

**Politechnika Wrocławska  
Instytut Górnictwa  
Zakład Przeróbki Kopalin i Odpadów**

# **Wykorzystanie efektów kinetycznych do wzbogacania surowców barytowo - fluorytowych**

Promotor:

dr hab. inż.

Jan Drzymała, prof. Pol. Wrocł.

Pracę wykonał:

mgr inż. Krzysztof Pradel

*Pracę tą poświęcam moim rodzicom,  
którzy mnie ukształtowali.  
Serdecznie dziękuję także Panu Profesorowi  
J. Drzymale za pokazanie mi piękna nauki*

# Spis treści

|                                                                                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Wprowadzenie</b>                                                                                                                                  | <b>8</b>  |
| <b>I. Część literaturowa</b>                                                                                                                         |           |
| <b>1. Ogólna charakterystyka złóż barytowo – fluorytowych i ich wzbogacanie</b>                                                                      | <b>10</b> |
| 1.1. Geneza, właściwości fizykochemiczne oraz przemysłowe zastosowanie barytu i fluorytu                                                             | 10        |
| 1.2. Złoże barytu i fluorytu "Stanisławów"                                                                                                           | 12        |
| 1.3. Złoże barytu w Boguszowie                                                                                                                       | 13        |
| 1.4. Wzbogacanie grawitacyjne surowców barytowo – fluorytowych                                                                                       | 14        |
| 1.5. Flotacyjne wzbogacanie surowców barytowo – fluorytowych                                                                                         | 16        |
| 1.5.1. Fizykochemiczne właściwości roztworów i emulsji oleinianowych                                                                                 | 17        |
| 1.5.2. Warunki efektywnego prowadzenia flotacji oleinianowej                                                                                         | 19        |
| 1.6. Badania poprawy selektywności kolektorów flotacyjnych                                                                                           | 25        |
| <b>2. Probabilistyczne modele flotacji</b>                                                                                                           | <b>31</b> |
| 2.1. Model Schulzego                                                                                                                                 | 31        |
| 2.2. Model Mao i Yoona                                                                                                                               | 36        |
| 2.3. Modela Varbanova, Forssberga i Hallina                                                                                                          | 38        |
| 2.4. Model Rubinsteina i Samygina                                                                                                                    | 41        |
| <b>II. Część badawcza</b>                                                                                                                            |           |
| <b>3. Wprowadzenie</b>                                                                                                                               | <b>44</b> |
| <b>4. Materiały stosowane do badań i ich charakterystyka</b>                                                                                         | <b>47</b> |
| <b>5. Metodyka badań</b>                                                                                                                             | <b>48</b> |
| <b>6. Efekty kinetyczne podczas flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych za pomocą nafty, kwasu oleinowego i mieszaniny tych kolektorów</b> | <b>49</b> |
| <b>7. Wpływ czasu agitowania nadawy z kolektorem flotacyjnym na przebieg flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych</b>                       | <b>55</b> |
| <b>8. Badanie obecności powłoki cytrynianu wapnia na fluorycie wchodzącym w skład wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych</b>                       | <b>60</b> |

|                                                                                                                      |               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>9. Flotacja modelowej mieszaniny zawierającej czyste minerały barytu i fluorytu</b>                               | <b>66</b>     |
| <b>10. Zastosowanie teorii Varbanova, Forssberga i Hallina do opisu wzbogacania surowców barytowo – fluorytowych</b> | <b>69</b>     |
| <b>11. Badanie stabilności wodnych zawiesin barytu i fluorytu w obecności kwasu oleinowego i nafty</b>               | <b>71</b>     |
| <br><b>III. Podsumowanie badań</b>                                                                                   | <br><b>76</b> |
| <b>IV. Wnioski końcowe</b>                                                                                           | <b>80</b>     |
| <b>V. Literatura</b>                                                                                                 | <b>81</b>     |



## Ważniejsze oznaczenia

- a - aktywność form oleinianowych,
- $C_b$  - stężenie pęcherzyków w pulpie (liczba pęcherzyków w  $1\text{ cm}^3$  pulpy),
- $d_b$  - średnica pęcherzyka,
- E - skuteczność przytwierdzenia ziarna mineralnego do pęcherzyka,
- $E_1$  - bariera energetyczna połączenia ziarno mineralne - pęcherzyk powietrza,
- $E_k$  - energia kinetyczna kolizji ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza,
- $F_{ca}$  - siły związania kapilarnego,
- $F_{cam}$  - maksymalna siła kapilarna,
- $F_{det}$  - suma wszystkich sił dążących do rozerwania agregatu,
- g - przyspieszenie ziemskie,
- k - stała prędkości flotacji,
- n - rząd reakcji chemicznej,
- $n_b$  - liczba pęcherzyków powietrza,
- $n_p$  - liczba ziaren,
- P - prawdopodobieństwo połączenia się ziarna mineralnego z pęcherzykiem,
- $P_a$  - prawdopodobieństwo adhezji,
- $P_{ac}$  - prawdopodobieństwa adhezji przez zderzenie,
- $P_{asl}$  - prawdopodobieństwa adhezji w wyniku poślizgu,
- $P_c$  - prawdopodobieństwo kolizji pomiędzy ziarnem mineralnym a pęcherzykiem,
- $P_d$  - prawdopodobieństwo rozerwania połączenia ziarno mineralne - pęcherzyk,
- $P_{stab}$  - prawdopodobieństwo utworzenia stabilnego agregatu ziarno mineralne pęcherzyk powietrza,
- $P_{tpc}$  - prawdopodobieństwo utworzenia kąta zwilżania po przerwaniu filmu wodnego,
- Re – liczba Reynoldsa,
- $r_1$  - promień flotowanej cząstki,
- $r_c$  - promienia kolizji,
- $r_b$  - promienia pęcherzyka,
- $r_p$  - promień ziarna mineralnego,
- S - pole przekroju poprzecznego maszyny flotacyjnej,

$S_b$  - powierzchnia pęcherzyków opuszczających celę flotacyjną w jednostce czasu na pole powierzchni przekroju celi,  
 $t$  - czas flotacji,  
 $t_c$  - czas kolizji,  
 $t_{con}$  - czas potrzebny do związania cząstki,  
 $t_i$  - czas indukcji,  
 $t_m$  - całkowity czas przebywania pęcherzyka w komorze maszyny flotacyjnej,  
 $t_{sl}$  - czas poślizgu,  
 $U$  - prędkość cząstek w stosunku do prędkości pęcherzyków w pulpie,  
 $V$  - objętość celi maszyny flotacyjnej,  
 $Q$  - prędkość przepływu powietrza w maszynie flotacyjnej,  
 $z$  - liczba zderzeń ziarno mineralnymi / pęcherzyk powietrza w jednostce czasu,  
 $\alpha$  - zawartość metalu w rudzie,  
 $\beta$  - zawartość metalu w koncentracie,  
 $\varepsilon$  - uzysk minerału,  
 $\gamma$  - wychód produktu,  
 $\eta$  - strata (uzysk) minerału w odpadach,  
 $\Delta\rho$  - efektywna gęstość cząstki w wodzie,  
 $\delta$  - wielkość obszaru kolizji pomiędzy cząstkami mineralnymi a pęcherzykiem,  
 $\varphi_{crit}$  - krytyczna wartość kąta zderzenia, po osiągnięciu której niemożliwa jest adhezja na skutek poślizgu,  
 $\mu$  - lepkość dynamiczna pulpy,  
 $\rho$  - gęstość pulpy flotacyjnej,  
 $\vartheta$  - prędkość unoszenia się pęcherzyków.

## Skróty i symbole

CMC - krytyczne stężenie micelizacji (critical micelle concentration),  
 HOI - symbol cząsteczki kwasu oleinowego,  
 NaOI - symbol cząsteczki oleinianu sodu,  
 iep – punkt zerowego ładunku,  
 ppt. - pod powierzchnią terenu.

## Wprowadzenie

Długoletnie wykorzystywanie surowców mineralnych dla potrzeb człowieka i skończone zasoby ziemi powodują, że w chwili obecnej zmniejsza się liczba złóż, które w stanie naturalnym mogłyby mieć zastosowanie przemysłowe. Dlatego coraz ważniejsze staje się racjonalne użytkowanie kopalin, a w szczególności wykorzystywanie wszystkich składników rudy. Oznacza to, że wydobyte kopaliny muszą być poddawane coraz bardziej wyrafinowanym procesom przeróbczym. Dotyczy to również surowców barytowo - fluorytowych. Wysokie wymagania jakościowe, stawiane przemysłowym koncentratom barytowym i fluorytowym, wymuszają osiągnięcie dużego stopnia uwolnienia składnika użytecznego i stąd surowiec dostarczany do zakładów przeróbczych musi być poddany operacjom mielenia i kruszenia. W wyniku tych operacji otrzymujemy nadawę barytowo - fluorytową o drobnym uziarnieniu, co powoduje, że najczęściej stosowanym sposobem jej wzbogacania jest flotacja (Sobieraj, 1985). Celem wzbogacania flotacyjnego surowców barytowo – fluorytowych jest otrzymywanie koncentratów barytowych i fluorytowych, które charakteryzowałyby się jak największą czystością. Uzyskuje się to przez zastosowanie selektywnych zbieraczy. W procesie rozdziału surowców barytowo - fluorytowych rolę taką pełnią związki chemiczne należące do grupy alkilosiarczanów, alkilosulfonianów oraz kwasy tłuszczowe i ich sole (Sobieraj, 1975; Fulton i Montgomery, 1994), przy czym najczęściej stosowanym kolektorem jest kwas oleinowy i jego mydła (Castro i Garzón, 1984). Aby flotacja oleinianowa barytu i fluorytu przebiegała poprawnie musi być spełnionych wiele warunków, z których najważniejszymi są właściwe stężenie kolektora flotacyjnego oraz odpowiednie pH flotacji i temperatura (Yechia, 1997, 1998; Mielczarski i inni, 1998; Laskowski i Nyamekye, 1994). Pomimo optymalizacji procesu flotacji praktyka pokazuje, że w przypadku surowców barytowo – fluorytowych zastosowanie samego zbieracza nie zawsze zapewnia wymaganą selektywność rozdziału, przez co otrzymywane koncentraty nie spełniają wymogów jakościowych ze względu na zbyt małą zawartość składnika użytecznego i obecność zanieczyszczeń. Problem ten próbuje się rozwiązywać przez zastosowanie bardziej selektywnych kolektorów (Bruque i inni, 1982; Schade i Schubert, 1991; Helbig i inni, 1998), odpowiednich depresorów (Abeidu, 1973; Sobieraj, 1985; Iskra i inni, 1973; Somasundaran i Modgil, 1988; Raatz, 1992; Liu i inni, 1994, Łuszczkiewicz, 1999) lub innych zabiegów, na przykład przez zastosowanie ultradźwięków

(Ślaczka, 1987). Odpowiednią selektywność wzbogacania próbowano uzyskać również przez modyfikację samej flotacji, co doprowadziło do zastosowania flotacji kolumnowej (Foot i inni, 1985) lub metod kombinowanych - flotacji sprzęgniętej z selektywną flokulacją (Carta i inni, 1975; Kintisheva - Dmitrova i Stoev, 1975), a także flotacji połączonej ze wzbogacaniem grawitacyjnym i separacją magnetyczną (Özbas i Hiçyilmaz, 1994).

Przedstawione metody w różnym stopniu poprawiają selektywność flotacji surowców barytowo – fluorytowych, jednak nie rozwiązuje to wszystkich problemów, a nawet powoduje powstanie nowych. Badania prowadzone nad bardziej selektywnymi zbieraczami pokazały, że kolektory te są skuteczne lecz mało uniwersalne, gdyż ich stosowanie dało pozytywne rezultaty tylko w specyficznych przypadkach, na przykład, gdy fluorytowi towarzyszy kalcyt (Schade i Schubert, 1991). Powoduje to, że proces wzbogacania musi być oddzielnie opracowany dla każdego rodzaju surowca barytowo - fluorytowego (Sobieraj, 1985). Podobne problemy napotyka się przy stosowaniu depresorów, których zastosowanie dodatkowo wiąże się ze wzrostem zużycia kolektora (Sobieraj, 1975), powodując zwykle zmniejszenie stopnia adsorpcji zbieracza na flotowanym mineralu (Iskra i inni, 1972). Ponadto, użycie depresora często powoduje zanieczyszczenie nim wody technologicznej zakładu przeróbczego (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989), co może uniemożliwiać bezpośrednio prowadzenie flotacji wielostopniowej. Na przykład, próby technologiczne przeprowadzone w Zakładzie Przeróbki Barytu w Boguszowie – Gorcach (Pradel, 1998), polegające na dwustopniowej selektywnej flotacji surowca barytowo - fluorytowego pokazały, że użycie kwasu cytrynowego jako depresora fluorytu w pierwszym stopniu flotacji, gdzie wzbogacany był baryt, skutkowało wzrostem chemicznego zanieczyszczenia tym depresorem wód obiegowych zakładu przeróbczego i odpadów poflotacyjnych. Powodowało to konieczność oczyszczenia wody technologicznej przed jej użyciem w drugim stopniu wzbogacania, gdzie flotowano fluoryt. Przedstawione problemy wskazują, że ciągle istnieje zapotrzebowanie na prace prowadzące do opracowania skutecznych metod poprawy selektywności wzbogacania surowców barytowo - fluorytowych, które byłyby pozbawione opisanych wad. Przykładem takich badań były podjęte, w roku 1997, w Zakładzie Przeróbki Barytu w Boguszowie – Gorcach prace mające na celu znalezienie nowego, skutecznego kolektora do flotacji barytu z odpadów barytowo – fluorytowych, które powstały w latach 1972 – 1995 w wyniku flotacji rudy barytowej wydobytej w Zakładach Górniczych w Boguszowie – Gorcach i Stanisławowie. Stosowany w latach 1972

– 1995 zbieracz z grupy alkilosiarczanów okazał się mało przydatny do wzbogacania tych odpadów, gdyż uzyskiwane za jego pomocą koncentraty barytowe charakteryzowały się za małą, w stosunku do zapotrzebowań odbiorców, zawartością  $\text{BaSO}_4$ . Niezadawalający był także uzysk barytu w koncentracie. Informacje zaczerpnięte z danych literaturowych na temat wzbogacania barytu i fluorytu pozwoliły na przeprowadzenie licznych badań wzbogacania tych odpadów barytowo – fluorytowych za pomocą różnych kolektorów flotacyjnych oraz ich mieszanin, gdyż wielokrotnie wykazano, że mają one synergiczny wpływ na selektywność flotacji (Leja, 1982). Najlepsze wyniki uzyskano stosując w charakterze kolektora mieszaninę HOI i oleju napędowego przy jednoczesnym depresowaniu obecnego we flotowanych odpadach fluorytu kwasem cytrynowym. Za pomocą tego zestawu odczynników otrzymano koncentraty barytowe o zawartości  $\text{BaSO}_4$  przekraczającej 94% z uzyskiem w granicach 70 – 80% oraz wtórne odpady barytowo – fluorytowe, które zawierały 3 ÷ 15% barytu i 10 ÷ 25% fluorytu. W roku 1997 przeprowadzono dalsze badania laboratoryjne mające na celu oddzielenie fluorytu zawartego we wtórnych odpadach barytowo – fluorytowych od obecnego tam barytu. Podczas analizy przebiegu tych prób okazało się, że istnieją różnice w prędkości wzbogacania barytu i fluorytu, które ujawniają się w miarę zachodzenia procesu flotacji. Efekt ten był widoczny podczas używania jako kolektora nafty lub mieszaniny tego kolektora z HOI. Pojawiła się zatem możliwość wykorzystania zaobserwowanego efektu kinetycznego do rozdziału fluorytu od barytu.

Badania opisujące możliwość rozdziału składników rud z wykorzystaniem różnej szybkości flotacji przedstawił także Girczys (1980). Opisał on wykorzystanie tego zjawiska do rozdziału markasytu ( $\text{FeS}_2$ ) i blendy cynkowej ( $\text{ZnS}$ ) podczas flotacji rudy cynkowej zawierającej  $\text{FeS}_2$ . Ponieważ do tej pory nie próbowano wykorzystać różnic w kinetyce flotacji barytu i fluorytu do rozdziału tych minerałów, celem tej pracy stało się dokładniejsze sprawdzenie tej możliwości oraz opisanie zachodzących przy tym zjawisk. W tym celu podjęto badania, które opisano w kolejnych rozdziałach. W części pierwszej dokonano przeglądu piśmiennictwa dotyczącego wzbogacania surowców barytowo - fluorytowych oraz najnowszych teorii opisujących kinetykę flotacji. W części drugiej, eksperymentalnej, przedstawiono badania własne, które obejmowały flotacje w skali laboratoryjnej oraz badania zmierzające do ustalenia przyczyn różnej prędkości flotacji barytu i fluorytu. Na końcu pracy przedstawiono wnioski wynikające z przeprowadzonych badań oraz dokonano podsumowania całości pracy.

# **I. Część literaturowa**

# 1. Ogólna charakterystyka złóż barytowo – fluorytowych i ich wzbogacanie

## 1.1. Geneza, właściwości fizykochemiczne oraz przemysłowe zastosowanie barytu i fluorytu

Baryt (szpat ciężki) i fluoryt znane były człowiekowi już w czasach starożytnych Greków i Rzymian, którzy wykorzystywali te minerały do ozdabiania naczyń domowych oraz jako tworzywo w rzeźbiarstwie. Z tamtych czasów wywodzą się też nazwy obu minerałów, które określają ich podstawowe własności. Nazwa baryt pochodzi od greckiego słowa *barys* - ciężki, natomiast fluoryt wywodzi się od łacińskiego słowa *fluere* - płynąć, gdyż już w starożytności minerał ten był używany jako topnik w metalurgii (Gormaz i Casanovas, 1992).

Pod względem chemicznym baryt jest solą barową kwasu siarkowego czyli siarczanem baru  $\text{BaSO}_4$ , natomiast fluoryt tworzy związek o nazwie fluorek wapnia  $\text{CaF}_2$  (Trzebiatowski, 1978). Minerały te mają podobną genezę. Występują najczęściej w złożach hydrotermalnych, które powstały w średnich i niskich temperaturach. Naturalne nagromadzenia barytu i fluorytu mają najczęściej postać polimetalicznych żył, w których minerały te współwystępują ze sobą, a także z kwarcem, galeną lub kalcytem (Jachowicz i inni, 1964). Największe na świecie złoża barytu występują w USA i Niemczech (Brobst, 1994), zaś fluorytu w Chinach, Hiszpanii, Maroku i USA (Fulton i Montgomery, 1994). W chwili obecnej największym w Polsce udokumentowanym nagromadzeniem tych minerałów jest złożo w Stanisławowie koło Jawora (województwo dolnośląskie). Oprócz tego fluoryt był wydobywany w okolicach Kletna koło Kłodzka (Dolny Śląsk). W mniejszych ilościach obecność fluorytu stwierdzono w okolicach Bystrzycy Kłodzkiej, Strzegomia, Jeleniej Góry oraz w żyłach hydrotermalnych (Boguszów, Jabłów) gdzie towarzyszy barytowi (Bolewski i Manecki, 1993). Właściwości fizykochemiczne fluorytu i barytu pokazano w tabeli 1.

Właściwości fizykochemiczne barytu sprawiają, że w przemyśle znajduje on zastosowanie w wiertnictwie, przy produkcji szkła, okładzin ciernych, farb i lakierów oraz w medycynie i budownictwie jako składnik betonów i tynków osłaniających przed promieniowaniem rentgenowskim (Bolewski i Manecki, 1993). Fluoryt stosowany jest jako podstawowy składnik do produkcji kwasu fluorowodorowego oraz do uszlachetniania cementów, w metalurgii i hutnictwie jako topnik oraz do produkcji wysokojakościowego

szkła, elektrod spawalniczych i proszków formierskich (Bolewski i Manecki, 1993). Skład przemysłowych koncentratów tych minerałów zależy jest od ich późniejszego zastosowania. Koncentraty barytowe dla potrzeb wiertnictwa powinny charakteryzować się zawartością siarczynu baru na poziomie 83 - 95% i posiadać gęstość objętościową większą od 4,2 g/cm<sup>3</sup>. Dla potrzeb przemysłu chemicznego i szklarskiego zawartość BaSO<sub>4</sub> w koncentratkach powinna być większa od 95%. Równie wysokie wymagania stawiane są koncentratom fluorytowym, które przy wykorzystywaniu do produkcji kwasu fluorowodorowego powinny zawierać powyżej 97% CaF<sub>2</sub>, a dla potrzeb przemysłu ceramicznego 85 - 97% fluorytu. Nieco niższe wymagania stawia się koncentratom produkowanym dla potrzeb metalurgii i hutnictwa, które powinny zawierać 60 - 85% CaF<sub>2</sub> i nie wykazywać obecności cynku i ołowiu. Roczna, światowa produkcja koncentratów barytowych kształtuje się na poziomie 7,2 mln Mg (Brobst, 1994), a fluorytowych 5 mln Mg (Fulton i Montgomery, 1994).

**Tabela 1.**

Właściwości fizykochemiczne barytu i fluorytu  
(Bolewski i Manecki, 1987; \* Drzymała, 1993; \*\*CRC Handbook, 1987;  
\*\*\*Svoboda, 1987; \*\*\*\* Barycka i Skudlarski, 1993)

| <b>Właściwości fizykochemiczne</b>                | <b>Baryt BaSO<sub>4</sub></b>                             | <b>Fluoryt CaF<sub>2</sub></b>                  |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1. Układ krystalograficzny                        | rombowy                                                   | regularny                                       |
| 2. Pokrój kryształów                              | plytkowy, słupowy                                         | sześcio, ośmio i dwunastościany                 |
| 3. Barwa                                          | biała, żółtawa, różowa lub inna zależna od zanieczyszczeń | allochromatyczny, może mieć dowolne zabarwienie |
| 4. Połysk                                         | szklisty                                                  | szklisty                                        |
| 5. Łupliwość                                      | trójkierunkowa o różnej doskonałości                      | doskonała względem ścian ośmiościanu            |
| 6. Twardość według skali Mosha                    | 3 - 3,5 (kruchy)                                          | 4 (kruchy)                                      |
| 7. Ciężar właściwy [g/cm <sup>3</sup> ]           | 4,3 - 4,6                                                 | 3,1 - 3,2                                       |
| 8. Rozpuszczalność w wodzie                       | 0,2 mg/100g H <sub>2</sub> O w temp 20°C,                 | 0,16 mg/100g H <sub>2</sub> O w temp 18°C,      |
| 9. Iloczyn rozpuszczalności**** (20°C)            | 9,8·10 <sup>-11</sup>                                     | 4,0·10 <sup>-11</sup>                           |
| 10. Temperatura topnienia [°C]                    | 1350                                                      | 1360                                            |
| 11. Kąt zwilżania [stopnie] *                     | 5 - 17                                                    | 10 - 30                                         |
| 12. Stała dielektryczna**                         | 11,4 (15°C)                                               | 7,36 (22°C)                                     |
| 13. Podatność magnetyczna*** [m <sup>3</sup> /kg] | - 3,8·10 <sup>-9</sup>                                    | -7,9·10 <sup>-9</sup>                           |



Wysokie wymagania stawiane przemysłowym koncentratom barytowym i fluorytowym, współwystępowanie z innymi minerałami oraz fakt, że surowce te od wielu dziesiątków lat wykorzystywane były dla potrzeb człowieka powodują, że w chwili obecnej niewiele jest już złóż, które w stanie pierwotnym, bez wzbogacania, mogłyby mieć zastosowanie przemysłowe. W Polsce do niedawna istniały dwa złoża, z których pozyskiwano baryt i fluoryt. Poniżej przedstawiono ich charakterystyki.

## ***1.2. Złoże barytu i fluorytu "Stanisławów"***

Złoże barytowo - fluorytowe w Stanisławowie koło Jawora znajduje się w północno - wschodniej części Gór Kaczawskich, w obrębie wypiętrzenia powstałego podczas orogenezy waryscyjsko - kaledońskiej, określanego jako jednostka tektoniczna Chełmca (Jerzmański, 1965). Ma ono formę żyłową, miejscami rozgałęzioną, o miąższości do 2 m. Oddzielone od siebie skałą płonną, rozgałęzione żyły (Główna, Barbara I i Barbara II) stromo zapadają w kierunku południowo - zachodnim. Skałami otaczającymi są zmetamorfizowane łupki zieleńcowe (Jerzmański i Kornaś, 1970). Głównymi minerałami budującymi złoża są baryt, fluoryt i kwarc. Oprócz nich występują również syderyt, tlenki i wodorotlenki żelaza, siarczki (sfaleryt, galena, pirit) oraz związki manganu (Paulo, 1972). Mineralizacji tej przypisuje się genezę hydrotermalną (Gruszczyk, 1970).

Baryt występujący w złożu "Stanisławów" wykazuje duże zróżnicowanie cech fizycznych, co wyraża się głównie w zmianach zabarwienia, różnym stopniu krystalizacji i intensywności spękań oraz w małym zróżnicowaniu pod względem składu mineralnego. Zmienne zabarwienie barytu spowodowane jest obecnością zanieczyszczeń, głównie tlenków i wodorotlenków żelaza, które nadają mu różowo - czerwony kolor o różnej intensywności.

Fluoryty stanisławowskie są przezroczyste i półprzezroczyste, o zmiennej barwie od szarej, poprzez żółtą i zieloną do niebieskiej, fioletowej, a nawet brązowej. Minerał ten jest jednym z najmniej trwałych składników złoża, gdyż podlega ługowaniu wodą. Prowadzi to do powstania złóż surowców barytowo - fluorytowych o dużej porowatości. Skład chemiczny fluorytu ze złoża "Stanisławów" jest bardzo stały, a drobne domieszki minerałów ziem rzadkich, w chwili obecnej, nie mają praktycznego znaczenia (Paulo, 1972).

Zawartość barytu i fluorytu w złożu zmienia się wraz głębokością. W strefie powierzchniowej do około 400 m pod powierzchnią terenu (ppt.) zawartość  $\text{BaSO}_4$  jest w przybliżeniu stała i wynosi około 87%, a fluorytu 10 - 12%. Od głębokości 400 m zawartość barytu stopniowo zmniejsza się i na głębokości 700 m dochodzi do około 10%. Odwrotną tendencję wykazuje fluoryt, którego ilość poniżej 400 m ppt. ulega zwiększeniu, osiągając na głębokości 550 m wartość około 75%. Poniżej tej głębokości zawartość  $\text{CaF}_2$  zmniejsza się i osiąga stały poziom 20 - 30% (Małecki, 1991).

Przemysłową eksploatację złoża w Stanisławowie rozpoczęto w roku 1975. Udostępniono je dwoma szybami, z których jeden, „Centralny”, o głębokości około 660 m, pełnił rolę wydobywczo - transportowego, a drugi wentylacyjnego. Od chwili powstania kopalni, do roku 1997, złoże eksploatowano na trzynastu poziomach wydobywczych. Wydobyty surowiec transportowano samochodami do Zakładu Przeróbki Barytu w Boguszowie – Górcach, gdzie wzbogacano go metodą grawitacyjną lub flotacyjną. W roku 1997, z powodu dużych kosztów wydobywania i transportu, zaprzestano eksploatacji złoża, a kopalnię postawiono w stan likwidacji.

### **1.3. Złoże barytu w Boguszowie**

Złoże barytu w Boguszowie położone jest po południowo - zachodniej stronie góry Chełmiec, w odległości 6 km na południowy zachód od Wałbrzycha. Ma ono formę żyły przecinającej ryolitowy lakkolit Chełmca. Głównym minerałem złożowym jest baryt. Współwystępuje z nim kwarc oraz w podrzędnej ilości takie minerały kruszczowe jak: srebro, galena i sfaleryt. W zmiennej ilości występuje także fluoryt oraz kalcyt (Gruszczyk i inni, 1970). Większość występującego w złożu Boguszków barytu charakteryzuje się rzadko spotykaną białością, ale występują także odmiany o barwie jasnoszarej i jasnożółtej. Fluoryt z tego złoża ma barwę szarą, seledynową lub fioletową i występuje w formie wstęgowych przerostów o grubości około 1 cm lub ma postać rozproszonych ziaren o wielkości do 5 cm. Kopalnia głębinowa, w której eksploatowano złoże barytu w Boguszowie, powstała w XIX wieku, choć srebro i galenę eksploatowano tam już od XV wieku. W chwili obecnej Zakład Górniczy w Boguszowie jest zlikwidowany z powodu zatopienia podczas powodzi w lipcu 1997 r, co zbiegło się z wyeksploatowaniem tego złoża. Do momentu likwidacji roboty górnicze prowadzono na długości około 1500 m i na głębokości dochodzącej do 280 m.

#### ***1.4. Wzbogacanie grawitacyjne surowców barytowo - fluorytowych***

Metody koncentracji grawitacyjnej są historycznie najstarszymi sposobami wzbogacania. Ich główną zaletą jest prostota przebiegu procesu. Ogólnie metody koncentracji grawitacyjnej dzielą się na wzbogacanie w cieczach ciężkich, wzbogacanie osadowe i w cienkiej strudze cieczy.

Wzbogacanie w cieczach ciężkich jest jedną z najdoskonalszych metod rozdziału i w chwili obecnej zdobywa coraz większe znaczenie w praktyce przemysłowej wypierając inne metody koncentracji grawitacyjnej (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). Zasada tej metody polega na wykorzystaniu do rozdziału surowców mineralnych różnic w gęstościach wzbogaczanych minerałów w cieczy (jednorodnej lub zawiesinowej) o odpowiednio dobranej gęstości i lepkości.

Wzbogacanie kopalin na stołach koncentracyjnych odbywa się w cienkiej, płynącej po nachylonej powierzchni stołu, strudze wody przy równoczesnym posuwisto - zwrotnym jej ruchu (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). Dokładność rozdziału ziaren o różnych gęstościach zależy tu przede wszystkim od struktury kinetycznej strumienia, która regulowana może być przez dobór odpowiedniego pokrycia stołu. W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymuje się koncentrat o regulowanym uziarnieniu i zawartości składnika użytecznego oraz produkt odpadowy. Oprócz stołu koncentracyjnego do wzbogacania w cienkiej strudze cieczy wykorzystać można także separatory strumieniowe lub strumieniowo – zwojowe.

Wzbogacanie osadowe w osadzarkach polega na rozdziale mieszaniny minerałów według ich prędkości opadania w strumieniu wody pulsującym w kierunku pionowym z ustaloną amplitudą i częstotliwością. W wyniku działania naprzemiennych ruchów wody, ziarna o większej gęstości, mające większą prędkość opadania, gromadzą się w niższych warstwach, a ziarna lżejsze tworzą warstwę górną. Odbioru tak rozdzielonego materiału dokonuje się przez próg o odpowiedniej konstrukcji otrzymując dwa produkty: koncentrat i odpad (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989).

W dostępnej autorowi literaturze dotyczącej metod przeróbki surowców barytowo - fluorytowych brak jest szczegółowych publikacji na temat wzbogacania grawitacyjnego tych minerałów. Niektórzy autorzy (Özbas i Hıçyılmaz, 1994) wspominają o fakcie wykorzystywania tej metody, ale nie podają dokładnego opisu przebiegu procesu. Stąd też

wynika konieczność oparcia się na doświadczeniu autora nabytym podczas pracy w latach 1996 – 1998 w jedynym w Polsce Zakładzie Przeróbki Barytu w Boguszowie – Górcach, gdzie jedną z metod przerobu surowca barytowo - fluorytowego było wzbogacanie grawitacyjne. Projekt technologiczny Zakładu Przeróbki Barytu w Boguszowie - Górcach przewidywał do roku 1980 wzbogacanie surowca barytowo - fluorytowego w osadzarkach membranowych. Do rozdziału za pomocą tej metody kierowano klasy ziarnowe 1-5 mm i 5-8 mm, które stanowiły około 25% całkowitej ilości wstępnie rozkruszonej i sklasyfikowanej nadawy. W wyniku procesu wzbogacania otrzymywano koncentrat barytowy zawierający 70 - 80%  $\text{BaSO}_4$  z uzyskiem nie przekraczającym 20% oraz produkt zubożony, który kierowano do dalszej przeróbki. Rozdziału dokonywano za pomocą osadzarek dwukomorowych czteropredziałowych z pościelą żelazną, którą stanowiły cylpebsy. Pulsację wody wywoływały drgające membrany napędzane układem mimośrodowym (Ślusarek i Wieniewski, 1992). Niska jakość otrzymywanych w ten sposób koncentratów oraz mała wartość uzysku składnika użytecznego spowodowały, że pod koniec roku 1980 rozpoczęto próby wzbogacania grawitacyjnego surowca barytowo - fluorytowego przy użyciu stołów koncentracyjnych. Pozytywne rezultaty tych badań doprowadziły do tego, że pod koniec lat osiemdziesiątych zrezygnowano ze wzbogacania osadowego. Od tej chwili niewielkie zapotrzebowanie na grawitacyjne koncentraty barytowe, stosowane głównie w budownictwie do produkcji tak zwanych "betonów ciężkich", realizowano wykorzystując dwupokładowy stół koncentracyjny typu "GIG". W Zakładzie Przeróbczym w Boguszowie – Górcach, wykorzystując zapasy surowca barytowo – fluorytowego wydobytego w Zakładach Górniczych w Boguszowie i Stanisławowie, otrzymywano w ten sposób koncentrat barytowy zawierający 85 - 94%  $\text{BaSO}_4$  o uziarnieniu 0-2 mm z wydajnością około 1 Mg/h. Odpad kierowany był do węzła mielenia i dalej do wzbogacania flotacyjnego.

Jak widać z powyższego opisu koncentraty barytowe otrzymywane na drodze wzbogacania grawitacyjnego charakteryzowały się stosunkowo niską zawartością składnika użytecznego. Ich jakość i ilość była dodatkowo bardzo uzależniona od dostarczanej do przerobu nadawy. Mały był także uzysk, a wytworzony odpad musiał być dalej przerabiany. Wszystko to powodowało, że najbardziej rozpowszechnionym sposobem wzbogacania surowców barytowo – fluorytowych była i jest metoda flotacyjna, która zostanie omówiona w następnych rozdziałach.

### ***1.5. Flotacyjne wzbogacanie surowców barytowo - fluorytowych***

Flotacja jest procesem polegającym na rozdziale ziaren różnych substancji wykazujących różnice w hydrofobowości. Metodę flotacji stosuje się głównie do wzbogacania rud metali i surowców mineralnych. Proces wzbogacania flotacyjnego przebiega w tak zwanych mętach flotacyjnych, będących zawiesiną ciał stałych w wodzie, do których doprowadza się powietrze. Istota flotacji polega na wykorzystaniu różnic w zwilżalności (hydrofobowości) poszczególnych minerałów, z których bardziej hydrofobowe zostają wyniesione przez pęcherzyki powietrza do warstwy piany. Przytwierdzenie się do minerału pęcherzyka powietrza powoduje, że staje się on lżejszy od wody. W tym samym czasie ziarna hydrofilowe (zwilżane przez wodę), do których nie przytwierdzają się pęcherzyki powietrza, toną. W ten sposób dzięki flotacji mieszanina minerałów jest dzielona na dwa produkty: wzbogacony w składnik użyteczny koncentrat oraz odpady, które zawierają minerały płonne. Aby proces flotacji mógł zajść, spełnione muszą być pewne warunki. Pierwszym z nich jest takie uwolnienie ziaren by, w idealnym przypadku, zostały one rozdzielone tylko na składniki użyteczne i bezwartościowe, bez zrostów ziaren użytecznych z płonnymi. Następny warunek to spotkanie się ziarna minerału z pęcherzykiem powietrza, pomiędzy którymi powinno nastąpić zderzenie. Potem w bardzo krótkim czasie musi dojść do połączenia ziarna z pęcherzykiem. Powinno to doprowadzić do pełnego kontaktu ziarna z pęcherzykiem i wytworzenia odpowiedniego kąta zwilżania (Laskowski, 1969; Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989). Większość minerałów występujących w przyrodzie jest hydrofilowa lub bardzo słabo hydrofobowa, co nie zapewnia ich odpowiedniej flotowalności. Podobna sytuacja dotyczy także barytu i fluorytu. Minerały te charakteryzują się niewielką naturalną hydrofobowością, która mierzona kątem zwilżania w przypadku barytu wynosi około  $5 \div 17^\circ$ , a dla fluorytu  $10 \div 30^\circ$  (Drzymała, 1993). Nie zapewnia ona jednak, jak wspomniano wyżej, dobrej flotacji tych minerałów. W celu zwiększenia hydrofobowości minerałów stosuje się substancje zwane zbieraczami lub kolektorami flotacyjnymi. W przypadku flotacji surowców barytowo - fluorytowych jako zbieracze barytu i fluorytu najczęściej stosuje się alkilosiarczany, alkilosulfoniany oraz kwasy tłuszczowe i ich mydła (Sobieraj, 1975; Sobieraj, 1985). We flotacji fluorytu najlepsze wyniki otrzymuje się stosując kwas oleinowy i jego sole (Castro i Garzón, 1984). Flotację taką nazywa się oleinianową. Ze względu na szerokie zastosowanie kwasu

oleinowego i jego mydeł do flotacji minerałów typu trudno rozpuszczalnych soli oraz wykorzystanie tego zbieracza w badaniach opisanych w tej pracy, w rozdziale 1.5.1 omówiono właściwości roztworów i emulsji oleinianowych.

**1.5.1. Fizykochemiczne właściwości roztworów i emulsji oleinianowych**

Kwas oleinowy (HOL),  $C_{17}H_{33}COOH$  lub bardziej dokładnie  $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$ , jest cis izomerem kwasu 8 heptadeceno 1 - karboksylowego. Występuje on bardzo często w naturze, gdyż jest podstawowym składnikiem wielu tłuszczów i olejów. Właściwości fizykochemiczne kwasu oleinowego przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.**  
Właściwości fizykochemiczne kwasu oleinowego (Drzymała, 1990)

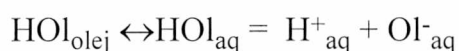
| Właściwość                                    | Wartość liczbowa                                                                                      |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Masa cząsteczkowa                          | 282,47 g/mol                                                                                          |
| 2. Temperatura topnienia                      | 16,2 °C                                                                                               |
| 3. Temperatura wrzenia                        | 215 - 216 °C (666,6 Pa)<br>225 - 226 °C (1333 Pa)<br>234 - 235 °C (2000 Pa)                           |
| 4. Gęstość                                    | 0,898 Mg/m <sup>3</sup> (15 °C)<br>0,887 Mg/m <sup>3</sup> (30 °C)<br>0,875 Mg/m <sup>3</sup> (50 °C) |
| 5. Lepkość                                    | 38,80 cP (20 °C)<br>23,01 cP (30 °C)<br>14,08 cP (45 °C)<br>9,41 cP (60 °C)<br>4,85 cP (80 °C)        |
| 6. Napięcie powierzchniowe                    | 32,50 mN/m (20 °C)<br>27,94 mN/m (90 °C)                                                              |
| 7. Efektywna długość łańcucha węglowodorowego | C <sub>14</sub> - C <sub>15</sub> (oszacowana na podstawie rozpuszczalności)                          |
| 8. Punkt izoelektryczny                       | pH = 2                                                                                                |
| 9. Krytyczne stężenie micelizacji CMC (26°C)  | 2·10 <sup>-3</sup> M                                                                                  |
| 10. pre - CMC (26°C)                          | 2·10 <sup>-4</sup> M                                                                                  |

Kwas oleinowy, podobnie jak inne nienasycone kwasy tłuszczowe, ulega pod wpływem pary wodnej, promieniowania UV i zawartego w powietrzu tlenu oraz dwutlenku węgla rozpadowi z utworzeniem 8-, 9-, 10- i 11- monohydroksynadtlenków, ich dimerów i polimerów (pierwotne produkty utleniania), epoksyhydronadtlenków, ketohydronadtlenków



i dihydronadtlenków (wtórne produkty utleniania) oraz produktów rozpuszczalnych (alkohole, ketony, aldehydy) i kwasów tłuszczowych o krótszej długości łańcucha niż HOL (Mularczyk i Drzymała, 1996). Sól sodowa kwasu oleinowego, oleinian sodu, oprócz wspomnianych reakcji, ulega także rozpadowi na HOL i  $\text{NaHCO}_3$  (Mularczyk i Drzymała, 1996).

Mieszanie lub wytrząsanie kwasu oleinowego z wodą prowadzi do tworzenia się emulsji typu olej w wodzie, w której rozmiar kropeł zależy od sposobu i intensywności mieszania, a także od pH roztworu i stężenia jonów sodowych. Podwyższenie stężenia jonów  $\text{Na}^+$  powoduje obniżenie pH, przy którym następuje przejście emulsji olejowej w emulsję tak zwanego kwaśnego mydła  $\text{NaHCO}_3$  (Drzymała, 1989). Emulgowanie kwasu oleinowego jest tym trudniejsze, im niższe jest pH. Stwierdzono (Drzymała, 1990), że powyżej  $\text{pH} = 4,5$  emulsje kwasu oleinowego są względnie stabilne i ulegają dość powolnej koalescencji, co zapewnia wysoki ładunek zgromadzony na granicy faz HOL -  $\text{H}_2\text{O}$ . Jeżeli w roztworze wodnym obecne są jony  $\text{Na}^+$ , to faza olejowa emulsji HOL w wodzie zawiera, oprócz kwasu oleinowego, również pewną ilość NaOl, którego ilość jest tym większa im wyższe jest pH roztworu i stężenie jonów  $\text{Na}^+$ . W wyniku kontaktu kwasu oleinowego z fazą wodną część kwasu przechodzi do roztworu według reakcji:



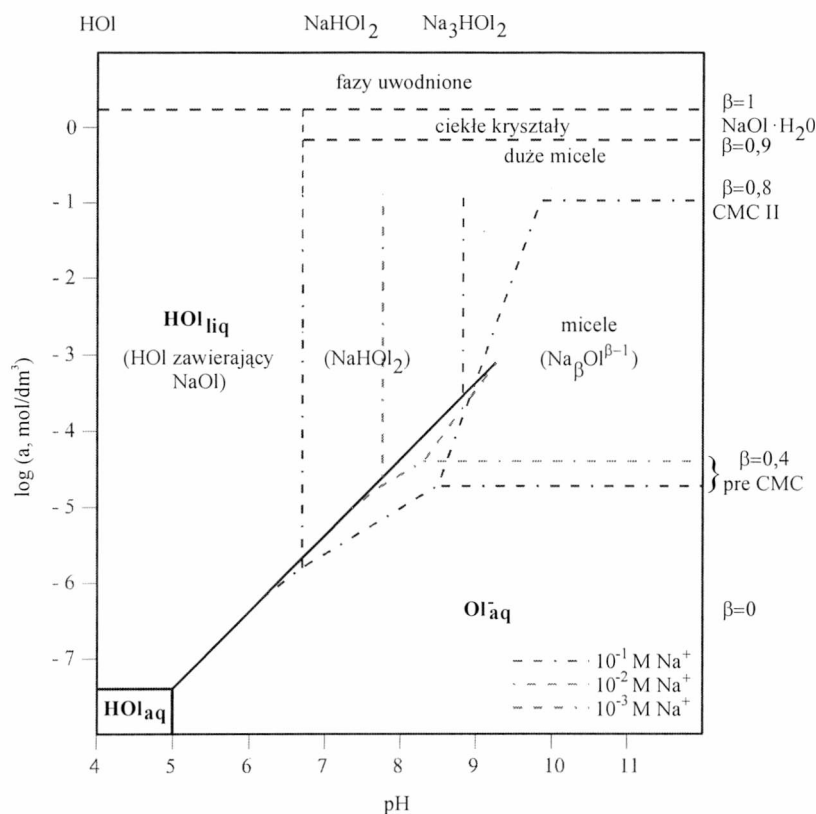
Jak widać z tego równania w fazie wodnej obok cząsteczek kwasu oleinowego  $\text{HOL}_{\text{aq}}$  występują jony  $\text{Ol}^-_{\text{aq}}$ .

W wyniku rozpuszczania się stałego NaOl w ciekłym kwasie oleinowym tworzy się kwaśne mydło o składzie  $\text{NaHOL}_2$  (Drzymała, 1990), co ma miejsce gdy ułamek molowy HOL w fazie olejowej zawierającej również NaOl spadnie poniżej wartości 0,8. Z kolei, jeżeli całkowite stężenie oleinianu w roztworze wodnym jest wyższe od około  $10^{-3}$  M, to rozpuszczanie się kwaśnego mydła  $\text{NaHOL}_2$  w środowisku alkalicznym nie prowadzi do powstania roztworów oleinianowych, lecz do tworzenia się roztworów micelarnych (Drzymała, 1990).

Obraz pH i stężeń dominujących form domenowych dla układu HOL -  $\text{H}_2\text{O}$  - NaCl przedstawiono na rysunku 1.

## Rysunek 1

Diagram domenowy dla układu HOI - H<sub>2</sub>O - NaCl w zależności od pH  
w temperaturze 25 °C (Drzymała, 1990)



Oznaczenia:

a - aktywność form oleinianowych, mol/dm<sup>3</sup>

β - stopień wiązania jonów sodowych do jonu oleinianowego w strukturach zasocjowanych (liczba jonów sodowych wypadająca na jeden jon oleinianowy w asocjacji)

### 1.5.2. Warunki efektywnego prowadzenia flotacji oleinianowej

Analiza danych literaturowych zebranych przez Wójtowicza w latach 1969 ÷ 1973 wskazuje, że za pomocą kwasów tłuszczowych i ich mydeł można flotować różne minerały, jak tlenki (tlenki żelaza, beryl, ilmenit, kasyteryt), trudno rozpuszczalne sole metali ziem alkalicznych (fluoryt, baryt, kalcyt, magnezyt, fosforyt, szelit), krzemiany (granaty, cyrkon), a nawet, po aktywacji jonami metali wielowartościowych, krzemionkę. Wzbogacanie surowców barytowo - fluorytowych przy użyciu w charakterze kolektora kwasów tłuszczowych opisuje Sobieraj (1985). Uzyskane przez tego autora wyniki flotacji barytu i fluorytu dokładniej przedstawiono w tabeli 3.



Tabela 3

Wpływ różnych kolektorów i depresorów na flotację barytu i fluorytu  
(zebrano na podstawie badań Sobieraja, 1985)

| Odczynnik                              | Flotacja                                         |                                                                                 |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
|                                        | barytu                                           | fluorytu                                                                        |
| <b>Kolektory:</b>                      | <b>Alkilosiarczany</b>                           |                                                                                 |
| Pretopon                               | flotuje dobrze przy pH 8-12                      | obniżenie wyniesienia przy pH 8                                                 |
| Siarczanol N-2                         | dobra flotacja w zakresie<br>pH 4 - 12           | flotacja w zakresie pH 6-10                                                     |
| Dodecylosiarczan sodowy<br>(SLS)       | flotuje dobrze w zakresie<br>pH 4-12             | szybki zanik flotacji przy pH>7                                                 |
|                                        | <b>Alkilosulfoniany</b>                          |                                                                                 |
| Sulfobursztynian olejowy               | flotuje dobrze w zakresie<br>pH 5-12             | stopniowy zanik flotacji przy<br>pH<8                                           |
| Streminal ML                           | flotuje dobrze w zakresie<br>pH 5-12             | flotuje dobrze w zakresie<br>pH 5-12                                            |
| Kerylobenzenosulfonian<br>sodowy (KBS) | flotuje dobrze w zakresie<br>pH 4-12             | szybki zanik flotacji przy pH>7                                                 |
|                                        | <b>Kwasy tłuszczowe</b>                          |                                                                                 |
| Oleinian sodowy                        | flotuje w zakresie<br>pH 6,5 - 8,5               | flotuje w zakresie pH 4-10                                                      |
|                                        | <b>Inne kolektory</b>                            |                                                                                 |
| Kamisol OC<br>(zbieracz kationowy)     | flotuje przy pH 3-12                             | flotuje przy pH 3-12                                                            |
| Rokanol T-16<br>(zbieracz niejonowy)   | słaba zdolność zbierająca                        | słaba zdolność zbierająca                                                       |
| <b>Depresory:</b>                      | <b>Taniny</b>                                    |                                                                                 |
| Quebracho S<br>(+ zbieracz SLS)        | całkowity zanik flotacji w<br>środku alkalicznym | całkowity zanik flotacji w<br>środku alkalicznym                                |
| Quebracho S<br>(+ Pretopon G)          | zanik flotacji przy pH>6                         | zanik flotacji przy pH>6                                                        |
| Tanina (+ SLS)                         | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym       | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym                                      |
| Kwas gallusowy (+ SLS)                 | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym       | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym                                      |
| Garbnik D (+ SLS)                      | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym       | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym                                      |
| Garbnik M (+ SLS)                      | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym       | zanik flotacji w środowisku<br>alkalicznym                                      |
|                                        | <b>Inne depresory</b>                            |                                                                                 |
| Dekstryna<br>(+ oleinian sodowy)       | całkowity zanik flotacji w<br>środku alkalicznym | flotuje w zakresie pH 6-9                                                       |
| Glikocel<br>(+ oleinian sodowy)        | pełne depresowanie flotacji<br>przy pH 5 -11     | brak flotacji w środowisku<br>kwaśnym; słaba flotacja w<br>środowisku zasadowym |

Sobieraj (1975) opisuje też flotację fluorytu z wykorzystaniem surowca barytowo - fluorytowego ze Stanisławowa przy użyciu HOI jako zbieracza oraz glikocelu jako depresora barytu. Podczas przeprowadzonych prób uzyskał on koncentraty fluorytowe o zawartości około 93%  $\text{CaF}_2$  z uzyskiem 97 - 94% przy nadawie zawierającej 39,5%  $\text{CaF}_2$ . W miejscu tym warto także wspomnieć, że Sobieraj był także współautorem technologii stosowanej do przerobu surowca barytowo – fluorytowego Zakładzie Przeróbki Barytu w Złotym Stoku oraz w Boguszwie – Górcach. Opierała się ona na wykorzystaniu odczynnika z grupy siarczanów o nazwie Siarczanol N-2 jako kolektora podczas flotacji barytu oraz kwasu cytrynowego jako depresora fluorytu. Otrzymywanie optymalnych wyników wzbogacania przy wykorzystywaniu tej technologii wymagało bardzo ostrego przestrzegania reżimu technologicznego, co było bardzo trudne ze względu na zmienność surowca dostarczanego do Zakładu Przeróbczego oraz różną jakość odczynników flotacyjnych, głównie kolektora. Skutkiem tego było otrzymywanie koncentratów barytowych o niskiej jakości oraz odpadów zawierających nawet więcej niż 30%  $\text{BaSO}_4$ . Stan taki spowodował, że w połowie lat osiemdziesiątych kolektor z grupy alkilosiarczanów zastąpiono kwasem oleinowym, co w znaczny sposób poprawiło efektywność wzbogacania barytu. Lenzo i Sarquis (1995) opisują flotację barytu z odpadów powstałych po wzbogacaniu grawitacyjnym, podczas której także wykorzystują HOI w ilości  $300 \div 400 \text{ g/Mg}$  jako kolektor flotacyjny. Stosując ten odczynnik uzyskali oni koncentraty barytowe o zawartości  $91 \div 93 \%$  z uzyskiem  $60 \div 80 \%$ .

Jak wspomniano już w rozdziale 1.4 w podobny sposób wzbogacano odpady po wzbogacaniu grawitacyjnym w Zakładzie Przeróbki Barytu w Boguszwie – Górcach. Odpady te po domieleniu do uziarnienia poniżej 0,016 mm poddawane były wzbogacaniu flotacyjnemu z użyciem w charakterze kolektora kwasu oleinowego. Rezultaty flotacji były zbliżone do opisanych przez Lenzo i Sarquisa (1995). Jak widać z powyższego, kwasy tłuszczowe i ich mydła są chętnie stosowanym kolektorem do wzbogacania minerałów barytu i fluorytu. Jednak aby flotacja tych przebiegała w sposób najbardziej optymalny, konieczne jest spełnienie kilku podstawowych warunków. Głównymi parametrami mającymi wpływ na prawidłowy przebieg procesu flotacyjnego są:

- właściwy czas agitowania odczynników flotacyjnych z nadawą,
- odpowiednie stężenie kolektora flotacyjnego,
- właściwe pH i temperatura zawiesiny flotacyjnej.

Dokonując przeglądu literatury dotyczącej wzbogacania surowców barytowo – fluorytowych stwierdzono, że wielu autorów prowadziło badania mające na celu określenie wpływu opisanych parametrów flotacji na jej przebieg.

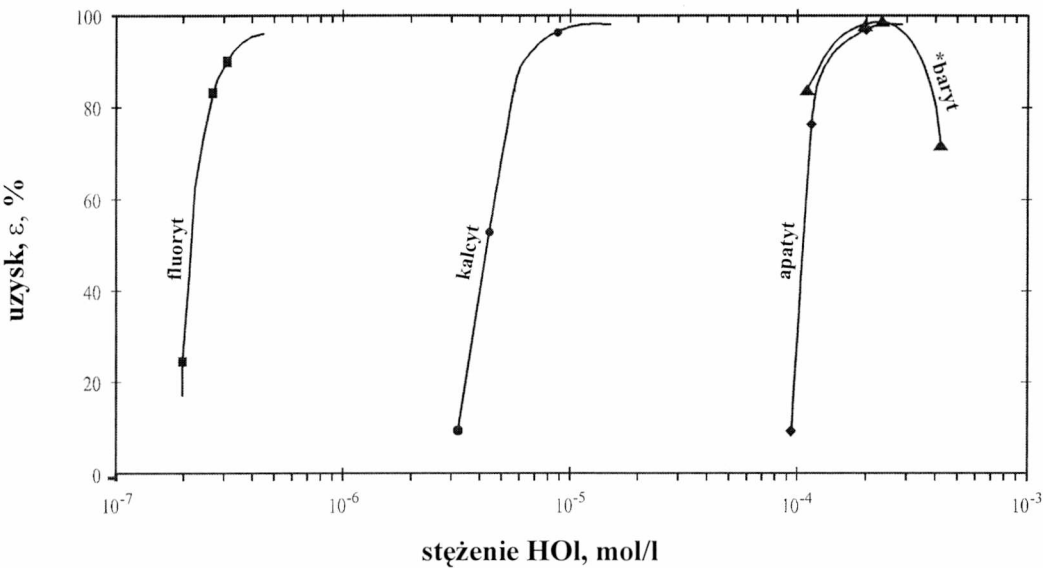
W roku 1994 Laskowski i Nyamekye potwierdzili znany z wcześniejszych doniesień fakt, że na przebieg flotacji oleinianowej fluorytu duży wpływ ma już początkowy etap jakim jest kondycjonowanie nadawy z kolektorem. Wyniki flotacji są także silnie zależne od pH mętów flotacyjnych oraz stężenia kolektora. Przy niskim stężeniu kolektora flotacyjnego wynoszącym  $10^{-5}$  M NaOl i przy krótkim czasie kondycjonowania nadawy ze zbieraczem flotacja przebiega dużo lepiej w środowisku zasadowym. W zakresie kwaśnym pH uzysk flotacji fluorytu rośnie wraz ze wzrostem czasu kondycjonowania, gdyż flotacja przebiega źle przy czasie mieszania krótszym niż 20 minut. Wydłużenie kondycjonowania powoduje znaczny wzrost uzysku fluorytu w poszczególnych produktach flotacji. Po osiągnięciu pH około 9,5 układ flotacyjny łatwo osiąga stan równowagi i uzyski flotacji fluorytu otrzymane po 5 i 60 minutach kondycjonowania nadawy z kolektorem nie różnią się. Takie zachowanie kolektora wynika ze specyficznych właściwości roztworów oleinianowych w środowisku kwaśnym, gdzie tworzy się nierozpuszczalna emulsja typu olej w wodzie (Drzymała, 1990). Stąd, w celu zmniejszenia średnicy kropeł emulsji, czyli zwiększenia ich liczby, a co za tym idzie zwiększenia prawdopodobieństwa zderzenia kropli kolektora z ziarnem minerału, wymagany jest dłuższy czas kondycjonowania. Laskowski i Nyamekye (1994) wskazują, że podczas flotacji w środowisku kwaśnym należy stosować kwasy tłuszczowe o krótszych łańcuchach, które są lepiej rozpuszczalne w wodzie. Z literatury wynika także, że stężenie, przy którym rozpoczyna się flotacja z użyciem kwasu oleinowego jako kolektora jest różne dla różnych minerałów, co omówiono w pracach Finkelsteina (1989), Polkina i Najfonowa (1964) oraz Eigelesa (1952) i przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Inne źródła (Personage, 1982) podają nieco odmienny przebieg zależności uzysku flotacji od stężenia HOl, jednak różnice te są niewielkie.

Z rysunku 2 widać, że fluoryt flotuje przy znacznie mniejszej ilości HOl, niż baryt. Jak widać z rysunku 3 maksimum uzysku wszystkich pokazanych minerałów występuje w przedziale  $\text{pH} = 6,5 \div 8,5$ , a więc w obszarze od słabo kwaśnego, poprzez obojętny, do słabo zasadowego. Zauważyć jednak trzeba, że uzysk maksymalny jest różny dla różnych minerałów. Dla większości minerałów jest on wysoki i na przykład dla rutylu wynosi około 100%, barytu i fluorytu około 90%, dla albitu tylko 20%, a kwarc nie flotuje z HOl wcale.

Z tego względu selektywne rozdzielanie większości minerałów, których najlepsze warunki flotacji występują w podobnym zakresie pH, jest bez użycia modyfikatorów bardzo trudne, a często niemożliwe.

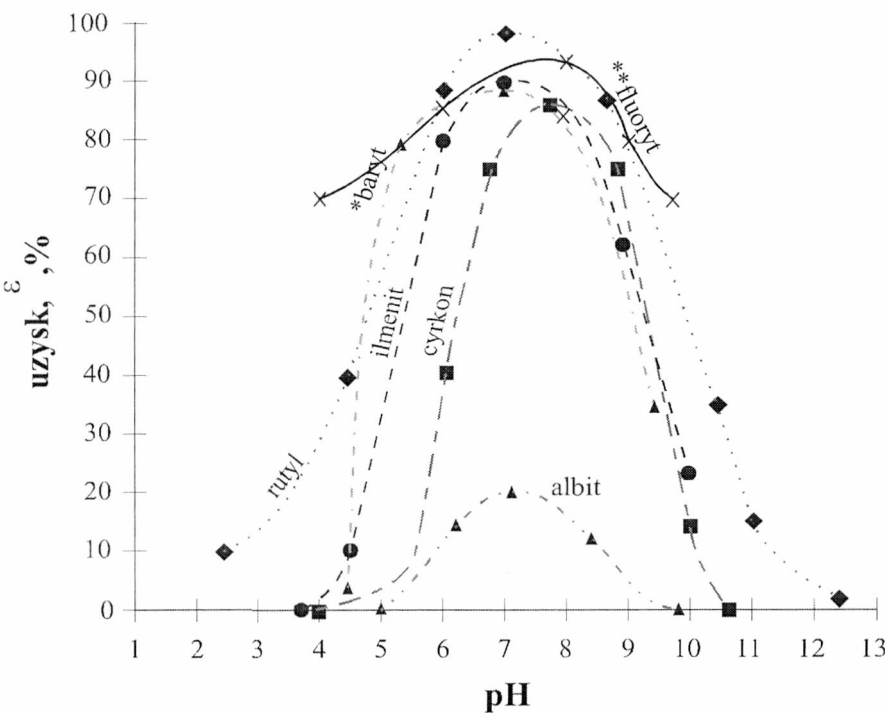
**Rysunek 2**

Zależność uzysku różnych minerałów od stężenia HOI użytego jako kolektora (Finkelstein, 1989; \* Ofor i Nwoko, 1997), pH naturalne



**Rysunek 3**

Zależność uzysku różnych minerałów od pH pulpy flotacyjnej przy użyciu HOI jako kolektora (Polkin, Najfonow, 1964; \*Eigeles, 1952; \*\* Yehia 1997).  
Stężenie kolektora 1000 g/Mg



Z rysunku 3 widać również, że pH, w którym prowadzona jest flotacja wywiera bardzo duży wpływ na jej przebieg. Problemem tym zajmowało się wielu badaczy.

Flotowalnością fluorytu w różnych zakresach pH przy zastosowaniu w charakterze zbieraczy nienasyconych kwasów tłuszczowych zajmował się także Yehia (1997). Autor ten, podobnie jak poprzednio cytowani badacze, wyróżnił dwa obszary, w których zanika flotacja fluorytu, to jest kwaśny i zasadowy. W obszarach tych, w zależności od stężenia, kwas oleinowy może przybierać różne formy (Drzymała, 1990), co przedstawiono już na diagramie domenowym dla układu HOI - H<sub>2</sub>O - NaCl (rysunek 1). Yehia (1997), a także Pugh i Stenius (1985), Pugh (1986) oraz Mielczarski i inni (1998), stwierdzili ponadto, że przy zbyt niskim pH flotacji, HOI występuje w postaci kropel, co prowadzi do znacznego wzrostu zużycia kolektora. W obszarze zasadowym pH zachodzi współzawodnictwo pomiędzy jonami OH<sup>-</sup> i RCOO<sup>-</sup> o jony powierzchniowe Ca<sup>+2</sup> fluorytu. Oprócz tego wysoka wartość pH sprzyja tworzeniu się miceli, których budowa sprawia, że są one hydrofilowe. Rezultatem zwiększenia pH może być brak flotacji. Optymalne pH flotacji fluorytu jest zależne od stosowanego kolektora i wynosi pH 8 dla kwasu oleinowego oraz pH 6 dla kwasu linolowego i linolenowego. Yehia stwierdza ponadto, że im większa jest liczba wiązań podwójnych tworzących cząstkę kolektora, tym niższa jest wartość pH, przy którym flotacja jest jeszcze możliwa.

Przedmiotem badań Yehii (1998) był także wpływ temperatury i stężenia różnych nienasyconych kwasów tłuszczowych na wielkość ich adsorpcji na fluorycie podczas flotacji tego minerału. Wyróżnił on trzy obszary stężeń kolektora, o różnym wpływie temperatury na wielkość adsorpcji:

**obszar I:** o niskim stężeniu równowagowym kolektora; w obszarze tym intensywność adsorpcji zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury flotacji i liczbą wiązań podwójnych badanych kwasów tłuszczowych,

**obszar II:** o wysokim stężeniu kolektora; po osiągnięciu CMC intensywność adsorpcji gwałtownie zwiększa się; wzrost liczby wiązań podwójnych powoduje obniżenie temperatury maksimum adsorpcji,

**obszar III:** poza CMC intensywność adsorpcji zmniejsza się; wartość stężenia od którego zmniejsza się intensywność adsorpcji kolektora (CMC) obniża się ze wzrostem temperatury.

Z przedstawionych prac wynika, że kwas oleinowy jest chętnie stosowany jako kolektor do flotacji barytu i fluorytu. Aby wzbogacanie z użyciem tego zbieracza było skuteczne i efektywne konieczne jest dobranie odpowiednich warunków prowadzenia flotacji, z których najważniejsze są czas agitowania nadawy z kolektorem i jego stężenie oraz pH i temperatura flotacji oraz dobór odpowiedniego depresora. Zachowanie odpowiednich parametrów procesu nie jest jednak gwarantem selektywności rozdziału. W przypadku wzbogacania z użyciem kwasu oleinowego minerałów charakteryzujących się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi otrzymujemy koncentraty kolektywne. Zbyt mała selektywność flotacji oleinianowej surowców, które zawierają jednocześnie baryt i fluoryt stała się jej podstawowym problemem. Dla jego rozwiązania zaczęto prowadzić badania mające na celu usunięcie tej wady. Podstawowymi kierunkami tych prac było znalezienie nowych, bardziej selektywnych kolektorów, depresorów, a także opracowanie nowych metod wzbogacania. Z przedstawionych prac najbardziej cenne wydają się być badania poświęcone zwiększeniu selektywności zbieraczy flotacyjnych. Próbuje one zlikwidować wady stosowanych kolektorów flotacyjnych, bez wprowadzania nowych odczynników, na przykład depresorów, co dodatkowo komplikuje fizykochemiczne warunki przebiegu procesu wzbogacania i jego opis. Jest to podstawowy powód zainteresowania autora badaniami na temat poprawy selektywności kolektorów, co szerzej omówiono w następnym rozdziale.

### ***1.6. Badania poprawy selektywności kolektorów flotacyjnych***

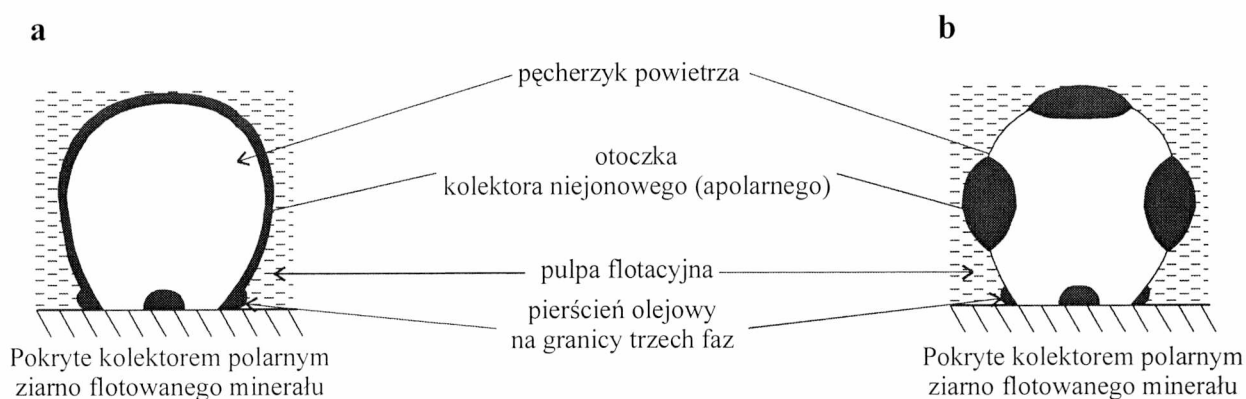
Jedną z dróg jaką obrali badacze w celu poprawienia selektywności wzbogacania surowców barytowo - fluorytowych było poszukiwanie nowych zbieraczy flotacyjnych. Początkowo próbowano usprawnić działanie dotychczas stosowanych kolektorów przez dodawanie do nich związków niepolarnych, najczęściej produktów destylacji ropy naftowej. Związki niepolarne, ze względu na brak grup jonogennych, charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie (Laskowski, 1969). Właściwość ta sprawia, że kolektory apolarne tworzą w roztworach wodnych emulsje i słabo ulegają adhezji do powierzchni hydrofilnych ziaren mineralnych (Drzymała i inni 1988). Gdy ziarna minerałów wykazują naturalną hydrofobowość lub hydrofobowość spowodowaną na przykład adsorpcją na ich powierzchni kolektorów polarnych, możliwe jest silne przytwierdzenie się do nich zbieraczy

apolarnych, co z kolei znacznie ułatwia łączenie się tych ziaren z pęcherzykami powietrza (Laskowski, 1969; Eigeles, 1952). Efektem działania odczynnika apolarnego jest powstanie pierścienia olejowego na granicy styku hydrofobowego ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza (rysunek 4). Olej występuje także wokół pęcherzyka powietrza, gdzie przybiera postać błonki (rysunek 4a) lub kropel (rysunek 4b), co zależy od zdolności oleju do rozplywania się.

Możliwe jest także zastosowanie związków apolarnych jako kolektorów do flotacji minerałów tlenkowych i siarczkowych po uprzedniej hydrofobizacji ich powierzchni odpowiednimi zbieraczami. W tym przypadku zbieracze apolarne łączą się z kolektorem, który pełni rolę "pośrednika" umożliwiającego połączenie się zbieracza niepolarnego z powierzchnią ziarna mineralnego. Połączenie kolektorów apolarnych z jonowymi pozwala na zmniejszenie zużycia zbieracza podstawowego i zwiększenie jego hydrofobizującego działania na flotowane minerały (Eigeles, 1952; Gaudin, 1963; Mitrofanow, 1967). Dzięki zwiększeniu siły przytwierdzenia ziarna mineralnego do pęcherzyka powietrza, a tym samym trwałości połączenia agregatu ziarno mineralne - pęcherzyk powietrza, kolektory apolarne poprawiają flotowalność ziaren dużych (Laskowski, 1969).

#### Rysunek 4

Łączenia się kolektora apolarnego z hydrofobowym ziarnem mineralnym i pęcherzykiem powietrza (Laskowski, 1969; Drzymała i inni, 1988)



a. kolektor apolarny rozplywający się na powierzchni wody

b. kolektor apolarny nierozplywający się na powierzchni wody



W przypadku wzbogacania minerałów, które w danych warunkach posiadają podobną hydrofobowość, wspólne działanie kolektora niejonowego i jonowego, podobnie jak samego zbieracza polarnego, będzie nieselektywne. Stąd też stosowanie tych zbieraczy wymaga ustalenia takich warunków przebiegu procesu wzbogacania, na przykład pH pulpy flotacyjnej, aby jeden z minerałów charakteryzował się większą hydrofobowością niż pozostałe. Gdy spełnienie tego warunku jest możliwe, to zastosowanie kolektorów niepolarnych w prosty sposób pozwoli zwiększyć hydrofobowości niektórych ziaren mineralnych umożliwiając ich selektywną flotację.

Oprócz stosowania zbieraczy niejonowych prowadzi się także badania mające na celu znalezienie nowych kolektorów flotacyjnych. Schade i Schubert (1991) do flotacji fluorytu ze złóż o dużej zawartości kalcytu zastosowali kwas N-acylo-N-metyloaminowęgłowy. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że związek ten charakteryzuje się dużą selektywnością, odpowiednią rozpuszczalnością i małą czułością na obecność kationów  $\text{Ca}^{+2}$ . O badaniach nad tym związkiem donoszą także Helbig i inni (1998). Badacze ci przeprowadzili próby z mieszaniną kwasu N-acylo-N-metyloaminowęgłowego i chlorkiem dodecyloaminy. Badania te doprowadziły do sformułowania wniosku, że zastosowane kolektory wpływają synergicznie na wydajność flotacji.

Bruque i inni (1981) opisują wyniki flotacji fluorytu przy użyciu chlorowodorków amin o różnej długości łańcucha (10, 12 i 14 atomów węgla). Autorzy stwierdzili, że uzysk fluorytu rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów węgla tworzących cząsteczkę kolektora.

Przedstawione wyniki prac badawczych, pomimo że doprowadziły do zwiększenia selektywności wzbogacania, wydają się mało uniwersalne, gdyż opisywane zbieracze dobrano tylko dla surowca, w którym minerał płonny stanowił kalcyt. Brak jest prac, w których opisano selektywny zbieracz skutecznie działający podczas rozdziału barytu od fluorytu.

Inną drogą, mającą na celu zwiększenia selektywności wzbogacania surowców zawierających baryt lub fluoryt, jest stosowanie odpowiednich depresorów. Abeidu (1973) podczas flotacji fluorytu z surowca o dużej zawartości kalcytu stosował jako depresor mieszaninę szkła wodnego i siarczanu glinu. Jako kolektora używano HOI. Uzyskane wyniki pokazują, że mieszanina ta wywiera wyraźny wpływ na adsorpcję kolektora na kalcyecie, zaś nie zmienia adsorpcji HOI na fluorycie. O stosowaniu szkła wodnego jako depresora podczas flotacji surowców barytowo - fluorytowych donoszą także Somasundaran i Moudgil



(1988), którzy stwierdzają, że dodanie szkła wodnego depresuje flotację barytu i kalcytu z HOI jako kolektorem. Dodanie szkła wodnego w ilości 250 - 500 g/Mg znacznie poprawia flotację fluorytu. Wpływem wielowartościowych kationów ( $\text{Al}^{+3}$  i  $\text{Mg}^{+2}$ ) na flotowalność fluorytu zajmował się także Raatz (1992). Autor ten proponuje, aby niekorzystny wpływ obecnych w roztworze wielowartościowych kationów niwelować przez stosowanie rozpuszczalnych w wodzie wymienniczy jonowych np. zeolitów. Z kolei Liu i inni (1994) oraz Łuszczkiewicz (1999) omawiają wyniki badań nad wpływem dekstryny i skrobi na adsorpcję zbieracza podczas flotacji fluorytu. W wyniku tych badań stwierdzono, że na adsorpcję dekstryny wpływa obecność na powierzchni minerałów grup hydroksylowych. Możliwe jest więc rozdzielanie za pomocą tego odczynnika minerałów, na powierzchni których grupy  $-\text{O}^-$  tworzą się w różnych zakresach pH. Swój udział w poszukiwaniu depresorów mają także badacze polscy. Iskra i inni (1972) badali wpływ wyciągu z drewna zwanego quebracho na adsorpcję NaOI na fluorycie, kalcyte i kwarcu. Okazuje się, że quebracho nie działa depresująco na fluoryt, zaś bardzo depresuje flotację kalcytu i kwarcu. Całościowe omówienie przydatności różnych kolektorów i depresorów do flotacji barytu i fluorytu przedstawiono w pracy Sobieraja (1985). Otrzymane tam wyniki przedstawiono już w tabeli 3. Z tabeli tej wynika, że związkiem, który mógłby być wykorzystany do przemysłowego rozdziału surowców barytowo - fluorytowych jest dekstryna, która podczas flotacji z wykorzystaniem oleinau sodowego jako kolektora umożliwia w zakresie pH  $6 \div 9$  selektywną flotację fluorytu. Pozostałe kolektory i depresory nie zapewniają wymaganej selektywności rozdziału lub następuje ona w zbyt wąskim zakresie pH, co utrudnia zachowanie reżimu technologicznego i z tego powodu związki te nie mogły być zastosowane w skali przemysłowej.

Trzecią metodą poprawy słabej selektywności zbieraczy flotacyjnych stanowią zabiegi mające na celu odpowiednie przygotowanie pulpy flotacyjnej lub modyfikację flotacji. Doprowadziło to do prób wzbogacania surowców barytowo - fluorytowych z wykorzystaniem ultradźwięków lub kombinacji różnych metod wzbogacania. Ślaczka (1987) opublikował wyniki badań o wpływie ultradźwięków o częstotliwości 22 kHz stosowanych na etapie kondycjonowania nadawy przy flotacji surowców barytowo - fluorytowych. Ultradźwięki powodowały zwiększenie intensywności adsorpcji zbieracza (dodecylosiarczanu lub cetylosiarczanu) na barycie i obniżenie adsorpcji na fluorycie, co autor proponuje wykorzystać do selektywnej flotacji surowców barytowo - fluorytowych.

Carta i współpracownicy (1975) oraz Kintisheva-Dmitrowa i Stoev (1975) opisują złożoną metodę odzysku fluorytu z surowców barytowo - fluorytowych, polegającą na połączeniu flotacji i selektywnej flokulacji. Özbas i Hiçyilmaz (1994) proponują zaś wzbogacanie surowców barytowo - fluorytowych polegające na kombinacji metody flotacyjnej, wzbogacania grawitacyjnego i separacji magnetycznej w polu magnetycznym o dużym natężeniu. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano koncentraty: barytowy, zawierający 87,4%  $\text{BaSO}_4$  z uzyskiem 49,6% oraz fluorytowy zawierający 91,8%  $\text{CaF}_2$  przy uzysku 52%. Inaczej do zagadnienia podeszli Foot i inni (1985), którzy opisują kolumnową flotację surowców fluorytowych z kwasem oleinowym w charakterze kolektora. Podczas prób uzyskano koncentraty fluorytowe zawierające  $79,5 \div 90,9 \%$   $\text{CaF}_2$  z uzyskiem wynoszącym odpowiednio 89,7% i 86,8%. W tym samym czasie prowadzono także, dla porównania, flotację metodą tradycyjną gdzie uzyskano wyniki: zawartość  $\text{CaF}_2$  w koncentracie: 67,4%, uzysk: 90,4%.

W roku 1996 opierając się na publikacjach Warrena (1975, 1981, 1982) Özbas i inni opisywali metodę polegającą na wzbogacaniu fluorytu o uziarnieniu -  $37 \mu\text{m}$  po selektywnej koagulacji spowodowanej intensywnym mieszaniem, która w literaturze anglojęzycznej nazywana jest *shear flocculation*. Metoda ta polega na spowodowaniu tworzenia się agregatów bardzo drobnych ziaren pod wpływem intensywnego mieszania po ich uprzedniej hydrofobizacji oleinianem sodowym. Metoda ta pozwala na wzbogacanie ziaren o średnicach wynoszących nawet  $1 \mu\text{m}$ , które nie poddają się wzbogacaniu flotacyjnemu. Warren (1975, 1982) wyjaśnia, że przyczynami zachodzącej agregacji cząstek są:

- duża energia zderzeń spowodowana wpływem turbulencji podczas intensywnego mieszania, która jest większa od energii wywołanej ruchami Browna,
- mocne związanie siłami hydrofobowymi występującymi pomiędzy cząsteczkami NaOl a hydrofobową powierzchnią minerałów. Oprócz hydrofobowości ziaren mineralnych ważnymi parametrami decydującymi o prawidłowym przebiegu selektywnej mechanokoagulacji (*shear flocculation*) jest wartość i znak ładunku elektrycznego występującego na powierzchni ziaren mineralnych oraz intensywność mieszania (Warren, 1992).

Özbas i współautorzy (1996) na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzili, że możliwe jest wzbogacanie fluorytu o średnicy ziaren -  $37 \mu\text{m}$  za pomocą mechanokoagulacji w wodnych roztworach oleinianu sodowego. Proces ten silnie zależy od

stężenia odczynnika hydrofobizującego, pH zawiesiny oraz czasu i prędkości mieszania. W wyniku procesu odzyskano około 80% ziaren fluorytu znajdujących się w pulpie. Stwierdzono ponadto, że obecność kationów  $Mg^{+2}$ , w przeciwieństwie do kationów  $Ba^{+2}$ , wpływa korzystnie na stopień selektywnej mechanokoagulacji fluorytu. Obecność kationów  $Ca^{+2}$  nie wpływa na przebieg procesu.

Badania przeprowadzone przez autora tej pracy wykazały, że istnieje jeszcze inna możliwość selektywnego rozdziału barytu od fluorytu. Jest to metoda wykorzystująca różnice w szybkości flotacji obu minerałów podczas ich wzbogacania z niektórymi kolektorami. Jest to bardzo rzadkie zjawisko, gdyż zazwyczaj minerały flotują kolektywnie lub jeden z nich nie wzbogaca się wcale (flotacja selektywna). W trzecim przypadku, tutaj opisywanym, następuje flotacja minerałów kolejno po sobie. Zjawisko takie opisał wcześniej Girczys (1980) i dotyczyło ono rozdziału blendy cynkowej zawierającej markasyt. Zauważył on, że istnieje pewien okres czasu, podczas którego flotuje tylko blenda cynkowa. Dopiero po jej wyflotowaniu rozpoczyna się wzbogacanie markasytu.

Ponieważ w dalszej części tej pracy będą opisywane i wykorzystywane zjawiska kinetyczne towarzyszące flotacji, niezbędne staje się ich omówienie, co dokonano w następnych rozdziałach.

## 2. Probabilistyczne modele flotacji

Wyróżnia się trzy sposoby opisywania zjawiska flotacji, które uwzględniają czas jako parametr wpływający na ten proces. Są to modele probabilistyczne, kinetyczne i empiryczne (Lynch i inni, 1981). Równania empiryczne są tylko matematyczną formą zapisywania wyników pomiarów szybkości flotacji i nie wnoszą nic nowego do opisu i rozumienia zjawiska. Za to modele probabilistyczne są bardziej użyteczne pod względem praktycznym i pojęciowym, gdyż uwzględniają nie tylko kinetykę procesu lecz również wiele innych ważnych parametrów decydujących o flotacji i jej przebiegu. Z kolei modele kinetyczne można potraktować jako zredukowane formy równań probabilistycznych z uwzględnieniem tylko czasu jako zmiennego parametru.

### 2.1. Model Schulzego

Model flotacji zaproponowany przez Schulzega (1992, 1993) oraz Nguyena i innych (1997) zakłada, że jest ona makroprocesem, który składa się z bardzo dużej liczby pojedynczych mikroprocesów zachodzących równocześnie lub po kolei w czasie i w przestrzeni. Jednak, aby możliwe było stworzenie przejrzystego modelu flotacji konieczne jest zastosowanie uproszczeń, które polegają na redukcji skomplikowanego procesu flotacji do kilku podstawowych mikroprocesów. Schulze (1992, 1993) oraz Nguyen i inni (1997), w oparciu o wcześniejsze prace Derjaguina i innych autorów, wyróżnił trzy elementarne mikroprocesy, które zachodzą podczas wzbogacania flotacyjnego:

- a. zderzenie się pęcherzyka powietrza z ziarnem mineralnym,
- b. utworzenie pomiędzy pęcherzykiem powietrza a ziarnem mineralnym cienkiego filmu, jego zerwanie po osiągnięciu grubości krytycznej ( $h_{crt}$ ), a następnie połączenie się ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza z utworzeniem kąta zwilżania,
- c. utworzenie stabilnego agregatu ziarno mineralne - pęcherzyk powietrza.

Model Schulzega zakłada, że zmiana liczby ziaren w jednostce czasu w danej objętości w układzie flotacyjnym opisywana jest równaniem kinetycznym pierwszego rzędu:

$$\frac{dn_p}{dt} = -k * n_p = -P_c * P_a * P_{tpc} * P_{stab} * z * n_b * n_p \quad (1)$$

gdzie:

$k$  – stała prędkości flotacji;  $(k = P_c * P_a * P_{tpc} * P_{stab} * z * n_b)$ ,

$z$  - liczba zderzeń pomiędzy ziarnami mineralnymi i pęcherzykami powietrza w jednostce czasu,

$n_p$  - liczba ziaren,

$n_b$  - liczba pęcherzyków powietrza,

$P_c$ - prawdopodobieństwo kolizji (zderzenia) pomiędzy ziarnem mineralnym, a pęcherzykiem,

$P_a$ - prawdopodobieństwo połączenia (adhezji) ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza,

$P_{tpc}$  - prawdopodobieństwo utworzenia kąta zwilżania po przerwaniu filmu wodnego,

$P_{stab}$  - prawdopodobieństwo utworzenia stabilnego agregatu ziarno mineralne / pęcherzyk powietrza.

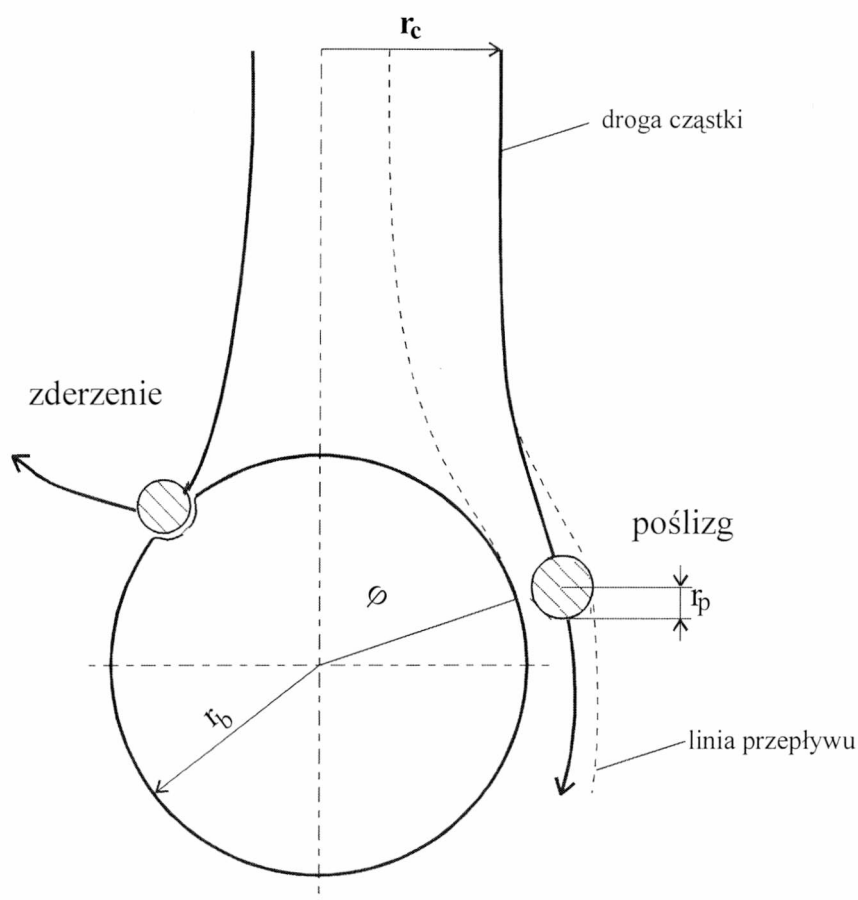
Schulze (1992) stwierdził, że podczas flotacji nie wszystkie ziarna znajdujące się w rzucie drogi pęcherzyka powietrza mogą zderzyć się z nim. Do kolizji ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza może dojść tylko pomiędzy ziarnami mineralnymi znajdującymi się w obszarze ograniczonym promieniem kolizji, co pokazano na rysunku 5. Tak więc w równaniu (1) prawdopodobieństwo kolizji ( $P_c$ ) zdefiniowano jako stosunek promienia kolizji ( $r_c$ ) do promienia pęcherzyka ( $r_b$ ):

$$P_c = \left( \frac{r_c}{r_b} \right)^2 \quad (2)$$

Według Schulzego (1992), po zbliżeniu się na małą odległość ziarna mineralnego do pęcherzyka powietrza, może zajść pomiędzy nimi dwojakiego rodzaju oddziaływanie:

a. zderzenie, w wyniku którego powierzchnia pęcherzyka ulega silnej deformacji; pomiędzy cząstką mineralną a pęcherzykiem tworzy się cienki film cieczy; jeżeli nie nastąpiło połączenie to cząsteczka jest odpychana,

**Rysunek 5.** Wychwytywanie ziarna mineralnego przez pęcherzyk powietrza w wyniku poślizgu lub zderzenia (Schulze, 1992)



b. ślizganie wzdłuż powierzchni (kontakt punktowy) ze słabą deformacją powierzchni pęcherzyka.

Dwojaki mechanizm zderzenia ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza przedstawiono na rysunku 5.

Czynnikiem decydującym o tym, czy cząstka będzie połączona z pęcherzykiem jest stosunek czasu trwania zderzenia (czas kolizji ( $t_c$ ), lub czas poślizgu ( $t_{sl}$ )) do czasu osuszania filmu, aż do jego przerwania (czas indukcji, ( $t_i$ )). Dlatego też czas potrzebny do związania cząstki ( $t_{con}$ ) musi być większy lub równy czasowi indukcji. Stąd prawdopodobieństwo adhezji zależeć będzie od rodzaju zderzenia i może mieć dwojaką formę: prawdopodobieństwa adhezji przez zderzenie ( $P_{ac}$ ) lub prawdopodobieństwa adhezji w wyniku poślizgu ( $P_{asl}$ ). Przewaga każdej z tych form kolizji zależy od wielu czynników i do tej pory nie była szczegółowo zbadana. Ogólnie można stwierdzić, że zderzenie

połączone z deformacją zachodzi, gdy w kolizji biorą udział duże, ciężkie ziarna mineralne poruszające się prostopadle do powierzchni pęcherzyka. Zaś kontakt przez poślizg ma miejsce, gdy mamy do czynienia z małymi i lekkimi cząstkami, które poruszają się z małą prędkością. Prawdopodobieństwo adhezji przez zderzenie opisuje równanie:

$$P_a = 1 - \exp\left(-\frac{t_c - t_{\min}}{t_i}\right) \quad (3)$$

gdzie:

$$t_c = \left[ \frac{\pi^2 * r_p^3 * (\rho_p + 1,5 * \rho)}{3 * \gamma} \right]^{0,5} * (1,39 - 0,46 \ln r_p) \quad (4)$$

gdzie:

$\rho$  – gęstość pulpy flotacyjnej,

$\rho_p$  – gęstość cząstki,

$\gamma$  - napięcie powierzchniowe mętów flotacyjnych,

natomiast

$$t_i = \frac{3 * \eta * r_f^2 * r_p}{8 * \gamma * C_b * h_{crit}^2} \quad (5)$$

gdzie:

$\eta$  - lepkość dynamiczna,

$r_f$  - grubość cienkiego filmu pomiędzy cząstką a pęcherzykiem podczas zderzenia,

$C_b$  – stężenie pęcherzyków w pulpie (ilość pęcherzyków w 1 cm<sup>3</sup> pulpy).

$h_{crit}$  – krytyczna grubość filmu na powierzchni ziarna, która obliczana jest z zależności:

$$h_{crit} = 23,3[\gamma * (1 - \cos \Theta_a)]^{0,16} \quad (6)$$

gdzie:

$\Theta_a$  – kąt postępujący zwilżania.

Prawdopodobieństwo adhezji na skutek poślizgu może być opisane za pomocą równania określającego ruch cząstek w polu przepływających pęcherzyków powietrza:

$$P_{asl} = \sin^2 \varphi_{crit} \quad (7)$$

gdzie:

$\varphi_{crit}$  – krytyczna wartość kąta zderzenia, po osiągnięciu której niemożliwa jest adhezja na wskutek poślizgu

Krytyczna wartość kąta  $\varphi$ , a co za tym idzie także prawdopodobieństwo adhezji na skutek poślizgu silnie zależy od charakteru przepływu (laminarny, czy turbulentny), stopnia zmienności powierzchni pęcherzyka, krytycznej grubości filmu, przy której następuje jego przerwanie oraz rozmiarów cząstki, przy czym zachodzi zależność, że mniejsze cząstki mają większą wartość ( $P_{asl}$ ). Największy jednak wpływ na wartość prawdopodobieństwa spowodowanego poślizgiem ( $P_{asl}$ ) wywiera rzeczywista prędkość unoszenia się pęcherzyków - przy mniejszej prędkości unoszenia pęcherzyka uzyskuje się duże wartości ( $P_{asl}$ ).

Jeżeli siły wiązania kapilarnego ( $F_{ca}$ ) pomiędzy ziarnami mineralnymi, a pęcherzykami są większe od sumy wszystkich sił zewnętrznych, wtedy agregat pozostaje stabilny przez duży okres czasu, to jest od momentu powstania, aż do osiągnięcia warstwy piany. Zatem prawdopodobieństwo stabilności agregatu pęcherzyk powietrza - ziarno mineralne zależy od równowagi sił działających na cząstki sferyczne na granicy faz ciecz - gaz:

$$P_{stab} = 1 - \exp\left(-\frac{F_{cam} - F_{det}}{F_{det}}\right) \quad (8)$$

gdzie:

$F_{cam}$  - maksymalna siła kapilarna, której wielkość zależna jest od kąta zwilżania  $\Theta$ ,

$F_{det}$  - suma wszystkich sił dążących do rozerwania agregatu.

Jak widać z powyższego, model Schulzego jest bardzo szczegółowy i zawiera wiele parametrów. Jest to główną przyczyną trudności w jego zastosowaniu do obliczeń, gdyż najczęściej nie posiada się aż tak wielu danych. Dlatego w dalszej części pracy omówione zostaną jeszcze inne, bardziej nadające się do praktycznego wykorzystania, modele flotacji.



## 2.2. Model Mao i Yoona

Punktem wyjścia w teorii Mao i Yoona (1997) jest także równanie różniczkowe pierwszego rzędu opisujące zmianę liczby cząstek poddawanych flotacji ( $n_p$ ) w jednostce czasu ( $t$ ), które ma postać:

$$\frac{dn_p}{dt} = -k * n_p \quad (9)$$

gdzie ( $k$ ) jest stałą prędkości flotacji.

W modelu Mao i Yoon'a (1997) stałą prędkości flotacji określa się innym niż w modelu Schulzego równaniem, a mianowicie zależnością:

$$k = \frac{1}{4} * S_b * P \quad (10)$$

gdzie:

$S_b$  - powierzchnia pęcherzyków opuszczających celę flotacyjną w jednostce czasu na pole powierzchni przekroju celi,

$P$  - prawdopodobieństwo połączenia się ziarna mineralnego z pęcherzykiem.

W celu opisanego mechanizmu łączenia się ziarna mineralnego z pęcherzykiem proces ten podzielono, podobnie jak w pracy Schulzego, na trzy subprocesy. Pozwoliło to opisać prawdopodobieństwo ( $P$ ) równaniem:

$$P = P_c * P_a * (1 - P_d) \quad (11)$$

gdzie:

$P_c$  - prawdopodobieństwo kolizji,

$P_a$  - prawdopodobieństwo adhezji,

$P_d$  - prawdopodobieństwo rozerwania połączenia ziarno mineralne - pęcherzyk;

$(1 - P_d) = P_{stab}$  - prawdopodobieństwo stabilizacji połączenia układu ziarno - pęcherzyk.

Prawdopodobieństwo kolizji Mao i Yoon (1997) proponują określić wykorzystując równanie funkcji przepływu i stąd:

$$P_c = \left[ \frac{3}{2} + \frac{4 * Re^{0,72}}{15} \right] * \left( \frac{r_p}{r_b} \right)^2 \quad (12)$$

gdzie:

$r_p$  - promień flotowanej cząstki,

$r_b$  - promień pęcherzyka.

$Re$  – liczba Reynoldsa.

Dla obliczenia prawdopodobieństwa adhezji ( $P_a$ ) Mao i Yoon (1997) zaproponowali następujące równanie:

$$P_a = \exp\left(-\frac{E_1}{E_k}\right) \quad (13)$$

gdzie:

$E_1$  - bariera energetyczna połączenia ziarno mineralne - pęcherzyk powietrza,

$E_k$  - energia kinetyczna kolizji ziarna mineralnego z pęcherzykiem powietrza.

Ostatecznie wartość stałej prędkości flotacji ( $k$ ), która niezbędna jest do określenia ilości flotujących cząstek w jednostce czasu obliczyć można na podstawie zależności:

$$k = \frac{1}{4} * P_c * P_a * P_{stab} * S_b \quad (14)$$

Rozwinięcie poszczególnych wartości występujących w tej zależności przedstawiono w równaniach (12) i (13).

Wielkością, która ma największy wpływ na ostateczną wartość stałej prędkości flotacji jest kąt zwilżania flotowanego minerału. Wzrost wartości kąta zwilżania powoduje wzrost wartości stałej prędkości flotacji ( $k$ ).

### 2.3. Model Varbanova, Forssberga i Hallina

Podstawą modelu Varbanowa, Forssberga i Hallina (1993) jest ogólne wyrażenie opisujące stałą prędkości flotacji jako zjawisko kinetyczne pierwszego rzędu:

$$dn_p = -k * n_p * dt \quad (15)$$

w którym stałą prędkości flotacji (k) oblicza się z zależności:

$$k = E * U * \delta * C_b \quad (16)$$

gdzie:

E- skuteczność przytwierdzenia ziarna mineralnego do pęcherzyka (liczba przytwierdzonych cząstek podzielona przez liczbę cząstek, które zderzyły się z danym pęcherzykiem),  $E = f(P_a)$ ,

$\delta$  - wartość opisująca wielkość obszaru kolizji pomiędzy cząstkami mineralnymi, a pęcherzykiem,  $\delta = f(P_c)$

U – prędkość cząstek w stosunku do prędkości pęcherzyków w pulpie,

$C_b$  – stężenie pęcherzyków w pulpie (ilość pęcherzyków w 1 cm<sup>3</sup> pulpy).

Skuteczność przytwierdzania (E) Varbanov i inni (1993) proponują obliczać z równania:

$$E = 1 - \cos \Theta \quad \text{dla } 0^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ \quad (17)$$

$$E = \frac{1 - \cos \Theta}{2} \quad \text{dla } 90^\circ < \Theta \leq 180^\circ \quad (18)$$

Z kolei wartość (U) obliczyć można z zależności:

$$U = \frac{(r_b^2 * \rho * 2r_p^2 * \rho_p)}{9\mu} * g \quad (19)$$

gdzie:

- $r_b$  – promień pęcherzyka,
- $\rho$  – gęstość pulpy flotacyjnej,
- $r_p$  – promień ziarna mineralnego,
- $\rho_p$  – gęstość cząstki w wodzie,
- $\mu$  – lepkość dynamiczna pulpy,
- $g$  – przyspieszenie ziemskie.

Występujące w równaniu (16) stężenie pęcherzyków w pulpie ( $C_b$ ) można obliczyć z zależności:

$$C_b = \frac{3Q}{4\pi * r_b^3 * S * g} \quad (20)$$

gdzie:

- $Q$  – prędkość przepływu powietrza w maszynie flotacyjnej,
- $S$  – pole przekroju poprzecznego maszyny flotacyjnej,
- $g$  – prędkość unoszenia się pęcherzyków.

Wielkość obszaru kolizji ( $\delta$ ) obliczono wykorzystując teorię gazu idealnego, skąd:

$$\delta = r_p * r_b \quad (21)$$

Analiza powyższych równań doprowadziła Varbanova i innych (1993) do wniosku, że prędkość sedymentacji cząstek podczas flotacji jest pomijalnie mała w porównaniu do prędkości wznoszącego się pęcherzyka i stąd można założyć, że  $U \ll V$ . Po uwzględnieniu tego założenia oraz podstawieniu równań (17) lub (18), (19), (20) i (21) do równania (16) otrzymujemy wyrażenie opisujące stałą prędkości flotacji:

$$k = \frac{3r_p * Q * (1 - \cos \Theta)}{4\pi * r_b^2 * S} \quad (22)$$

Z kolei stałą szybkości flotacji determinuje zmiana uzysku w czasie, co opisuje równanie:

$$\varepsilon(t) = 1 - \exp(-k * t) \quad (23)$$

gdzie (t) oznacza czas flotacji.

Z równania (23) po uwzględnieniu wyrażenia (22) otrzymujemy

$$\varepsilon(t) = 1 - \exp\left(\frac{3r_p * Q * (1 - \cos \Theta)}{4\pi * r_b^2 * S} * t\right) \quad (24)$$

W przypadku, gdy istotne jest wzięcie pod uwagę zawartości metalu w rudzie i w koncentracie Varbanov i inni (1993) proponują wykorzystać równanie:

$$\varepsilon(t) = \frac{1 - \exp(-k * t)}{1 - \frac{\alpha}{\beta} * \exp(-k * t)} \quad (25)$$

gdzie:

$\alpha$  – zawartość metalu w rudzie,

$\beta$  – zawartość metalu w koncentracie.

Równania (24) i (25) mogą być łatwo wykorzystane do opisywania procesu flotacji, gdyż zawierają tylko podstawowe jej parametry. W dalszej części pracy, po przekształceniu, równanie (24) będzie użyte do obliczenia hydrofobowości flotacyjnej barytu i fluorytu podczas wzbogacania tych minerałów z odpowiednim kolektorem.

## 2.4. Model Rubinsteina i Samygina

Podstawą modelu zaproponowanego przez Rubinsteina i Samygina (1998) jest równanie kinetyczne pierwszego rzędu, w którym zależność opisująca stałą prędkości flotacji ma postać:

$$-\ln(1 - \varepsilon(t)) = kt \quad (26)$$

gdzie stałą prędkości flotacji zdefiniowano następująco:

$$k = P_a * Q \frac{6 * \delta * U}{\pi * d_b^3 * V} * t_m \quad (27)$$

gdzie:

$d_b$  – średnica pęcherzyka,

$t_m$  – czas przebywania pęcherzyka w komorze maszyny flotacyjnej.

$V$  – objętość celi maszyny flotacyjnej.

Znaczenie pozostałych symboli omówiono poprzednio.

Porównanie równania (26) modelu Rubinsteina i Samygina z równaniami teorii Varbanova, Forssberga i Hallina wskazuje, że są one do siebie podobne. Z tego względu równania modelu Rubinsteina – Samygina nie będą tu dokładniej przedstawiane. Inne równania rozwijające zależność (26) i (27) podane są w pracy Rubinsteina – Samygina, 1998.

Porównanie wszystkich przedstawionych wyżej matematycznych modeli flotacji doprowadza do wniosku, że autorzy w swoich rozważaniach oparli się na kinetycznym równaniu flotacji pierwszego rzędu oraz, w celu opisanie tego skomplikowanego procesu, podzielili go na trzy podstawowe subprocesy:

- a. zderzenie ziarna mineralnego z pęcherzykiem,
- b. połączenie ziarna mineralnego z pęcherzykiem z wytworzeniem kąta zwilżania,
- c. stabilizacja powstałego agregatu.

Wyprowadzone równania pozwalają ocenić, jaki wpływ na przebieg flotacji mają takie parametry jak:

- hydrofobowość flotowanych minerałów,
- rodzaj zderzenia pomiędzy ziarnem, a pęcherzykiem,
- rozmiar ziaren flotowanych minerałów i pęcherzyków.

Opisane modele flotacji mają także różny stopień skomplikowania. Najbardziej szczegółowy jest model Schulzego. Z kolei teoria Varbanova i innych (1993) jest najbardziej atrakcyjna, gdyż w prosty sposób można ją praktycznie wykorzystać. Z tego względu model ten będzie wykorzystany w tej pracy do opisu zmian hydrofobowości barytu i fluorytu podczas flotacji tych minerałów z różnymi kolektorami.

## **II. Część badawcza**

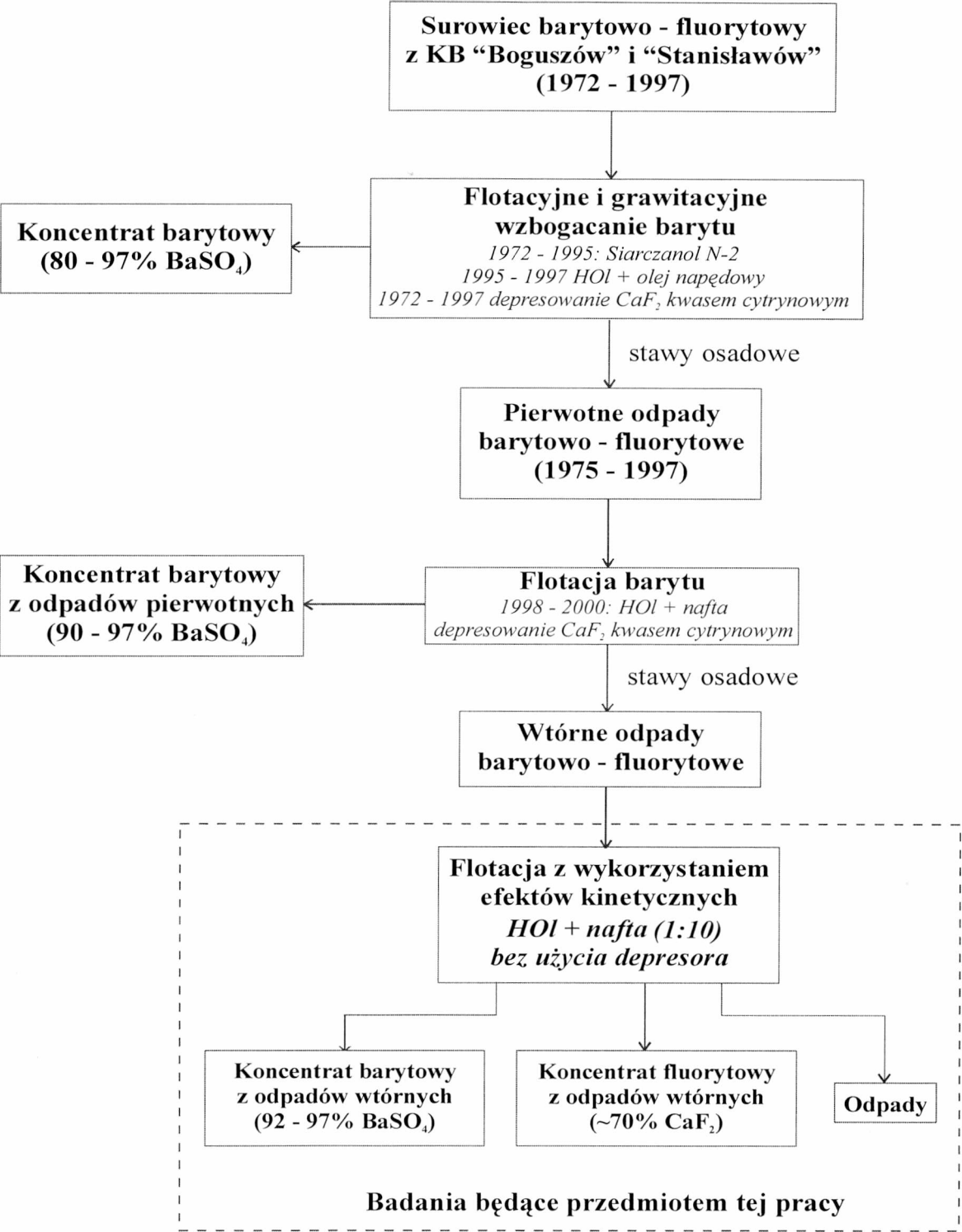


### 3. Wprowadzenie

Badania laboratoryjne podjęto w celu znalezienia metody rozdzielenia fluorytu od resztek barytu, które znajdują się we wtórnych odpadach poflotacyjnych pochodzących ze stawów osadowych po byłej Kopalni Barytu "Boguszów" w Boguszkowie - Gorcach koło Wałbrzycha. Materiał ten powstał w następujący sposób: w latach 1972 - 1997 surowiec barytowy wydobyty w kopalniach głębinowych w Boguszkowie - Gorcach oraz Stanisławowie koło Jawora wzbogacano flotacyjnie w celu odzysku barytu w Zakładzie Przeróbczym w Boguszkowie – Gorcach (Pradel, 1999a,b). Podczas flotacji barytu jako kolektor stosowano związek z grupy alkilosiarczanów o nazwie Siarczanol N-2, zaś do depresowania fluorytu używano kwasu cytrynowego. W wyniku tego procesu powstawały koncentraty barytowe oraz odpady pierwotne zawierające 18 - 40%  $\text{BaSO}_4$  i 6 - 8%  $\text{CaF}_2$ , które składowano w stawach osadowych. W roku 1997, po ogłoszeniu upadłości Kopalni Barytu "Boguszów" i zaprzestaniu wydobywania surowców barytowych, Zakład Przeróbki Barytu został wydzierzawiony Spółce z o.o. Zakład Przeróbki Surowców Mineralnych. Kadra inżyniersko - techniczna nowego podmiotu gospodarczego, w tym autor opracowania, stojąc przed perspektywą braku materiału do produkcji koncentratów barytowych, opracowała technologię wykorzystującą do tego celu odpady pierwotne zgromadzone w stawach osadowych. Przerabianie nowego surowca wymagało także zmiany kolektora flotacyjnego, gdyż odczynnik z grupy alkilosiarczanów okazał się mało skuteczny. W celu znalezienia nowego zbieracza zapoznano się z literaturą opisującą wzbogacanie barytu. Na tej podstawie rozpoczęto badania stosując jako kolektor różne związki chemiczne. Najlepsze rezultaty osiągnięto z wykorzystaniem kwasu oleinowego oraz mieszaniny kwasu oleinowego i nafty oraz kwasu cytrynowego jako depresora fluorytu. Na bazie tych wyników opracowano technologię wzbogacania pierwotnych odpadów barytowo – fluorytowych, którą wdrożono do produkcji, w wyniku czego 100% koncentratów barytowych otrzymywanych metodą flotacji (około 300 Mg/miesiąc) wytwarzano na bazie surowca odpadowego. Oprócz koncentratów barytowych powstawały także odpady, zwane w dalszej części pracy odpadami wtórnymi, zawierające  $3 \div 15\% \text{BaSO}_4$  i  $10 \div 25\% \text{CaF}_2$ , które ponownie deponowano w stawach osadowych. Schemat powstawania poszczególnych produktów wzbogacania surowca barytowo – fluorytowego pokazano na rysunku 6.

Rysunek 6

Schemat powstawania odpadów barytowo – fluorytowych zdeponowanych w stawach osadowych po byłej KB „Boguszów”



W roku 1997, przy współudziale autora pracy, w Laboratorium Analitycznym Zakładu Przeróbczego Surowców Mineralnych wykonano pierwsze, wstępne badania, których celem była ocena możliwości odzysku fluorytu z wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych. Jednak ze względu na późniejszą likwidację Spółki z o.o. Zakład Przeróbki Surowców Mineralnych wyniki tych prób pozostały niewykorzystane. W roku 1999 autor pracy został zatrudniony w Politechnice Wrocławskiej w Zakładzie Przeróbki Kopalin i Odpadów Instytutu Górnictwa gdzie, po otrzymaniu zgody właścicieli Spółki, kontynuował rozpoczęte badania. Przeprowadzone wcześniej próby zostały częściowo wykorzystane w tej pracy.

## 4. Materiały stosowane do badań i ich charakterystyka

Jak wspomniano wyżej, materiał do analiz sitowych, testów flotacyjnych oraz badań spektroskopowych, stanowiły wtórne odpady po flotacyjnych zgromadzone w stawach osadowych byłej kopalni Barytu "Boguszów" w Boguszowie - Gorcach koło Wałbrzycha. Materiał ten na wstępie poddano analizie sitowej. Po jej przeprowadzeniu wszystkie klasy ziarnowe ważono w celu określenia ich wychodu oraz badano w nich zawartość  $\text{BaSO}_4$  i  $\text{CaF}_2$ . Wybiórczo, dla kilku prób, przeprowadzono badania zawartości  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Oznaczeń zawartości poszczególnych składników dokonano przy użyciu następujących metod:

- \* siarczan baru  $\text{BaSO}_4$  - izotopowy miernik zawartości  $\text{BaSO}_4$  typu MSB-2 produkcji IBJ Świerk; błąd pomiaru  $\pm 1\%$ ,
- \* fluoryt  $\text{CaF}_2$  - przy pomocy elektrody jonoselektywnej fluorkowej firmy "Radelkis"
- \* tlenek żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - metodą rodankową przy użyciu przyrządu Specol 11 produkcji Carl Zeiss Jena,
- \* krzemionka  $\text{SiO}_2$  - analiza klasyczna wagowa.

Wtórne odpady barytowo – fluorytowe charakteryzują się następującymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi (Pradel, 1997):

barwa: szara, żółto - szara,

wilgotność:  $20 \div 35\%$ ,

ciężar właściwy materiału o wilgotności otoczenia:  $2 \div 3 \text{ Mg/m}^3$ ,

skład chemiczny:

$\text{BaSO}_4$ :  $3 \div 15\%$ ,

$\text{CaF}_2$   $10 \div 25\%$ ,

$\text{SiO}_2$ :  $30 \div 50\%$ ,

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $3 \div 7\%$ ,

$\text{CaO}$ : do  $2,5\%$ .

Skład ziarnowy badanego materiału przedstawiono w tabeli 4.

**Tabela 4**

Skład ziarnowy wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych z Boguszowa - Gorc

| Klasa ziarnowa   | Wychód klasy |       | Wychód         | Zawartość         | Zawartość        |
|------------------|--------------|-------|----------------|-------------------|------------------|
|                  | $\gamma$     |       | skumulowany    | BaSO <sub>4</sub> | CaF <sub>2</sub> |
|                  |              |       | $\Sigma\gamma$ |                   |                  |
| mm               | g            | %     | %              | %                 | %                |
| + 0,250          | 24,1         | 9,6   | 9,6            | 2,8               | 2,9              |
| 0,160 - 0,250    | 53,5         | 21,4  | 31,0           | 3,1               | 6,2              |
| 0,125 - 0,160    | 50,3         | 20,1  | 51,1           | 4,6               | 10,0             |
| 0,125 - 0,100    | 45,2         | 18,1  | 69,2           | 7,8               | 15,8             |
| 0,071 - 0,100    | 36,2         | 14,5  | 83,7           | 15,3              | 16,2             |
| - 0,071          | 40,7         | 16,3  | 100,0          | 11,5              | 15,9             |
| Nadawa z bilansu | 250,0        | 100,0 | -              | 7,4               | 11,4             |
| Nadawa oznaczona | 250,0        | -     | -              | 7,5               | 11,3             |

Próbki wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych, które poddawano analizie sitowej, zawierały w klasie ziarnowej powyżej 0,250 mm zanieczyszczenia w postaci kawałków drewna, które odrzucono.

## 5. Metodyka badań

Po przeprowadzeniu analiz sitowych wtórne odpady barytowo – fluorytowe poddano flotacji w celu selektywnego rozdzielenia  $\text{BaSO}_4$  od  $\text{CaF}_2$ . Do tego celu wykorzystywano laboratoryjną maszynkę flotacyjną typu "Mechanobr" produkcji IMN Gliwice o pojemności komory 1 dm<sup>3</sup>. Zagęszczenie mętów flotacyjnych utrzymywano na poziomie 200 lub 250 g/dm<sup>3</sup>. Testy te wykonywano w Laboratorium Analitycznym Zakładu Przeróbczego Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie – Gorcach oraz w Laboratorium Przeróbki Kopalin Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Po sporządzeniu zawiesiny i dodaniu odczynników flotacyjnych nadawę agitowano przez trzy minuty. Potem otwierano dopływ powietrza i rozpoczynano trwającą 6 minut flotację, podczas której przez każde 3 minuty zbierano wyniesiony do warstwy piany produkt. Następnie uzyskane produkty suszono, ważono i oznaczano w nich zawartość  $\text{CaF}_2$  i  $\text{BaSO}_4$ . Oznaczenia zawartości siarczanu baru dokonywano metodą gamma - absorpcyjną za pomocą izotopowego miernika gęstości typu MZB - 2 produkcji Instytutu Badań Jądrowych w

Świerku lub metodą wagową według PN-77/C-84088.10. Zawartość  $\text{CaF}_2$  badano metodą potencjometryczną za pomocą elektrody jonoselektywnej fluorkowej "Radelkis".

Część testów flotacyjnych oraz oznaczenia zawartości  $\text{BaSO}_4$  i  $\text{CaF}_2$  w poszczególnych produktach wzbogacania wykonał zespół pracowników Laboratorium Analitycznego Zakładu Przeróbki Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie - Gorcach pod kierunkiem inż. A. Sokołowskiej i mgr A. Jagodzińskiej.

## 6. Efekty kinetyczne podczas flotacji wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych za pomocą nafty, kwasu oleinowego i mieszaniny tych kolektorów

W celu zbadania wpływu różnych kolektorów na przebieg wzbogacania i selektywność rozdziału barytu od fluorytu wykonano szereg flotacji laboratoryjnych, które przy współudziale autora tej pracy wykonano w Laboratorium Analitycznym Zakładu Przeróbczego Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie – Gorcach w roku 1998. W pierwszej serii przeprowadzono testy flotacyjne z samą naftą jako kolektorem, jej mieszaniną z HOI w różnych proporcjach oraz z samym HOI. Najbardziej selektywny przebieg procesu przy jednocześnie dużym uzysku i zawartości barytu oraz fluorytu w poszczególnych produktach uzyskano po zastosowaniu nafty oraz mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 5 ÷ 9 oraz na rysunku 7.

**Tabela 5**  
Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy użyciu nafty  
**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** 6,9 - 8,0

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>$\text{BaSO}_4$ | Uzysk<br>$\text{BaSO}_4$ |                     | Zawartość<br>$\text{CaF}_2$ | Uzysk<br>$\text{CaF}_2$ |                     |
|------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|
|                  | $\Sigma\gamma$        |                              | $\varepsilon$            | $\Sigma\varepsilon$ |                             | $\varepsilon$           | $\Sigma\varepsilon$ |
|                  | %                     | %                            | %                        | %                   | %                           | %                       | %                   |
| Koncentrat       | 13,8                  | 69,9                         | 67,5                     | 67,5                | 10,1                        | 9,1                     | 9,1                 |
| Półprodukt       | 30,7                  | 24,9                         | 29,5                     | 97,0                | 75,0                        | 83,7                    | 92,8                |
| Odpad            | 69,3                  | 0,6                          | 3,0                      | 3,0                 | 1,6                         | 7,2                     | 7,2                 |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 14,3                         | -                        | 100,0               | 15,3                        | -                       | 100,0               |
| Nadawa oznaczona | -                     | 14,0                         | -                        | -                   | 15,1                        | -                       | -                   |

**Tabela 6**

Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy użyciu mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10

**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, kwas oleinowy 162 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** 6,9 - 8,0

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |      |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε                            | ε                         | Σε   |       |
|                  | %                     | %                              | %                          | %                             | %                         | %    |       |
| Koncentrat       | 15,5                  | 72,8                           | 70,9                       | 70,9                          | 10,8                      | 8,5  | 8,5   |
| Półprodukt       | 38,1                  | 18,2                           | 26,0                       | 96,9                          | 72,0                      | 83,0 | 91,5  |
| Odpad            | 61,9                  | 0,8                            | 3,1                        | 3,1                           | 2,7                       | 8,5  | 8,5   |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 15,9                           | -                          | 100,0                         | 19,6                      | -    | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 15,6                           | -                          | -                             | 19,9                      | -    | -     |

**Tabela 7**

Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy użyciu mieszaniny nafty i kwasu oleinowego w stosunku 1:1

**kolektor:** nafta 1620 g/Mg, kwas oleinowy 1782 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681,6 g/Mg i Barytex 1746,4 g/Mg, **pH** 8,5 - 8,8

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |      |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε                            | ε                         | Σε   |       |
|                  | %                     | %                              | %                          | %                             | %                         | %    |       |
| Koncentrat       | 8,3                   | 69,8                           | 40,6                       | 40,6                          | 19,0                      | 8,2  | 8,2   |
| Półprodukt       | 31,4                  | 25,9                           | 48,8                       | 89,4                          | 74,0                      | 89,3 | 97,5  |
| Odpad            | 68,6                  | 2,2                            | 10,6                       | 10,6                          | 0,7                       | 2,5  | 2,5   |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 13,3                           | -                          | 100,0                         | 19,2                      | -    | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 13,3                           | -                          | -                             | 19,5                      | -    | -     |

**Tabela 8**

Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy użyciu kwasu oleinowego

**kolektor:** kwas oleinowy 1782 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681,6 g/Mg i Barytex 1746,4 g/Mg, **pH** 8,5 - 8,8

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |      |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε                            | ε                         | Σε   |       |
|                  | %                     | %                              | %                          | %                             | %                         | %    |       |
| Koncentrat       | 7,9                   | 44,4                           | 37,3                       | 37,3                          | 50,3                      | 19,5 | 19,5  |
| Półprodukt       | 29,7                  | 19,7                           | 45,5                       | 82,8                          | 73,0                      | 77,8 | 97,3  |
| Odpad            | 70,3                  | 2,3                            | 17,2                       | 17,2                          | 0,8                       | 2,7  | 2,7   |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 9,4                            | -                          | 100,0                         | 20,5                      | -    | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 9,1                            | -                          | -                             | 20,7                      | -    | -     |

W celu zbadania wpływu na flotację wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych innych kolektorów apolarnych oraz w celu potwierdzenia, że na flotację przy użyciu nafty nie mają wpływu obecne w niej dodatki, w Laboratorium Przeróbki Kopalin Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej autor tej rozprawy przeprowadził testy laboratoryjne z wykorzystaniem samego heptanu, jednego z głównych składników nafty, o klasie czystości „czysty do analiz”. Otrzymane wyniki pokazano w tabeli 9 oraz na rysunku 7.

**Tabela 9**  
 Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy użyciu heptanu  
**kolektor:** Heptan 2430 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** ~ 8,0

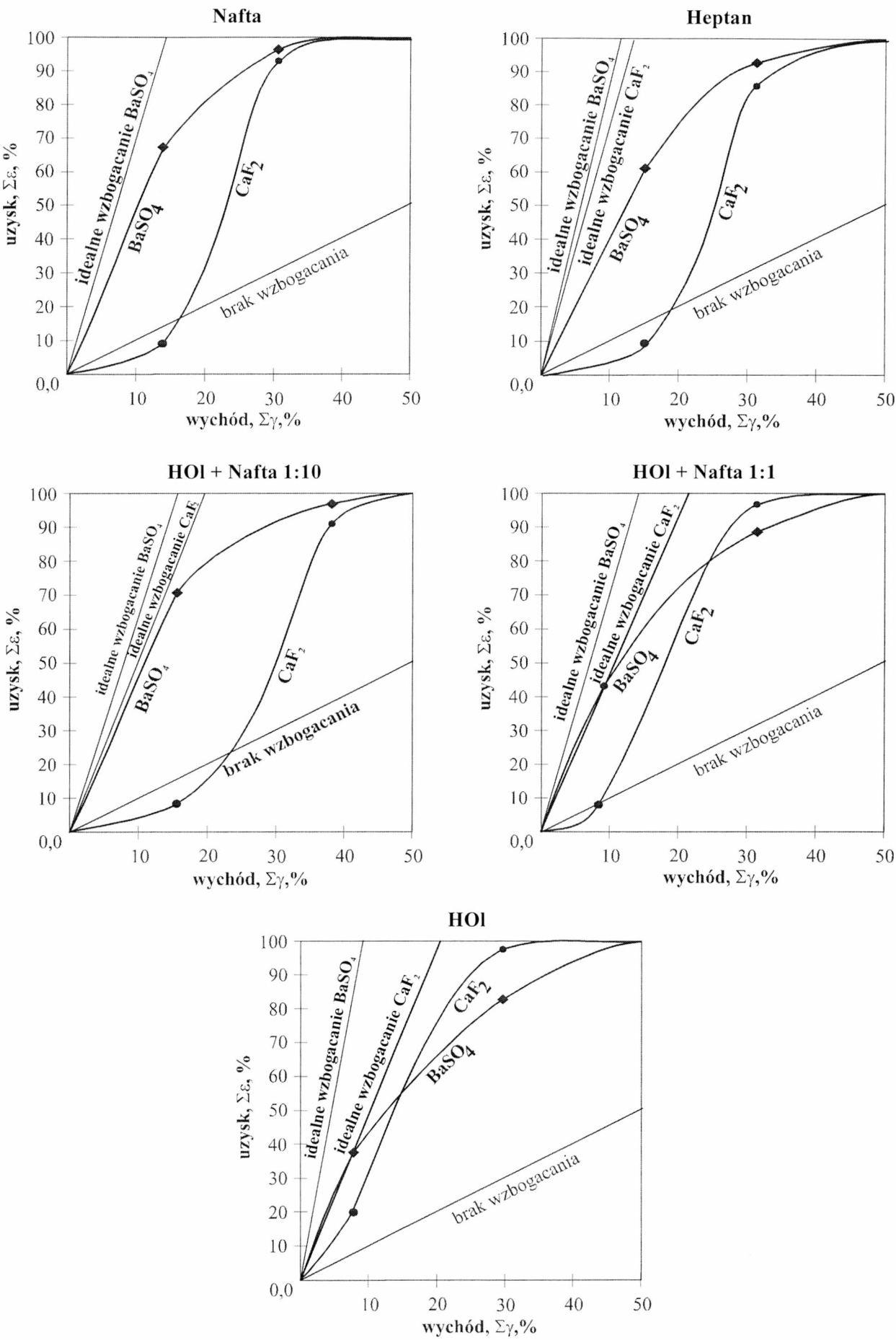
| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |      |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε                            |                           | ε    | Σε    |
|                  | %                     | %                              | %                          | %                             | %                         | %    | %     |
| Koncentrat       | 15,1                  | 46,3                           | 61,3                       | 61,3                          | 9,2                       | 9,5  | 9,5   |
| Półprodukt       | 31,2                  | 21,7                           | 31,4                       | 92,7                          | 78,2                      | 76,8 | 86,3  |
| Odpad            | 68,8                  | 1,2                            | 7,3                        | 7,3                           | 0,9                       | 4,2  | 4,2   |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 11,4                           | -                          | 100,0                         | 14,6                      | -    | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 11,2                           | -                          | -                             | 14,5                      | -    | -     |

Analiza bilansów wzbogacania przedstawionych w tabelach 5 ÷ 9 oraz krzywych Mayera pokazanych na rysunkach 6 i 7 wskazuje, że najlepsze wyniki flotacji uzyskano stosując w charakterze kolektora naftę oraz mieszaninę kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10. Dla tych kolektorów, na podstawie danych pokazanych w tabelach 5 i 6, uzyskano koncentrat zawierający 69,9% BaSO<sub>4</sub> z uzyskiem 67,6% i 10,1% CaF<sub>2</sub> z uzyskiem 9,1% przy wychodzie 13,8% oraz półprodukt (koncentrat fluorytowy) zawierający 24,9% BaSO<sub>4</sub> z uzyskiem 29,5% i 75% CaF<sub>2</sub> z uzyskiem 83,7% przy wychodzie 16,9% w przypadku użycia nafty oraz koncentrat zawierający 72,8% BaSO<sub>4</sub> z uzyskiem 70,9% i 10,8% CaF<sub>2</sub> z uzyskiem 8,5% przy wychodzie 15,5% oraz półprodukt (koncentrat fluorytowy) zawierający 18,2% BaSO<sub>4</sub> z uzyskiem 26% i 72% CaF<sub>2</sub> z uzyskiem 83% przy wychodzie 22,6% w przypadku użycia jako kolektora mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10.



Rysunek 7

Flotacja wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy użyciu różnych kolektorów



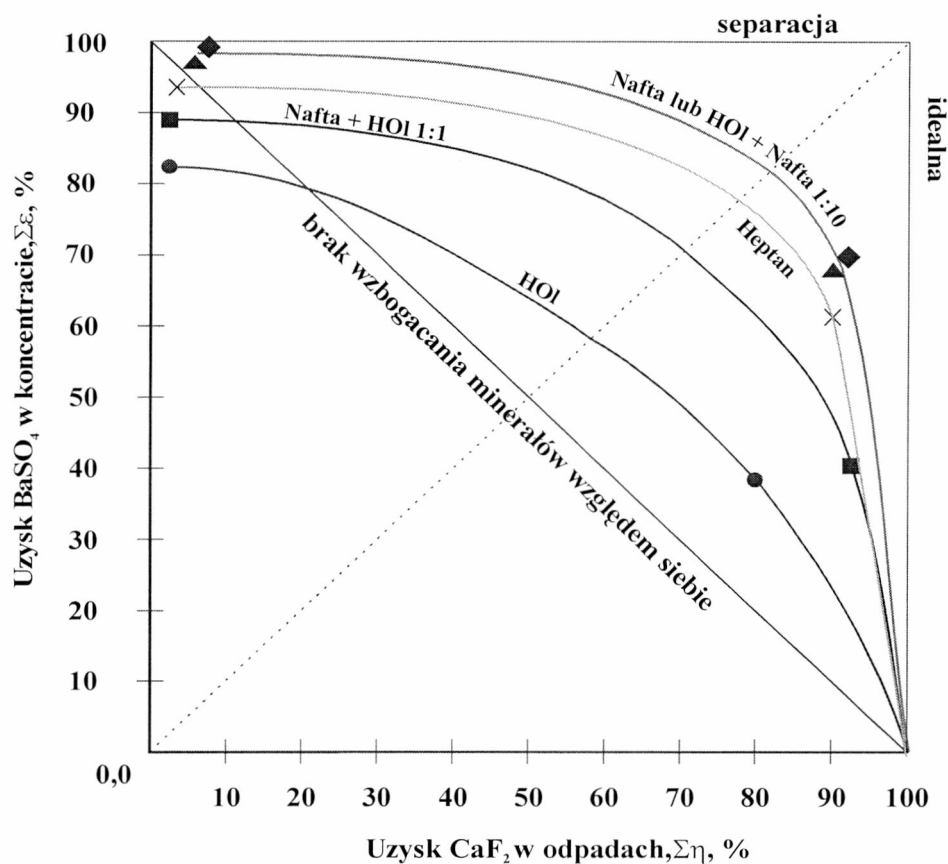
W obu wymienionych przypadkach analiza krzywych Mayera wykazuje istnienie efektu kinetycznego, który objawia się tym, że w koncentracie odbieranym w czasie pierwszych trzech minut flotacji znajduje się znacznie więcej barytu niż fluorytu. Podczas następnych trzech minut zanika flotacja barytu, a następuje wzbogacanie fluorytu. Ilość  $\text{CaF}_2$  w produkcie pianowym po 6 minutach jest w przybliżeniu równa ilości barytu po trzech minutach flotacji. Zwiększenie ilości HOI w układzie flotacyjnym (użycie jako kolektora mieszaniny HOI i nafty w stosunku 1:1) powoduje widoczne zmniejszenie różnic w czasie flotacji barytu i fluorytu aż do niemal całkowitego zaniku efektu, po wyeliminowaniu z układu nafty. Test flotacyjny przeprowadzony z użyciem innego kolektora apolarnego – heptanu dał wyniki podobne do tych, jakie otrzymano z wykorzystaniem nafty. Zauważyć trzeba jednak, że dla osiągnięcia podobnych rezultatów konieczne było użycie dwukrotnie większej ilości heptanu niż nafty. Pozytywne wyniki uzyskane podczas flotacji z wykorzystaniem heptanu wskazują, że na jej przebieg wpływ ma rzeczywiście obecność kolektora apolarnego - nafty, a nie obecność w niej zanieczyszczeń.

Dla oceny selektywności rozdziału  $\text{BaSO}_4$  od  $\text{CaF}_2$  w poszczególnych produktach otrzymanych podczas testów flotacyjnych z użyciem różnych kolektorów sporządzono krzywe wzbogacania Mayera, które pokazano już na rysunku 7 a także krzywe Fuerstenau'a umożliwiające jednoczesne porównanie wzbogacania dwóch składników. Na wykresie Fuerstenau'a ważną rolę pełnią dwie przekątne wykresu, gdyż położenie wybranego punktu na wykreślonej w tym układzie krzywej względem przekątnych, pozwala na ocenę selektywności rozdziału w tym punkcie. Jedna z przekątnych ma początek w punkcie o współrzędnych (0,0) druga zaś (100,0). Punkt przecięcia się krzywej wzbogacania z przekątną mającą początek w punkcie (0,0) jest miejscem, w którym uzysk jednego składnika w koncentracie równy jest uzyskowi drugiego w odpadzie. Z tego względu wartość współrzędnej punktu przecięcia krzywej wzbogacania z tą przekątną, zwanej wskaźnikiem separacji, może służyć do porównania selektywności rozdziału tych minerałów przy użyciu różnych metod wzbogacania. Pole na prawo od tej przekątnej wskazuje, że uzysk  $\text{BaSO}_4$  jest większy niż  $\text{CaF}_2$ , a na lewo na sytuację odwrotną. Selektywność rozdziału jest tym większa im dalej dany punkt jest położony od przekątnej braku wzbogacania, a bliżej wierzchołka o współrzędnych (0,0) lub (100, 100). Krzywe Fuerstenau'a dla flotacyjnego wzbogacania wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy użyciu różnych kolektorów pokazano na rysunku 8.

Analiza krzywych przedstawionych na rysunku 8 oraz odczytanych z nich wartości wskaźnika separacji (tabela 10) potwierdza wnioski wyciągnięte na podstawie krzywych Mayera. Największa selektywność rozdziału ma miejsce przy użyciu w charakterze kolektora nafty i mieszaniny HOL i nafty w stosunku objętościowym 1:10. Zastosowanie tych zbieraczy pozwala więc na otrzymywanie selektywnych koncentratów barytowych i fluorytowych.

**Rysunek 8**

Krzywe Fuerstenau’a dla flotacyjnego wzbogacania wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy użyciu różnych kolektorów



**Tabela 10**

Wartość wskaźnika separacji dla wzbogacania wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy użyciu różnych kolektorów

| Układ flotacyjny                          | Wskaźnik separacji |
|-------------------------------------------|--------------------|
| 1. Flotacja z HOL                         | 57/57              |
| 2. Flotacja z mieszaniną HOL i nafty 1:1  | 70/70              |
| 3. Flotacja z heptanem                    | 77/77              |
| 4. Flotacja z mieszaniną HOL i nafty 1:10 | 81/81              |
| 5. Flotacja z naftą                       | 81/81              |

W celu wyjaśnienia przyczyny selektywnego rozdziału barytu od fluorytu przez wykorzystanie zaobserwowanego efektu kinetycznego polegającego na różnym czasie flotacji barytu i fluorytu postawiono trzy hipotezy:

- \* podczas flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych zastosowano zbyt krótki czas agitacji nadawy z kolektorem flotacyjnym, przez co nie wszystkie ziarna fluorytu uzyskały hydrofobowość wystarczającą do skutecznej flotacji,
- \* ponieważ wtórne odpady barytowo – fluorytowe powstały w wyniku flotacji nadawy, z której odzyskiwano baryt stosując jako kolektor kwas oleinowy i kwas cytrynowy jako depresor fluorytu, to powierzchnia  $\text{CaF}_2$  pokryta jest cytrynianem wapnia, który utrudnia adsorpcję kolektora na jego powierzchni,
- \* w obszarze pH, w którym prowadzona jest flotacja, pod wpływem użytego kolektora, następuje selektywna hydrofobowa koagulacja barytu, co powoduje jego wcześniejszą flotację.

W celu potwierdzenia lub wykluczenia postawionych hipotez przeprowadzono odpowiednie badania, których rezultaty przedstawiono w następnych rozdziałach.

## **7. Wpływ czasu agitowania nadawy z kolektorem flotacyjnym na przebieg flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych**

Badania wpływu czasu agitowania nadawy z kolektorem na wyniki flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych wykonano w warunkach identycznych jak opisano w rozdziale 5. Jako kolektora flotacyjnego użyto nafty w ilości 1472 g/Mg, który agitowano z nadawą przez odpowiednio 1, 2, 4 i 5 minut. W tej serii pomiarowej jako kolektor flotacyjny używana jest sama nafta. Nie powinno to wpłynąć na przebieg flotacji i interpretację jej wyników ponieważ rezultaty dotąd uzyskiwane przy użyciu nafty lub jej mieszaniny z HOI w proporcji 10:1 były bardzo zbliżone. Otrzymane rezultaty przedstawiono w tabelach 11 ÷ 14, na rysunku 9 w formie krzywych Mayera oraz na rysunku 10 jako krzywe Fuerstenau'a.

**Tabela 11**

Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy czasie kondycjonowania nadawy z kolektorem wynoszącym 1 minuta

**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** ~ 8,0

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> |       | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------|-------------------------------|---------------------------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε    |                               | ε                         | Σε    |
|                  | %                     | %                              | %                          | %     | %                             | %                         | %     |
| Koncentrat       | 15,6                  | 60,5                           | 73,7                       | 73,7  | 60,6                          | 49,2                      | 49,2  |
| Półprodukt       | 19,3                  | 18,7                           | 5,5                        | 79,2  | 25,4                          | 5,0                       | 54,2  |
| Odpad            | 80,7                  | 3,3                            | 45,9                       | 45,9  | 10,9                          | 45,9                      | 45,9  |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 12,8                           | -                          | 100,0 | 19,2                          | -                         | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 12,6                           | -                          | -     | 19,5                          | -                         | -     |

**Tabela 12**

Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy czasie kondycjonowania nadawy z kolektorem wynoszącym 2 minuty

**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** ~ 8,0

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> |       | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------|-------------------------------|---------------------------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε    |                               | ε                         | Σε    |
|                  | %                     | %                              | %                          |       | %                             | %                         |       |
| Koncentrat       | 11,9                  | 70,3                           | 59,0                       | 59,0  | 10,8                          | 7,5                       | 7,5   |
| Półprodukt       | 21,7                  | 31,6                           | 21,8                       | 80,8  | 5,4                           | 37,9                      | 45,4  |
| Odpad            | 78,3                  | 3,5                            | 19,2                       | 19,2  | 54,6                          | 54,6                      | 54,6  |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 14,2                           | -                          | 100,0 | 17,2                          | -                         | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 14,3                           | -                          | -     | 17,8                          | -                         | -     |

**Tabela 13**

Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy czasie kondycjonowania nadawy z kolektorem wynoszącym 4 minuty

**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** ~ 8,0

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> |       | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------|-------------------------------|---------------------------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε    |                               | ε                         | Σε    |
|                  | %                     | %                              | %                          | %     | %                             | %                         | %     |
| Koncentrat       | 13,1                  | 68,2                           | 60,8                       | 60,8  | 13,3                          | 8,8                       | 8,8   |
| Półprodukt       | 28,0                  | 21,0                           | 31,2                       | 82,0  | 65,2                          | 48,8                      | 57,6  |
| Odpad            | 72,0                  | 3,7                            | 18,0                       | 18,0  | 11,7                          | 42,4                      | 42,4  |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 14,7                           | -                          | 100,0 | 19,9                          | -                         | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 14,6                           | -                          | -     | 19,4                          | -                         | -     |

**Tabela 14**

Flotacja wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych przy czasie kondycjonowania nadawy z kolektorem wynoszącym 5 minut

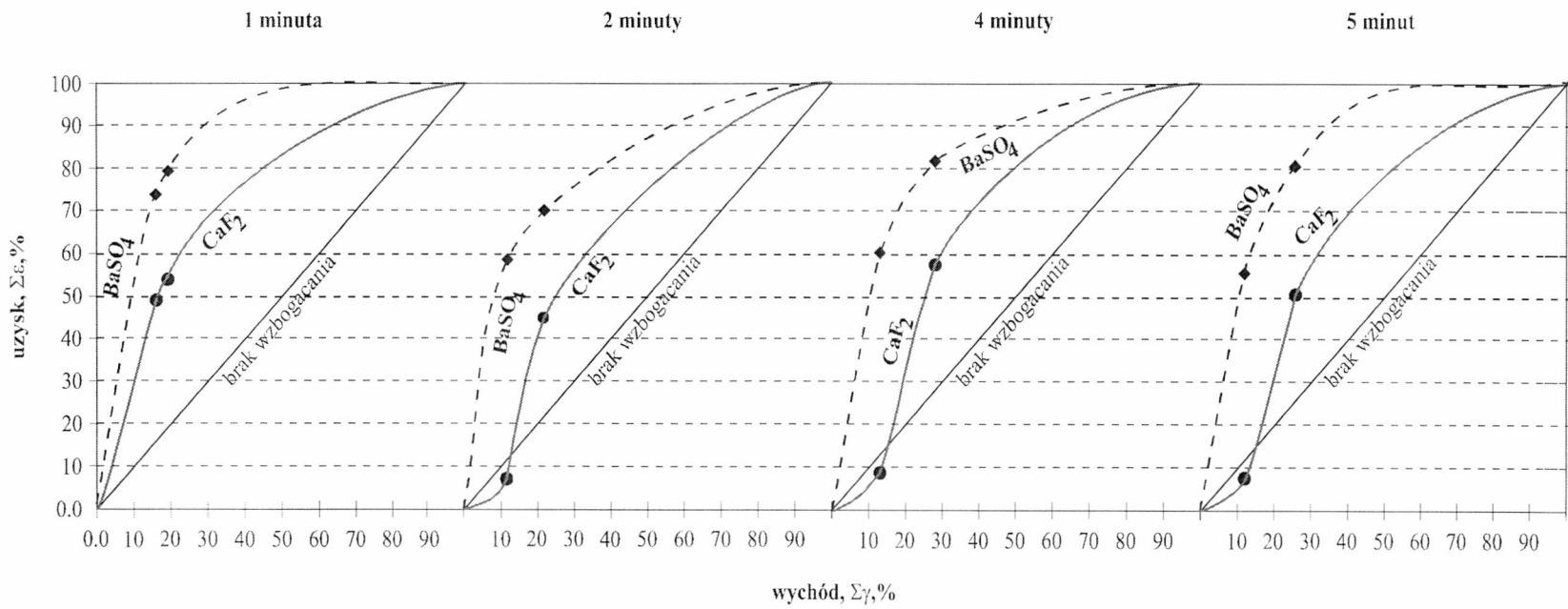
**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** ~ 8,0

| Produkt          | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>BaSO <sub>4</sub> | Uzysk<br>BaSO <sub>4</sub> |       | Zawartość<br>CaF <sub>2</sub> | Uzysk<br>CaF <sub>2</sub> |       |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------|-------------------------------|---------------------------|-------|
|                  | Σγ                    |                                | ε                          | Σε    |                               | ε                         | Σε    |
|                  | %                     | %                              | %                          | %     | %                             | %                         | %     |
| Koncentrat       | 12,2                  | 69,8                           | 55,7                       | 55,7  | 12,1                          | 7,5                       | 7,5   |
| Półprodukt       | 13,9                  | 28,0                           | 25,4                       | 81,1  | 61,1                          | 43,1                      | 50,6  |
| Odpad            | 74,0                  | 3,9                            | 18,9                       | 18,9  | 13,1                          | 49,3                      | 49,3  |
| Nadawa z bilansu | 100,0                 | 15,3                           | -                          | 100,0 | 19,6                          | -                         | 100,0 |
| Nadawa oznaczona | -                     | 15,6                           | -                          | -     | 19,5                          | -                         | -     |

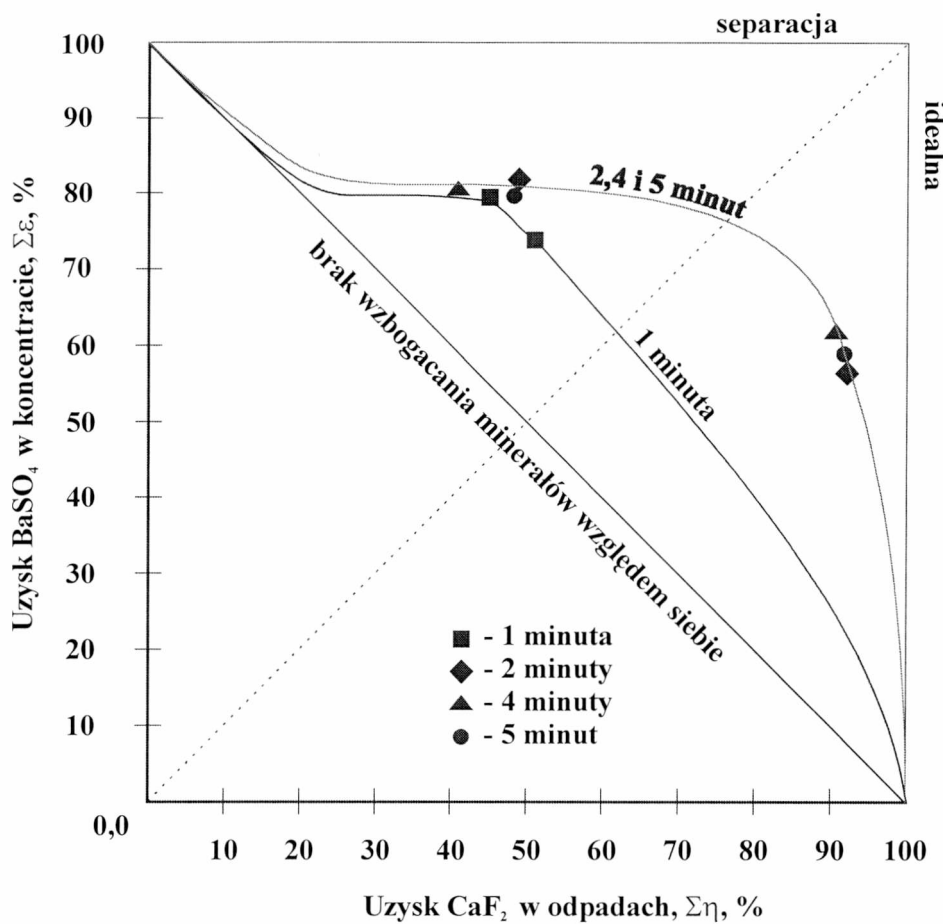
Analiza przedstawionych na rysunku 9 krzywych Mayera sporządzonych dla różnych czasów kondycjonowania nadawy ze zbieraczem flotacyjnym wskazuje, że czas kondycjonowania powyżej 1 minuty nie wpływa znacząco na selektywność rozdziału. Potwierdzają to również dane odczytane z krzywych Fuerstenau’a (rysunek 10), które jako wskaźnik separacji przedstawiono w tabeli 12. Analiza tych danych pozwala stwierdzić, że najniższą wartość wskaźnika separacji uzyskano dla czasu kondycjonowania wynoszącym 1 minutę (62/62). Dla pozostałych czasów kondycjonowania wynoszących 2, 4 i 5 minut wartość wskaźnika separacji nie zmienia się znacząco i waha się odpowiednio w granicach 68/68 ÷ 72/72. Rozrzut wskaźnika separacji jest więc niewielki, co potwierdza wniosek o braku wpływu czasu kondycjonowania nadawy z kolektorem na rezultaty flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych. Na tej podstawie stwierdzić można także, że czas kondycjonowania powyżej 1 minuty jest wystarczający do hydrofobizacji ziaren barytowych i fluorytowych.

Rysunek 9

Wpływ czasu agitacji nadawy z kolektorem na przebieg flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych



**Rysunek 10**  
Wykres Fuerstenau’a dla flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy różnym czasie kondycjonowania nadawy z kolektorem flotacyjnym



**Tabela 15**  
Wartość wskaźnika separacji dla wzbogacania wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy różnym czasie kondycjonowania nadawy z kolektorem flotacyjnym

| Czas kondycjonowania | Wskaźnik separacji |
|----------------------|--------------------|
| 1 minuta             | 62/62              |
| 2, 4 i 5 minut       | 68 ÷ 72/68 ÷ 72    |



## **8. Badanie obecności powłoki cytrynianu wapnia na fluorycie wchodzącym w skład wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych**

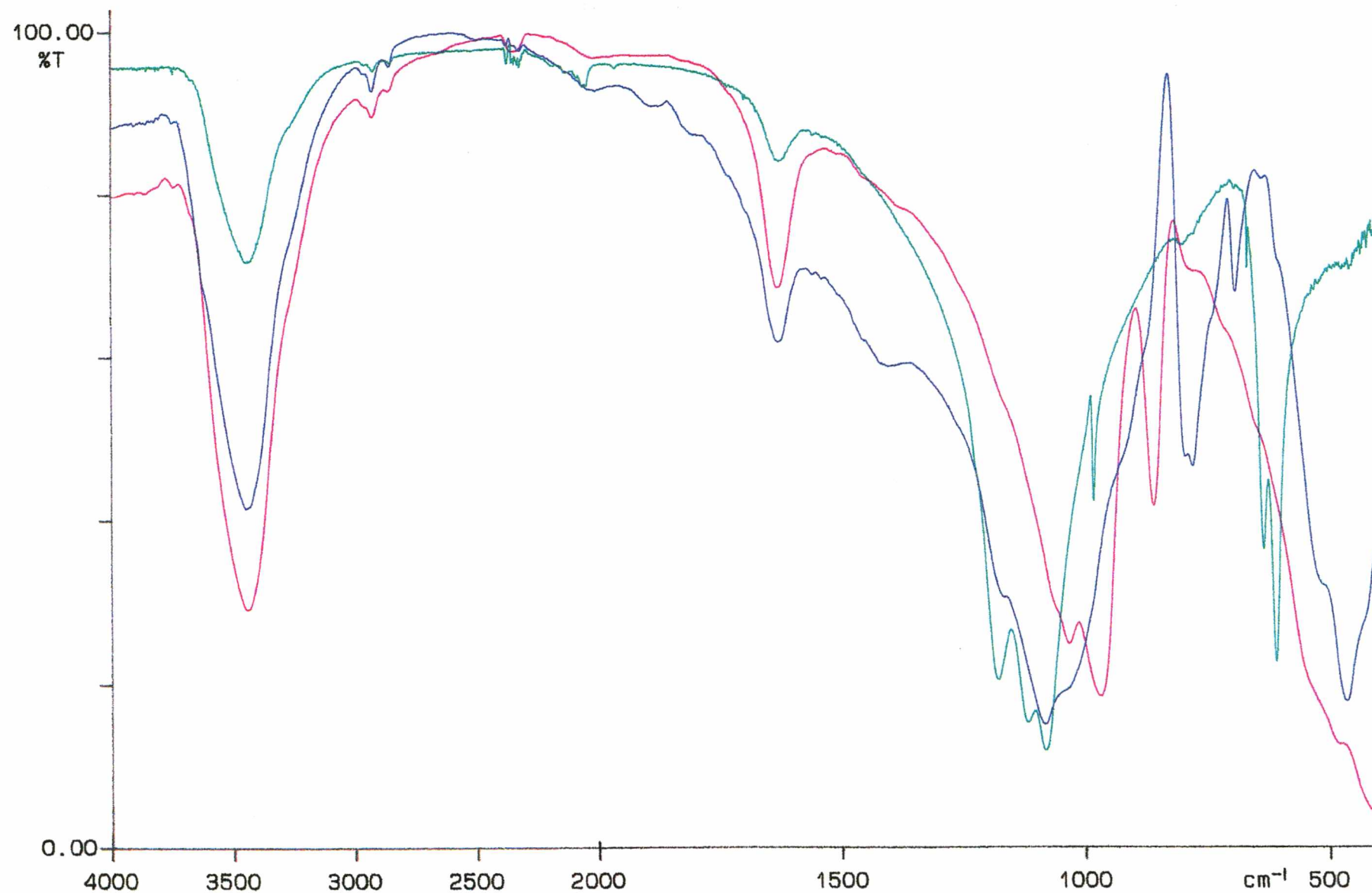
Jak wspomniano wyżej, stanowiące przedmiot badań wtórne odpady barytowo – fluorytowe powstały w wyniku wzbogacania nadawy, z której już dwukrotnie metodą flotacyjną, za pomocą różnych kolektorów, odzyskiwano baryt, depresując fluoryt kwasem cytrynowym. Istnieje zatem prawdopodobieństwo, że na ziarnach fluorytu zachowała się stara powłoka cytrynianu wapnia, która utrudnia adsorpcję kolektora na tym mineralu i jest to przyczyna przesunięcia w czasie flotacji fluorytu względem barytu. Aby potwierdzić lub wykluczyć tą hipotezę wykonano widma absorpcyjne i powierzchniowe (ATR) w podczerwieni dla czystych minerałów barytu i fluorytu, wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych, naturalnego surowca barytowo – fluorytowego oraz cytrynianu wapnia. Dodatkowo sporządzono widmo ATR wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych po przemyciu ich wodą, co miało spowodować wyeliminowanie z nich ewentualnego pokrycia cytrynianem wapnia, którego rozpuszczalność w wodzie wynosi  $0,85 \text{ g/dm}^3$  (CRC Handbook, 1986 – 1987). W tym celu 130 g suchych wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych zalano  $100 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. Następnie całość, w celu uniemożliwienia parowania wody, przykryto i odstawiono na 3 dni. Po tym czasie wodę odsączono otrzymując 128,3 g przemitych odpadów. Pozostałą po przesączeniu wodę odparowano, a otrzymaną suchą pozostałość w ilości 0,62 g także poddano analizie w podczerwieni. Widma absorpcyjne w podczerwieni dla wymienionych materiałów przedstawiono na rysunkach 10 ÷ 14.

Otrzymane widma oceniano pod kątem obecności grup  $\text{COO}^-$ , których istnienie mogłoby wskazywać na obecność w badanym materiale cytrynianu wapnia. Z rysunku 13 wynika, że charakterystyczne obszary pochłaniania cytrynianu wapnia to zakres  $1367 \div 1468 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $1561,1 \div 1647,5 \text{ cm}^{-1}$ . Widmo absorpcyjne wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych (rysunki 11, 12 i 13) wykazuje istnienie obszarów pochłaniania dla liczby falowej  $1403,3$  i  $1621,1 \text{ cm}^{-1}$ , co mogłoby wskazywać na istnienie w nich cytrynianu wapnia. Jednak porównanie widma wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych z widmami absorbcyjnymi czystych minerałów barytu i fluorytu (rysunek 11), które nigdy nie były

poddawane działaniu kwasu cytrynowego, także wykazuje istnienie na nich obszaru pochłaniania dla liczby falowej odpowiednio 1625,8 i 1625,4  $\text{cm}^{-1}$ . Stwierdzić zatem należy, że ten obszar pochłaniania występujący w widmie wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych nie może być podstawą do rozpoznania obecności grup  $-\text{COO}^-$ . Wniosek ten dodatkowo potwierdza widmo absorpcyjne wtórnych odpadów barytowo fluorytowych po przemyciu, które również posiada obszar pochłaniania dla liczby falowej 1622,1  $\text{cm}^{-1}$ . Z kolei porównanie widma objętościowego wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych z widmem powierzchniowym (ATR) tego materiału pokazuje (rysunek 12), że widmo ATR wtórnych odpadów wykazuje dla liczby falowej 1403,3  $\text{cm}^{-1}$  pochłanianie na poziomie dużo niższym niż w widmie objętościowym. W przypadku obecności na powierzchni fluorytu cytrynianu wapnia pochłaniania w widmie ATR powinno być wyższe niż w widmie objętościowym. Dodatkowo stwierdzić można obecność obszaru pochłaniania dla liczby falowej 1405,5  $\text{cm}^{-1}$  we wtórnych odpadach barytowo – fluorytowych po przemyciu, co pozwala stwierdzić, że nie pochodzi on od rozpuszczalnych w wodzie pozostałości cytrynianu wapnia. Analiza widma absorpcyjnego suchej pozostałości po odparowaniu wody, którą przemywano wtórne odpady barytowo – fluorytowe (rysunek 14), wykazuje istnienie dwóch obszarów pochłaniania dla liczb falowych odpowiednio 1451,7 oraz 1623,0  $\text{cm}^{-1}$ . Na tej podstawie także nie można potwierdzić obecności cytrynianu wapnia w badanym surowcu barytowo – fluorytowym, gdyż obszar pochłaniania dla liczby falowej 1623,0  $\text{cm}^{-1}$  występuje we wszystkich badanych próbkach, co wyjaśniono wyżej, z kolei obszar pochłaniania dla liczby falowej 1451,7  $\text{cm}^{-1}$  nie występuje na widmie wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych.

Przedstawione obserwacje pozwalają na wyciągnięcie wniosku, że powierzchnie mineralne, zwłaszcza fluorytu, który zawarty jest w poddanych flotacji wtórnych odpadach barytowo – fluorytowych pozbawiona jest cytrynianu wapnia lub jego ilość jest tak mała, że nie ma on większego wpływu na przebieg flotacji. Na tej podstawie odrzucić można hipotezę o wpływie starych pokryw powierzchni fluorytu związkami depresora na obniżenie adsorpcji kolektora flotacyjnego podczas wzbogacania tego minerału. Innym dowodem na to jest także bardzo podobna, jak w przypadku wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych, selektywność rozdziału barytu i fluorytu podczas flotacji syntetycznej mieszaniny tych minerałów, co pokazano w następnym rozdziale.

Rysunek 11. Widmo absorpcyjne w podczerwieni wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych oraz barytu i fluorytu



27a: 27 odpad baryt.-fluoryt.

28a: 28 baryt

Z: 29 Fluoryt Baildon

00/05/17

00/05/17

00/05/17

Rysunek 12. Widmo absorpcyjne oraz objętościowe (ATR) w podczerwieni wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych



27a: 27 odpad baryt.-fluoryt.

Y: 33 odpady bar-fluor po odmyciu

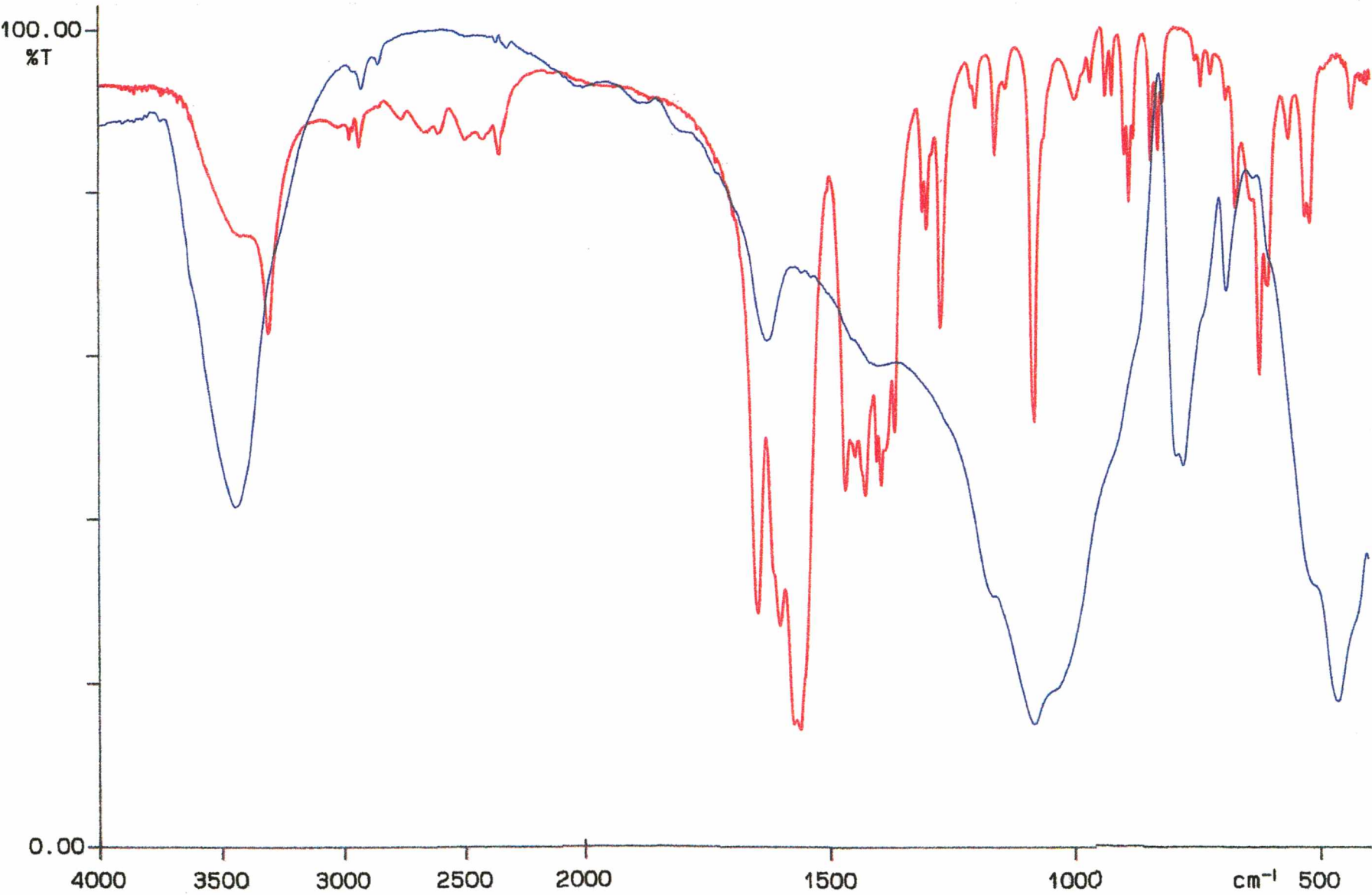
Z: 20 odp.bar-fluor (0.04mm) - ATR

00/05/17

00/05/17

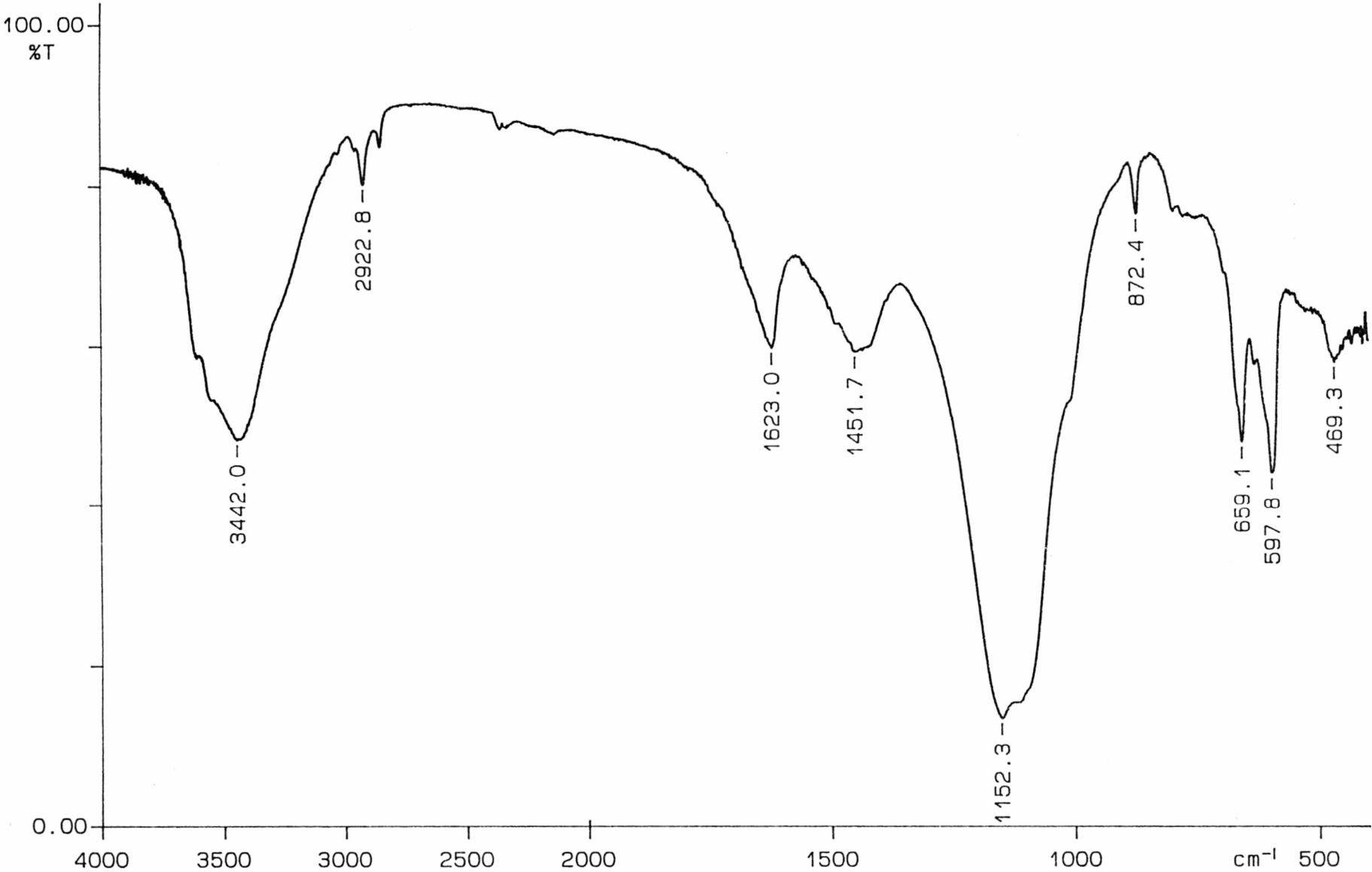
00/05/17

Rysunek 13. Widmo absorpcyjne w podczerwieni wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych oraz cytrynianu wapnia



27a: 27 odpad baryt.-fluoryt.  
Y: 26 Cytrynian Ca

Rysunek 14. Widmo absorpcyjne w podczerwieni suchej pozostałości po przemyciu wtórnych odpadów barytowo - fluorytowych



00/05/17 17:56 FTIR runner  
X: 16 scans, 2.0cm-1, flat, abex  
32 ekstrakt

## 9. Flotacja modelowej mieszaniny zawierającej czyste minerały barytu i fluorytu

Flotację mieszaniny czystych minerałów barytu i fluorytu przeprowadzono w warunkach identycznych jak laboratoryjne flotacje wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych, co opisano w rozdziale 5. Skład flotowanej mieszaniny minerałów dobrano tak, aby był on zbliżony do składu wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych. Nadawa flotacyjna zawierała więc około 15% czystego  $\text{BaSO}_4$  pochodzącego z Kopalni Barytu „Boguszów” w Boguszowie – Gorcach i 20%  $\text{CaF}_2$ , który pochodził z okolic Freibergu (Niemcy). Resztę stanowił kwarc z okolic Jęglowej. Uziarnienie wszystkich minerałów wchodzących w skład tej mieszaniny było mniejsze od 0,160 mm. Poszczególne produkty odbierano odpowiednio po 3 i 6 minutach flotacji. Wyniki uzyskane podczas flotacji przedstawiono w tabeli 12 oraz na rysunkach 15 i 16.

**Tabela 16**

Flotacja mieszaniny czystych minerałów barytu i fluorytu przy użyciu mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10

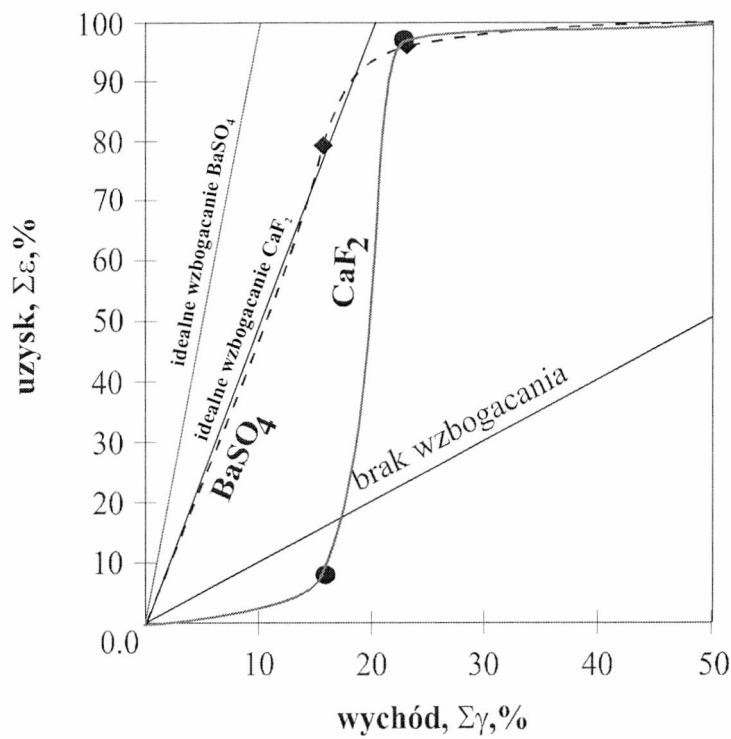
**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, kwas oleinowy 162 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** 8,0 - 8,2

| Produkt i czas<br>flotacji | Wychód<br>skumulowany | Zawartość<br>$\text{BaSO}_4$ | Uzysk<br>$\text{BaSO}_4$ |                     | Zawartość<br>$\text{CaF}_2$ | Uzysk<br>$\text{CaF}_2$ |                     |
|----------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|
|                            | $\Sigma\gamma$        |                              | $\varepsilon$            | $\Sigma\varepsilon$ |                             | $\varepsilon$           | $\Sigma\varepsilon$ |
|                            | %                     | %                            | %                        | %                   | %                           | %                       | %                   |
| Koncentrat (3 min)         | 15,3                  | 78,8                         | 78,9                     | 78,9                | 11,1                        | 8,4                     | 8,4                 |
| Półprodukt (6 min)         | 23,1                  | 10,9                         | 16,6                     | 95,5                | 88,9                        | 88,9                    | 97,3                |
| Odpad                      | 61,4                  | 1,1                          | 4,5                      | 4,5                 | 0,9                         | 2,7                     | 2,7                 |
| Nadawa z bilansu           | 100,0                 | 15,2                         | -                        | 100,0               | 20,3                        | -                       | 100,0               |
| Nadawa oznaczona           | -                     | 15,6                         | -                        | -                   | 20,5                        | -                       | -                   |



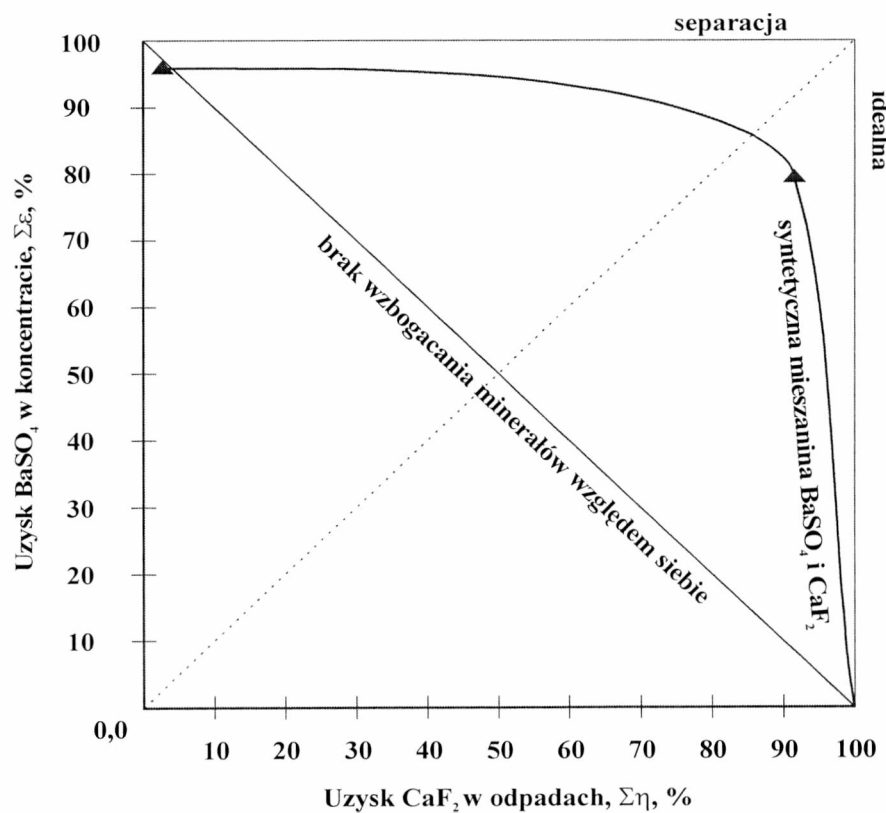
**Rysunek 15**

Flotacja modelowej mieszaniny minerałów barytu i fluorytu przy użyciu mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10 jako kolektora. Warunki flotacji podano w tabeli 16.



**Rysunek 16**

Krzywa Fuerstenau’a dla flotacji modelowej mieszaniny czystych minerałów barytu i fluorytu





Na podstawie danych zawartych w tabeli 16 stwierdzić można, że w wyniku flotacji mieszaniny czystych minerałów barytu i fluorytu uzyskano koncentrat barytowy zawierający o 78,8%  $\text{BaSO}_4$  z uzyskiem 78,9% oraz półprodukt (koncentrat fluorytowy) zawierający 88,9%  $\text{CaF}_2$  z uzyskiem 88,9%. Flotację prowadzono przy pH naturalnym, które zawierało się w przedziale  $8,0 \div 8,2$ . Porównanie krzywej Mayera dla tej flotacji (rysunek 15) z rysunkiem 6 nasuwa wniosek, że wzbogacanie mieszaniny barytu i fluorytu przebiega w sposób podobny do flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych. Na krzywej Mayera (rysunek 15) widoczne jest tu opóźnienie flotacji barytu względem fluorytu, który umożliwia otrzymywanie selektywnych koncentratów barytowych i fluorytowych, co z kolei widać na krzywej Fuerstenau’a pokazanej na rysunku 16. Wskaźnik separacji dla flotacji modelowej mieszaniny czystych minerałów barytu i fluorytu wynosi 85/85, a dla wzbogacania wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych prowadzonego w podobnych warunkach 80/80 (rysunek 8 i tabela 10).

Otrzymana selektywność rozdziału barytu od fluorytu jest podobna do tej, jaką opisuje Łuszkiewicz (1999). Autor ten także wzbogacał wtórne odpady barytowo – fluorytowe z Boguszowa – Gorc przy użyciu kwasu oleinowego jako kolektora flotacyjnego oraz skrobi ziemniaczanej, dwuchromianu potasu lub chlorku glinu jako depresora barytu i szkła wodnego lub fluorku sodu jako depresora krzemianów. Najlepsze wyniki Łuszcikiewicz (1999) uzyskał przy zastosowaniu jako depresora barytu skrobi ziemniaczanej (krochmalu) i dwuchromianu potasu. Otrzymane w ten sposób koncentraty zawierały około 80%  $\text{CaF}_2$  z uzyskiem sięgającym 94% oraz 4,6 %  $\text{BaSO}_4$  z uzyskiem ~14%. Naniesienie tych wyników na krzywą Fuerstenau’a daje wskaźnik separacji wynoszący 89/89. Zastosowanie samego HOI jako zbieracza powodowało, podobnie jak u autora tej pracy, kolektywną flotację barytu i fluorytu.

Z przeprowadzonych dotąd badań wynika, że zróżnicowanie szybkości flotacji barytu i fluorytu w obecności kolektora apolarnego jest zjawiskiem ogólnym, a nie efektem występującym tylko dla wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych. Dla określenia możliwej przyczyny tego zjawiska kinetycznego zdecydowano się na prześledzenie zmian hydrofobowości rozdzielanych minerałów przez wyznaczenie kątów zwilżania i kinetyki flotacji barytu i fluorytu w oparciu o model Varbanova, Forssberga i Hallina.

## 10. Zastosowanie teorii Varbanova, Forsberga i Hallina do opisu wzbogacania surowców barytowo - fluorytowych

Dla określenia kinetyki flotacji barytu i fluorytu oraz wyznaczenia hydrofobowości tych minerałów w warunkach rzeczywistej flotacji wykorzystano teorię Varbanova, Forsberga i Hallina (1993).

Punktem wyjścia do zastosowania teorii Varbanova, Forsberga, Hallina do opisu wzbogacania surowców barytowo - fluorytowych stanowi równanie (22) opisujące zależność wartości stałej prędkości flotacji ( $k$ ) od, między innymi, wartości kąta zwilżania ( $\Theta$ ):

$$k = \frac{3r_p * Q * (1 - \cos \Theta)}{4\pi * r_b^2 * S} \quad (22)$$

Do wykonania eksperymentów, jak już wspomniano w rozdziale 5, wykorzystywano laboratoryjną maszynkę flotacyjną typu "Mechanobr" o polu przekroju poprzecznego celi wynoszącym  $S = 72 * 10^{-4} \text{ m}^2$ , w której utrzymywano prędkość przepływu powietrza  $Q = 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ . Za promień ziarna mineralnego ( $r_p$ ) przyjęto, zgodnie z zaleceniami przedstawionymi w pracy Varbanova i innych (1980), średnią arytmetyczną promieni ziaren mineralnych wszystkich klas ziarnowych poddanych flotacji. W naszym przypadku wzbogacaniu (rozdział 4) poddano ziarna o promieniu  $0 \div 8 * 10^{-5} \text{ m}$ , więc  $r_p = 4 * 10^{-5} \text{ m}$ . Promień pęcherzyka powietrza,  $r_b = 1,55 * 10^{-3} \text{ m}$ , przyjęto na podstawie danych literaturowych (Rubinstein, Melik – Gaikazyan, 1998), gdyż jest to typowy rozmiar pęcherzyków powietrza podczas flotacji z użyciem oleinianów.

Ostatecznie, po przekształceniu równania (22) wzór na kąt zwilżania ma następującą postać:

$$\Theta = \arccos\left(1 - k \frac{4\pi * r_b^2 * S}{3r_p * Q}\right) \quad (28)$$

Występującą w zależności (28) wartość stałej prędkości flotacji ( $k$ ) obliczono z zależności (23):

$$\varepsilon(t) = 1 - \exp(-kt) \quad (23)$$

skąd po przekształceniu otrzymano:

$$k = \frac{-\ln(1 - \varepsilon(t))}{t} \tag{29}$$

gdzie:

$\varepsilon(t)$  - uzysku po czasie (t) trwania flotacji.

Rezultaty obliczeń otrzymanych w oparciu o wyniki flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy użyciu różnych kolektorów (rozdział 5) oraz przedstawione wyżej równania pokazano w tabeli 17. Sposób obliczenia kąta zwilżania dla barytu różnił się od obliczeń wykonanych dla fluorytu. Dla barytu, wykorzystując znaną z tabel 5 ÷ 9 wartość uzysku danego składnika, obliczono na podstawie równania (29) wartość stałej prędkości flotacji i dalej, na podstawie zależności (28), wartość kąta zwilżania dla danego minerału.

Ze względu na opóźnienie flotacji fluorytu względem barytu proces wzbogacania  $\text{CaF}_2$  podzielić można na 2 etapy. W pierwszym etapie (0 ÷ 3 minuty) fluoryt w zasadzie nie flotuje, w drugim zaś (3 ÷ 6 minut) flotacja tego minerału przebiega w sposób podobny jak barytu. Konsekwencją takiego zachowania fluorytu, ze względu na różną kinetykę flotacji, jest różny kształt krzywej wzbogacania podczas kolejnych jego etapów. W rezultacie, aby wyznaczyć wartość stałej prędkości flotacji fluorytu, obliczeń dokonano po uwzględnieniu czasu oczekiwania na flotację ( $t_0$ ), czyli wykorzystując zależność:  $k = \frac{-\ln(1 - \varepsilon(t))}{t - t_0}$ .

**Tabela 17**

Wyniki obliczeń stałej prędkości flotacji (k) oraz kąta zwilżania ( $\Theta$ ) za pomocą równań teorii Varbanova, Forssberga, Hallina. Uzysk w skali 0 ÷ 1 ( 1 = 100%)

| Kolektor flotacyjny |         | Uzysk $\varepsilon(t)$ po czasie 360 s | Stała prędkości flotacji (k) | Kąta zwilżania ( $\Theta$ ) |
|---------------------|---------|----------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|                     |         | -                                      | 1/s                          | stopnie                     |
| Nafta               | Baryt   | 0,970                                  | $9,6 \cdot 10^{-3}$          | 29,6                        |
|                     | Fluoryt | 0,837                                  | $10,0 \cdot 10^{-3}$         | 35,2 ( $t_0 = 180$ s)       |
| Heptan              | Baryt   | 0,927                                  | $7,3 \cdot 10^{-3}$          | 29,8                        |
|                     | Fluoryt | 0,768                                  | $8,1 \cdot 10^{-3}$          | 31,4 ( $t_0 = 180$ s)       |
| HOI + nafta 1:10    | Baryt   | 0,969                                  | $7,2 \cdot 10^{-3}$          | 34,3                        |
|                     | Fluoryt | 0,830                                  | $9,8 \cdot 10^{-3}$          | 34,6 ( $t_0 = 180$ s)       |
| HOI                 | Baryt   | 0,828                                  | $4,9 \cdot 10^{-3}$          | 24,3                        |
|                     | Fluoryt | 0,778                                  | $8,4 \cdot 10^{-3}$          | 32,0 ( $t_0 = 180$ s)       |

Zastosowanie teorii Varbanova, Forssberga i Hallina do opisu zmian hydrofobowości flotacyjnej minerałów barytu i fluorytu podczas flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych z opisanymi kolektorami pozwoliło stwierdzić, że kąt zwilżania barytu i fluorytu w ciągu całej flotacji wynosi, w zależności od zastosowanego kolektora,  $24,3 \div 35,2^\circ$ . Hydrofobowości flotacyjne barytu i fluorytu mierzone w obecności tego samego kolektora są podobne i wartości te są wyższe od hydrofobowości naturalnej  $\text{BaSO}_4$  i  $\text{CaF}_2$  wyznaczonej przez Drzymałę (1993) w aparacie Hallimonda. Podobna wartość kąta zwilżania barytu i fluorytu podczas ich flotacji z tym samym kolektorem wskazuje, że różnice w hydrofobowości nie są przyczyną opóźnienia flotacji fluorytu względem barytu. Do weryfikacji pozostaje więc hipoteza, że powodem powstania różnic w szybkości flotacji jest selektywna hydrofobowa koagulacja barytu, co z kolei powoduje, że przy podobnej hydrofobowości flotuje on szybciej, gdyż wzbogacaniu ulegają nie pojedyncze ziarna lecz ich agregaty. Po wyflotowaniu barytu ilość wolnych pęcherzyków powietrza zwiększa się i następuje wtedy flotacja fluorytu. W celu potwierdzenia tej hipotezy przeprowadzono badania stabilności tych minerałów oraz badanych już w tej pracy wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych.

## **11. Badanie stabilności zawiesin zawierających minerały barytu i fluorytu w mieszaninie kwasu oleinowego i nafty**

Badaniu stabilności poddano zawiesiny, które zawierały wtórne odpady barytowo - fluorytowe a także, dla porównania, czyste minerały barytu i fluorytu oraz mieszaniny czystych minerałów barytu i fluorytu, w proporcji podobnej do tej, w jakiej występują we wtórnych odpadach barytowo - fluorytowych. Fazę ciekłą zawiesiny sporządzono identycznie jak do flotacji laboratoryjnych. Do  $1 \text{ dm}^3$  wody dodano  $1 \text{ cm}^3$  mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10. Fazę stałą stanowił odpowiednio baryt pochodzący z KB „Boguszów”, fluoryt z Freibergu (Niemcy) oraz, podczas innego pomiaru, wtórne odpady barytowe pochodzące ze stawów osadowych zlokalizowanych na terenie Zakładu Przeróbki Barytu w Boguszowie – Gorcach. Do badań użyto frakcji o średnicy ziaren –  $0,04 \text{ mm}$ . Zmiany pH zawiesiny dokonywano przy użyciu kwasu siarkowego o stężeniu  $0,5 \text{ kmol/dm}^3$  oraz wodorotlenku sodu o stężeniu  $1 \text{ kmol/dm}^3$ . Pomiaru stabilności

dokonano za pomocą spektrofotometru typu „Specol”, umieszczając naważki minerałów o masie 0,1 g w kuwetach o pojemności 1 cm<sup>3</sup>. Odczytu przepuszczalności dokonywano w przedziale czasowym 0 ÷ 1 minuty, co 15 sekund, natomiast powyżej 1 minuty, aż do osiągnięcia plateau, co 30 sekund. Przepuszczalność (v) zawiesiny odczytywano w procentach na skali przyrządu, a następnie przeliczano na stabilność (S) wykorzystując zależność:

$$S = (100 - \frac{V_{t=0}}{V_{t=3 \text{ min}}}) * 100\% \quad (30)$$

Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykresy ukazujące zależność stabilności (S) od pH zawiesiny po trzech minutach opadania, co pokazano na rysunku 17.

Analiza wykresu przedstawionego na rysunku 17 pozwala stwierdzić, że przy pH = 8,2 zawiesina składająca się z emulsji wodnej kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10 oraz czystego barytu (rysunek 17b) posiada najmniejszą stabilność. Odpowiada to naturalnemu pH mętów podczas flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych z użyciem mieszaniny HOI i nafty jako kolektora. Przy tej wartości pH następować więc może selektywna koagulacja ziaren barytu. Dla tej wartości samej wartości pH = 8,2 lokalne słabe minimum osiąga również zawiesina, której fazę stałą stanowi mieszanina czystych minerałów barytu i fluorytu (rysunek 17c). Minimum to nie jest znaczne ze względu na, jak podano wyżej, mniejszą zawartość w mieszaninie barytu niż fluorytu oraz stosunkowo grubego uziarnienia próbek, co miało na celu nie doprowadzenie do ich zanieczyszczenia podczas procesu rozdrabniania. Istnienie słabego minimum na krzywej stabilności modelowej mieszaniny barytu i fluorytu wskazuje jednak, że tylko część zawiesiny ulega koagulacji i na podstawie badań stabilności czystego barytu należy przypuszczać, że jest to właśnie BaSO<sub>4</sub>. Gdyby zachodziła heterokoagulacja BaSO<sub>4</sub> i CaF<sub>2</sub>, minimum to byłoby znacznie większe niż dla samego barytu. Zawiesina zawierająca wtórne odpady barytowo – fluorytowe (rysunek 17d), dla tej wartości pH ma podobną stabilność jak mieszanina składająca się z czystych minerałów BaSO<sub>4</sub> i CaF<sub>2</sub>. Drugie minimum stabilności zawiesina, w skład której wchodzi baryt oraz mieszanina czystych minerałów barytu i fluorytu osiąga przy pH ≈ 2, co według Stachurskiego i Oruby (1980) odpowiada pH, przy którym baryt osiąga małe wartości potencjału dzeta z powodu istnienia dużej siły jonowej w roztworze (rysunek 18). Odmienne zachowuje się fluoryt. Zawiesina, której fazę stałą stanowi tylko ten minerał maksymalną stabilność osiąga dla pH ≈ 2 oraz pH ≈ 10. Minimum

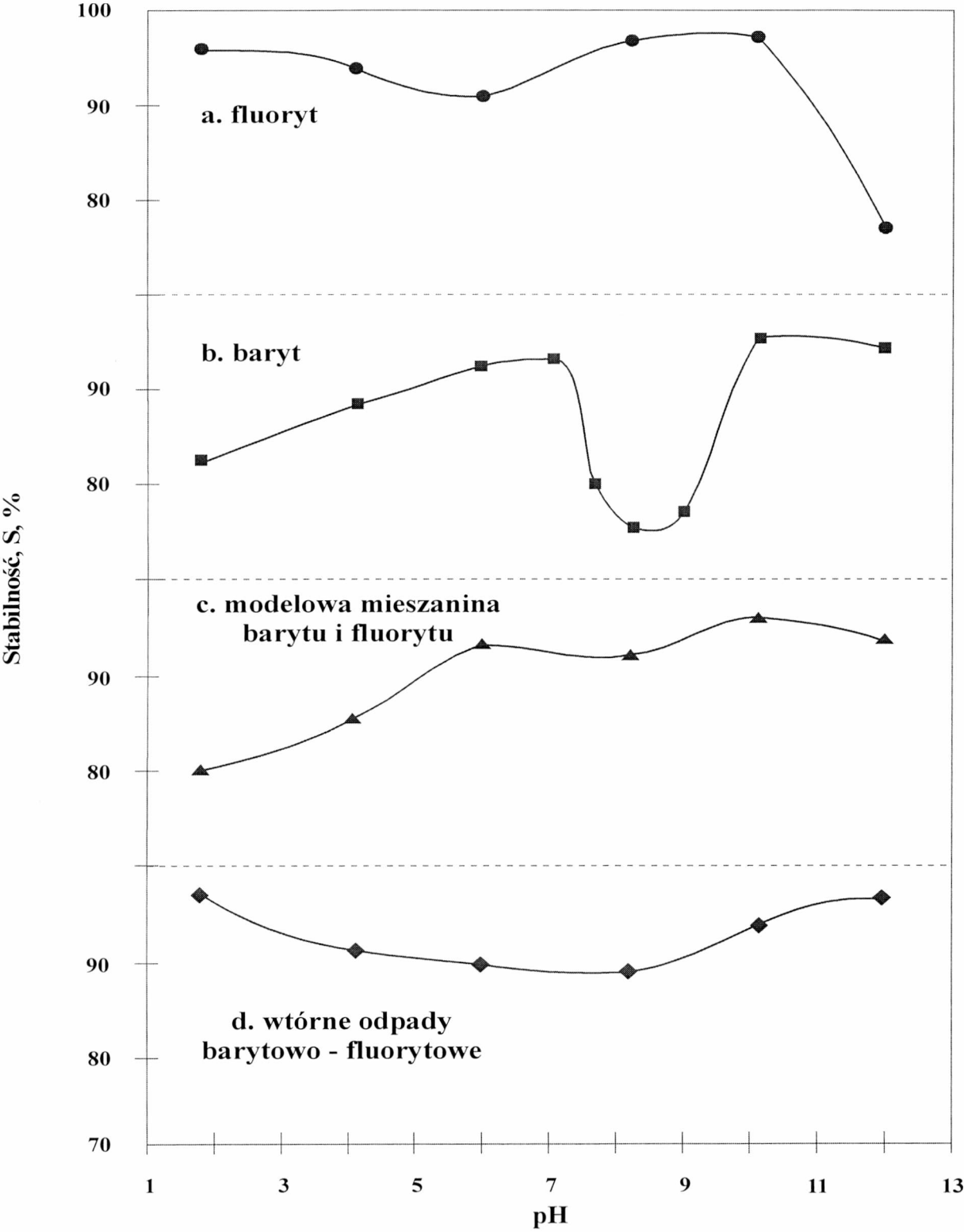
stabilności następuje przy  $\text{pH} \approx 12$ . Z rysunku 17 widać także, że zawiesina, w skład której wchodzi wtórne odpady barytowo – fluorytowe wykazuje zachowanie pośrednie do tego jakie charakteryzuje zawiesinę składającą się z czystego barytu i czystego fluorytu, gdyż zawiera oba te minerały jednocześnie.

Na podstawie powyższego można wysnuć więc przypuszczenie, że przyczyną różnej kinetyki flotacji barytu i fluorytu podczas wzbogacania wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy  $\text{pH } 8 \div 8,2$  może być selektywna koagulacja barytu w obecności HOI i nafty. Zauważyć także należy, że minimum stabilności fluorytu i barytu w obecności wodnego roztworu nafty i HOI nie koresponduje z ich punktem izoelektrycznym, który baryt osiąga dla  $\text{pH} = 4,5 \div 7$ , a fluoryt dla  $\text{pH } 6,9 \div 10,9$ . Brak takiego związku wynika z chemisorpcji HOI na powierzchni badanych minerałów, która zmienia właściwości minerałów i jest niezależna od iep, co jest opisywane w wielu pracach (Leja, 1982).

**Rysunek 17**

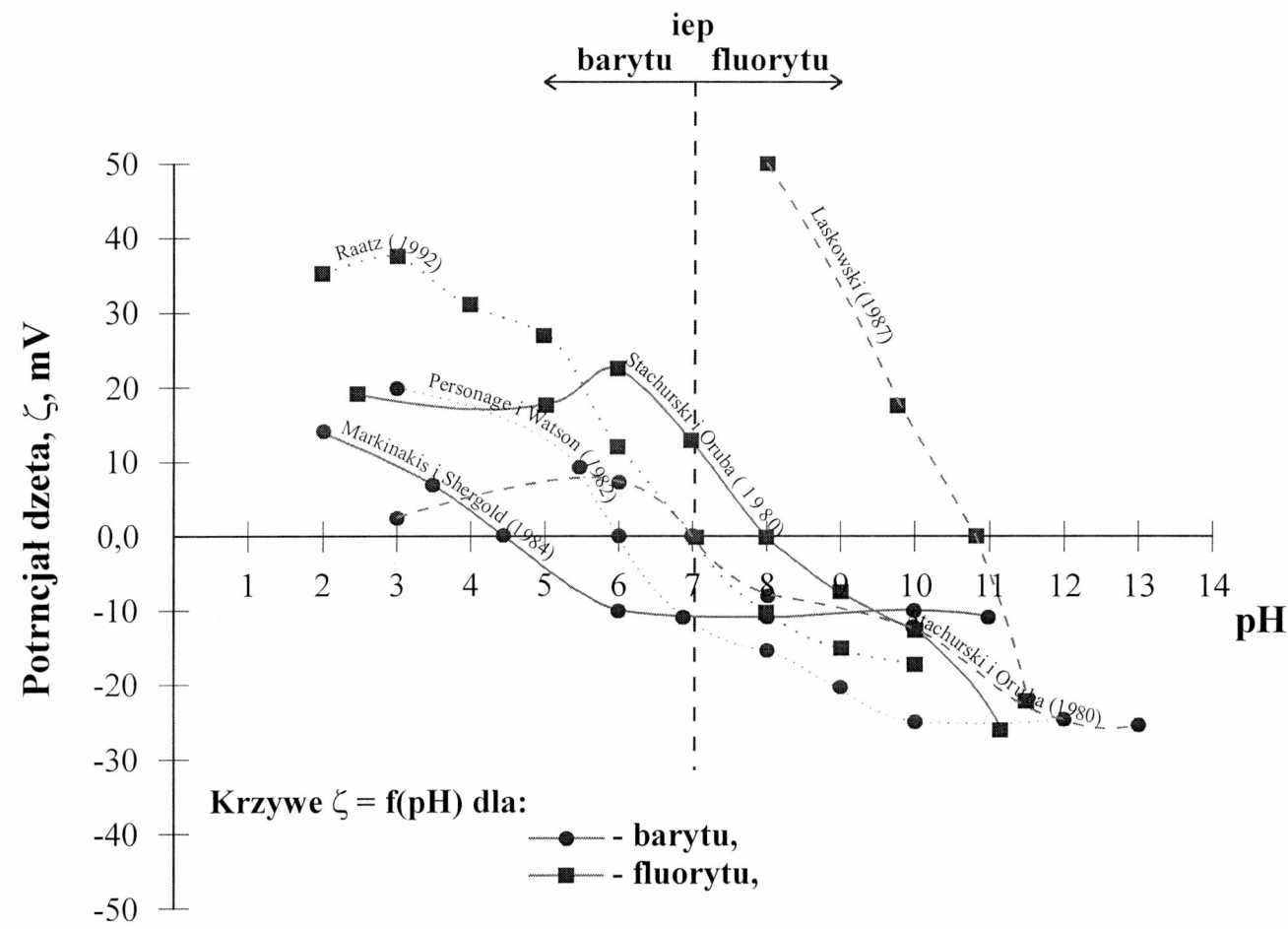
Pomiar stabilności zawiesiny minerałów barytu i fluorytu w obecności wodnego roztworu nafty i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w stosunku objętościowym 1:10 po trzech minutach

a. stabilność fluorytu, b. stabilność barytu, c. stabilność modelowej mieszaniny barytu i fluorytu, d. stabilność wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych



Rysunek 18

Zmiana wartości potencjału dzeta ( $\zeta$ ) barytu ( $\text{BaSO}_4$ ) i fluorytu ( $\text{CaF}_2$ ) w funkcji pH według różnych autorów





### III. Podsumowanie badań

W pracy tej przebadano właściwości flotacyjne surowców barytowo – fluorytowych na przykładzie modelowej mieszaniny tych minerałów oraz wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych. Wtórne odpady barytowo – fluorytowe zawierały  $3 \div 15\%$   $\text{BaSO}_4$  i  $10 \div 25\%$   $\text{CaF}_2$  i pochodziły ze stawów osadowych Zakładu Przeróbki Barytu w Boguszowie - Gorcach. Testy flotacyjne mające na celu znalezienie odpowiedniego kolektora do flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych i otrzymanie selektywnych koncentratów barytowych i fluorytowych wykonano przy użyciu w charakterze zbieracza mieszaniny nafty lub nafty z niewielkim dodatkiem kwasu oleinowego bez użycia depresora. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że następuje przesunięcie w czasie flotacji fluorytu względem barytu, co umożliwia selektywne wzbogacanie tych minerałów. Efekt ten obserwuje się, gdy jako kolektor zastosowany zostanie olej apolarny (heptan, nafta) lub olej apolarny z niewielkim dodatkiem HOI, gdyż selektywność rozdziału barytu od fluorytu spada ze wzrostem ilości kwasu oleinowego w układzie flotacyjnym. Po całkowitym wyeliminowaniu z układu flotacyjnego kolektora apolarnego rozdział barytu od fluorytu staje się nieselektywny. Proces selektywnego rozdziału  $\text{BaSO}_4$  od  $\text{CaF}_2$  przebiega tak, że w ciągu pierwszych trzech minut wzbogacania flotuje głównie baryt, a dopiero później następuje flotacja fluorytu. W celu wyjaśnienia przyczyn obserwowanego efektu kinetycznego wykonano badania dotyczące wpływu czasu kondycjonowania nadawy z kolektorem na przebieg flotacji, obecności starych pokryw cytrynianu wapnia na fluorycie oraz zastosowania samego kolektora apolarnego. Eksperymenty te nie wyjaśniły jednak przyczyn przesunięcia w czasie flotacji fluorytu względem barytu. Interesujące dane dotyczące mechanizmu powstawania efektu kinetycznego przyniosły dopiero badania stabilności zawiesin, których fazę stałą stanowił baryt albo fluoryt lub oba te minerały jednocześnie, a fazę ciekłą wodna emulsja mieszaniny HOI i nafty w stosunku objętościowym 1:10 o stężeniu 0,001%. Badania stabilności sugerują, że przy naturalnym pH flotacji wynoszącym 8,2 baryt ulega selektywnej hydrofobowej koagulacji i jest to najbardziej prawdopodobny czynnik powodujący powstanie różnic w czasie flotacji barytu i fluorytu. Dodatkowo, zastosowanie teorii Varbanova, Forsberga i Hallina do opisu przeprowadzonych testów flotacyjnych wykazało, że w przypadku wzbogacania wtórnych odpadów barytowo -

fluorytowych przy użyciu mieszaniny H<sub>2</sub>O i nafty, minerały barytu i fluorytu charakteryzują się podobnym kątem zwilżania, który wynosi  $30 \div 35^\circ$ . Jednak zachodząca selektywna koagulacja barytu powoduje, że wzbogaca się on szybciej niż fluoryt, gdyż może flotować w postaci agregatów. W pracy wykazano również, że przesunięcie w czasie flotacji fluorytu względem barytu jest zjawiskiem charakterystycznym dla układów zawierających baryt i fluoryt, gdyż zachodzi zarówno dla wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych, jak i dla modelowej mieszaniny obu tych minerałów.

Opisana w tej rozprawie metoda rozdziału fluorytu od barytu pozwala, według danych zawartych w tabeli 6, na otrzymywanie koncentratu barytowego, który zawiera 72,8% BaSO<sub>4</sub> i 10,8% CaF<sub>2</sub> przy wychodzie 15,5% oraz półproduktu będącego koncentratem fluorytowym, który przy wychodzie 22,6% zawiera 72% CaF<sub>2</sub> i 18,2% BaSO<sub>4</sub>. Odpady powstałe w wyniku tego procesu zawierają 0,8% BaSO<sub>4</sub> oraz 2,7% CaF<sub>2</sub> przy wychodzie odpadu 61,9%. Jakość koncentratów oraz ich wychody pokazano w formie graficznej na rysunku 20.

## Rysunek 19

Zmiana uzysku barytu (◆) i fluorytu (●) w funkcji czasu podczas flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy użyciu mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10

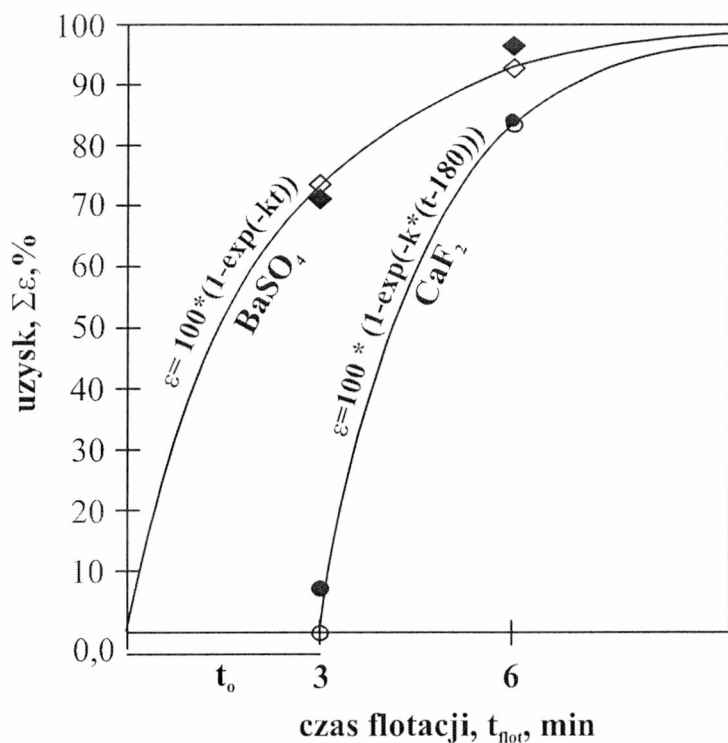
**kolektor:** nafta 1472 g/Mg, kwas oleinowy 162 g/Mg, **spieniacz:** Barfloton 1681 g/Mg, **pH** 6,9 - 8,0

Linia ciągła przechodząca przez punkty (○) i (◇) została wykreślona w oparciu o równanie kinetyczne pierwszego rzędu:

- dla barytu:  $\varepsilon = 100 * (1 - \exp(-7,2 * 10^{-3} * t))$ ,

- dla fluorytu:  $\varepsilon = 100 * (1 - \exp(-9,8 * 10^{-3} * (t - 180)))$ .

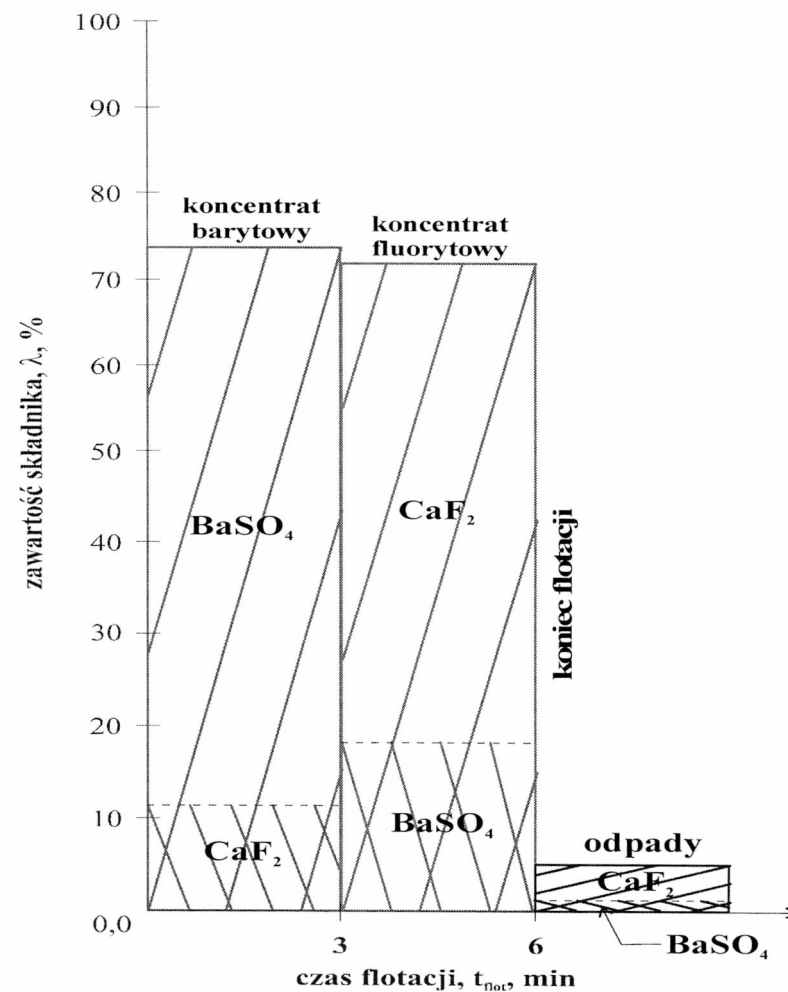
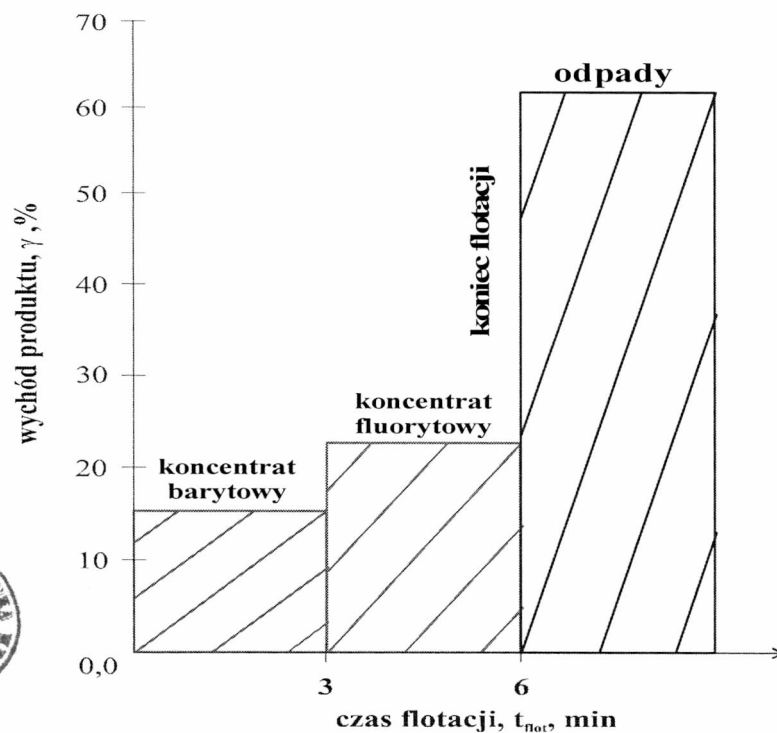
Za stałą prędkości flotacji (k) dla barytu i fluorytu przyjęto wartości dające najlepsze przybliżenie wyników flotacji rzeczywistej.



## Rysunek 20

Produkty otrzymywane podczas frakcjonowanej flotacji wtórnych odpadów barytowo – fluorytowych przy użyciu mieszaniny kwasu oleinowego i nafty w stosunku objętościowym 1:10, **kolektor:** nafta 1472 g/Mg, kwas oleinowy 162 g/Mg, **spiniacz:** Barfloton 1681 g/Mg., pH 6,9 - 8,0

Odbiór koncentratu barytowego po 3 minutach flotacji, odbiór koncentratu fluorytowego po dalszych 3 minutach flotacji



## V. Literatura (83 pozycje)

- Abeidu A. M., 1973. Selective depression of calcite from fluorite. Transactions IMM, 82, 49 - 50.
- Barycka I., Skudlarski K., 1993. Podstawy chemii. Wydanie IV. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- Bolewski A. Manecki A., 1987. Rozpoznawanie Mineralów. Wydawnictwo PAE, Warszawa.
- Bolewski A. Manecki A., 1993. Mineralogia szczegółowa. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Brobst D.A., 1994. Industrial Minerals and rocks. Barium minerals. 6<sup>th</sup> edition, 125 – 134, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado
- Browning J.S., Rampacek C., 1964. Flotation of complex barite - fluorspar ores. VII International Mineral Processing Congress. Gordon and Breach Publ., New York, 221 - 226
- Bruque J.M., Gonzales - Caballero F., Pardo G., Perera R., 1982. Flotation of fluorite with n - alkylammonium chlorides. International Journal of Mineral Processing, Elsevier, Amsterdam, 9, 75 - 86.
- Carta M., 1975. Selective Flocculation of Fluorite from Ores. In: Selective Flocculation: State of the Art Review. SME – AIME 111<sup>th</sup> Annual Meeting, Dallas, 1982.
- Castro H.B., Garzón M.G., 1984. Flotación de fluorita. Afinidad. Tom XLI, nr 391, 289 – 291, (w języku hiszpańskim)
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1986 – 1987, 67-th edition. CRC Press. Boca Raton, Florida
- Drzymała J., 1986. O hydrofobizacji powierzchni ciał stałych w wodnych roztworach oleinianowych. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 18, 63 - 84.
- Drzymała J., 1989. Chemistry of the oleic acid – H<sub>2</sub>O – NaCl system vs pH at 25°C. Surfactants in solution. Edited by K.L. Mittal. Volume 7. Plenum Press. New York and London, 483 – 495
- Drzymała J., 1990. Właściwości wodnych roztworów i emulsji oleinianowych, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- Drzymała J., 1993. Naturalna hydrofobowość i flotowalność substancji. Politechnika Wrocławska, Raport nr I-11/s-179/93, Wrocław

Drzymała J., Markuszewski R., Wheelock T. D., 1988. Agglomeration with heptane of coal and other materials in aqueous suspensions. Minerals Engineering, Vol. 1, No 4, 351 – 358, Pergamon Press

Eigeles M.A., 1952. Wzbogacanie niemetalicznych kopalin użytecznych. Promstomizdat, Moskwa, (w języku rosyjskim)

Ek C., 1992. Flotation kinetics. Innovation in flotation technology, vol. 208, Kluwer Academic Publishers, London, 183 – 210.

Finkelstein N.P., 1989, Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. Transactions IMM, 98, Section C, C157 - C175.

Foot D.G., Mc Kay J.D., Huiatt J.L., 1986. Column flotation of chromite and fluorite ores, Canadian Metallurgical Quarterly, Canada, vol 25, nr 1, 15 – 21.

Fulton R.B., Montgomery III A. G., 1994. Industrial Minerals and rocks. Fluor spar. 6<sup>th</sup> edition. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 509 - 522

Gallios G.P., Matis K.A., 1992. Flotation of salt - type minerals. Innovations in Flotation Technology, Kluwer Academic Publishers, 208, 357 - 382.

Gaudin S.M., 1963. Flotacja. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.

Girczys J., 1980. Jakość koncentratu i kinetyka flotacji blendy cynkowej. Rudy i Metale, nr 6, 254 – 259.

Gormaz G.G., Casanovas J.J., 1992. Atlas mineralogii. Wiedza i Życie, Warszawa

Gruszczyk H., 1970. Geologiczne warunki występowania barytu. Instytut Geologiczny, Prace Instytutu Geologicznego, tom LIX.

Gruszczyk H., Paulo A., Smolarska I., 1970. Obecny stan wiedzy o budowie złoża barytu w Boguszowie na Dolnym Śląsku. Instytut Geologiczny, Prace Instytutu Geologicznego, tom LIX.

Helbig C., Baldauf H., Mahnke. J, Stöckelhuber K.W., Schulze H.J., 1998. Investigation of Langmuir monofilms and flotation experiments with anionic/cationic collector mixtures. International Journal of Mineral Processing, 53, 135 - 144, Elsevier, Amsterdam.

Iskra J., Gutierrez C., Kitchner J.A., 1973. Influence of quebracho on the flotation of fluorite, calcite, hematite and quartz with oleate as collector. Transactions IMM, 82, 73 - 78.

Jerzmański J., 1966. Uwagi o genezie złóż kruszcowych w północno - wschodniej części Gór Kaczawskich, Kwartalnik Geologiczny, t. 10, nr 4.

- Jachowicz A., Kamieński M. i inni, 1964. Zarys nauki o złożach kopalin użytecznych. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Jerzmański. J., Kornaś J. 1970. Minerale złoża barytu w Stanisławowie na Dolnym Śląsku. Instytut Geologiczny, Prace, tom LIX.
- Kintiszewa-Dmitrowa R., Stoew S. M., 1987. Flokulacja selektywna. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- Laskowski J., 1969. Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- Laskowski J.S., Nyamekye G.A., 1994. Colloid chemistry of weak electrolyte collectors: the effect of conditioning on flotation with fatty acids. International Journal of Mineral Processing, 40, 245 - 256, Elsevier, Amsterdam.
- Laskowski J.S., Łuszczkiewicz A., 1989. Przeróbka Kopalin. Wzbogacanie Surowców Mineralnych, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Lenzo R., Sarquis P.E., 1995. Flotation of fine - size barite from gravity separation tailings. Minerals and Metallurgical Processing, 12 (2), 118 – 120.
- Liu Q., Laskowski J.S., Ye Li, Wang D., 1994. Synergistic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption. International Journal of Mineral Processing, 42, 251 - 266, Elsevier, Amsterdam.
- Leja J., 1982. Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press, New York
- Lynch A.J., Johnson N.W., Manlapig E.V., Thorne C.G., 1981. Mineral and coal flotation circuits, Chapter 3: Mathematical models of flotation. Elsevier, Amsterdam 3, 57.
- Łuszczkiewicz A., 1999. Odzysk fluorytu z barytowych odpadów flotacyjnych kopalni Boguszów. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. Tom 15, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków, 211 – 220.
- Małecki A., 1991. Badania mineralogiczno – geochemiczne złoża barytowo – fluorytowego kopalni „Stanisławów”. Sprawozdanie z prac badawczych wykonanych na zlecenie Kopalni Barytu „Boguszów” w Boguszowie – Górcach. Kraków
- Mao L., Yoon R.H., 1997. Predicting flotation rates using equation derived from first principles. International Journal of Mineral Processing, 51, 171 - 181, Elsevier, Amsterdam.
- Markinakis K.I., Shergold H.L., 1985. The Mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite. International Journal of Mineral Processing, 14, 161 - 176, Elsevier, Amsterdam.

- Mielczarski E., Mielczarski J.A., Cases. J.M., 1998. Molecular recognition effect in monolayer formation of oleate on fluorite, *Langmuir*, American Chemical Society, vol. 4, nr 7, 1739 - 1747.
- Mitrofanow.S.I., 1967. Flotacja selektywna. Nedra, Moskwa (w języku rosyjskim).
- Mularczyk E., Drzymała J., 1996. Removal of decomposition products from sodium oleate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol 35, nr 3, 788 – 791.
- Nguyen. A.V., Schulze H.J., Ralston J., 1997. Elementary steps in particle – bubble attachment. *International Journal of Mineral Processing*, 51, 183 - 195, Elsevier, Amsterdam.
- Ofor O., Nwoko Ch., 1997, Oleate flotation of a Nigerian barite: the relation between flotation recovery and adsorption density at varying oleate concentrations, pH, and temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* 186, 225 – 233. Academic Press.
- Özbaş K.E., Haçiyilmaz C., 1994. Concentration of barite and fluorite minerals of Eskisehir - Beylikahir district. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, Wrocław, 28, 65 - 75.
- Özbaş K.E., Bilgen S., Haçiyilmaz C., 1996. Shear flocculation of coarse fluorite and effect of divalent ions. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, Wrocław, 30, 63 - 70.
- Paulo A., 1972. Charakterystyka mineralogiczna złoża barytu w Stanisławowie (Dolny Śląsk). PAN Kraków. *Prace Mineralogiczne* nr 29, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Paulo A., 1973. Złoże barytu w Stanisławowie na tle metalogenii Gór Kaczawskich. PAN Kraków. *Prace Mineralogiczne* nr 76, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Pawłowska J., 1970. Mineralizacja barytowa w północnej części niecki śródsudeckiej. Instytut Geologiczny, *Prace Instytutu Geologicznego*, tom LIX.
- Parsonage P., Watson D., 1982. Surface texture, slime coating and flotation of same industrial minerals. XIV International Mineral Processing Congress, Toronto, Canada. V-5.1 – V-5.22
- Polkin S.I., Najfonow T.V., 1964. Concerning the mechanism of collector and regulator interaction in the flotation of silicate and oxid minerals.VII IMPC, vol. 15. N. Arbiter Edition, Gordon and Breach, New York, 307 – 318.
- Pradel K., 1997. Opis zmian w procesie wzbogacania flotacyjnego spowodowanych wprowadzeniem nowej technologii. Część technologiczna. Materiały wewnętrzne ZPSM Spółka z o.o. w Boguszowie - Górcach.
- Pradel K., 1998. Sprawozdanie z prac badawczych nad możliwością flotacji fluorytu z odpadów. Materiały niepublikowane.



- Pradel K., 1999a. Badania laboratoryjne wzbogacania barytowych odpadów poflotacyjnych z Boguszowa – Górc. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. Tom 15, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków, 189 - 195
- Pradel K., 1999b. Laboratoryjne i przemysłowe wzbogacanie barytowych odpadów poflotacyjnych z Boguszowa Górc. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33, 173 – 180.
- Pugh. R, Stenius. P, 1985. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. *International Journal of Mineral Processing*, 15, 193 – 218, Elsevier Amsterdam. 196 – 217.
- Pugh R.J., 1986. The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite. *Colloids and Surfaces*, 18, 19-41, Elsevier, Amsterdam.
- Raatz S., 1992. The influence of multivalent cations on the flotability of schelite, fluorite and calcite. *Innovation in Flotation Technology*, vol. 208, Kluwer Academic Publishers, London.
- Radoev B., Alexandrova L., Tchaljovska S., 1990. On the kinetics of froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 28, 127 – 138, Elsevier Amsterdam
- Rubinstein J.B., Samygin V.D, 1998. Frothing in flotation II, Chapter 2: Effect of particle and bubble size. Edited by J.S. Laskowski and E.T. Woodburn. Gordon and Breach Science Publishers, Australia. 59 - 60
- Schade S., Schubert H., 1991. Adsorption mechanism of N - acyl - N - methylaminocarbon acids in the flotation of sparingly soluble salt - type minerals. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 217 - 219.
- Schulze H.J., 1992. Elements of physically - based modelling of the flotation process. *Innovation in Flotation Technology*, vol. 208, Kluwer Academic Publishers, London, 171 - 180
- Schulze H.J., 1993. Flotation as a heterocoagulation process: possibilities of calculating the probability of flotation. In: *Coagulation and flocculation. Theory and applications*. B. Dobiáš, Editor, Marcel Dekker, Inc, New York, 321 – 353.
- Sobieraj S., 1975. Badanie procesu flotacji rudy barytowo fluorytowej ze Stanisławowa. *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalín*, 9, 133-148.
- Sobieraj S., 1985. Badanie procesu flotacji krajowych rud barytowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, 135, 27-45.
- Somasundaran. P, Moudgil B.M., 1988. *Reagent in mineral technology*. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 421 - 423
- Sutherland K.L., Wark I.W., 1955. *Principles of flotation*. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne 290 – 291.

Stachurski J., Oruba E., 1980. Rola potencjału elektrokinetycznego barytu i fluorytu w procesie flotacji. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33. 115 – 125.

Svoboda J., 1987. *Magnetic methods for the treatment of minerals*. Elsevier, Amsterdam

Ślaczka S., 1987. Effects of an ultrasonic field on the flotation selectivity of barite from a barite - fluorite - quartz ore. *International Journal of Mineral Processing*, 20, 193 - 210, Elsevier, Amsterdam.

Trzebiatowski W., 1978. *Chemia nieorganiczna*. PWN, Warszawa, Wydanie VII, 148-149 i 409.

Yehia A., 1997. Effect of hydrocarbon chain configuration on the surface activity of fatty acids - effect of solution pH. *Afinidad*, LIV (470), 315 - 319.

Yehia A., 1998. Adsorption of some unsaturated fatty acid salts on fluorite mineral - effect of temperature. *Adsorption, Science & Technology*. Multi-Science Publishing CO. LTD., Brentwood, vol 16, nr 5, 359 – 366..

Varbanov R., Forssberg E., Hallin M., 1993. On the modelling of the flotation process. *International Journal of Mineral Processing*, 37, 27 - 43, Elsevier, Amsterdam.

Warren L.J., 1975. Shear flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50, 307 - 318.

Warren L.J., 1981. Shear flocculation. *Chemtech*, March, 180 - 185

Warren L.J., 1982. Flocculation of stirred suspensions of cassiterite and turmaline. *Colloids and Surfaces*, 5, 301 - 319.

Warren L.J., 1992. Shear flocculation, in *colloid chemistry in mineral processing*, Laskowski J.S., Ralston J. (edytorzy). *Development in Mineral Processing*, 12, Amsterdam, Elsevier.

Wójtowicz J., 1973. Działanie kwasów karboksylowych w procesie flotacji minerałów niesiarczkowych w świetle literatury. Materiały niepublikowane.