

## BADANIA NAD USZLACHTNIANIEM PYŁÓW LOTNYCH METODĄ FLOTACJI AGLOMERACYJNEJ

UKD 666.76.002.3:662.613.136:552.576.1:622.765(438.26—202 Turoszów)

Ogniotrwałe surowce ilaste występują na całym obszarze Polski. Są one reprezentowane przez różne wielkowiekowo i jakościowo odmiany: od łupków ilastych węglowych oraz gliniek kambryjskich do młodszych wiekiem glin trzeciorzędowych. Zasoby tych surowców, a także ich rozmieszczenie powinny zaspokoić potrzeby różnych gałęzi przemysłu ceramicznego, jednak brak odpowiednich zakładów przerobczych zmusza przemysł do importowania znacznych ilości surowców ilastych.

Podstawą bazy surowcowej dla przemysłu materiałów ogniotrwałych jest kaolin z Zarowa, najbardziej interesujące złożo w obrębie masywu Strzegom—Sobótka. Poważne zwiększenie dotychczas istniejących zasobów mogłoby dać wykorzystanie olbrzymich ilości łatwo dostępnych popiołów, pochodzących ze spalania węgla brunatnych w elektrowni Turów. Jest to materiał zawierający około 35%  $Al_2O_3$ .

Zagadnieniem wykorzystania popiołów turoszowskich w przemyśle materiałów ogniotrwałych zajął się po raz pierwszy profesor Z. Tokarski, z którego inicjatywy podjęto niniejsze badania.

### CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA I CHEMICZNA SUROWCA

Popioły turoszowskie poddano analizie rentgenowskiej, która wykazała obecność dwóch faz: fazy krystalicznej, stanowiącej około 5% całości materiału oraz szkliwa (stopu) w ilości ok. 95%. Identyfikacją rentgenowską objęto fazę krystaliczną, w której wy-

kryto obecność trzech minerałów: kwarcu, hematytu i mullitu. Głównymi składnikami szkliwa są:  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ . Skład chemiczny dostarczonej próbki przedstawiał się następująco:

$Fe_2O_3$ —	6,5
$Al_2O_3$ —	34,8
$SiO_2$ —	48,2

### BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIĄ WZBOGACANIA PYŁÓW Z TUROSZOWA

Własności surowca do produkcji materiałów ogniotrwałych, a przede wszystkim jego ogniotrwałość zwykła, zależą od czystości, ilości i stosunku ilościowego podstawowych składników takich, jak:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i  $H_2O$ . Znajdujące się w surowcu związki żelaza, wapienia i magnezu reagują przy podwyższonych temperaturach z krzemionką tworząc łatwo topliwe krzemiany. Dlatego uważa się je za tzw. topniki obniżające temperaturę spiekania i topnienia surowców ilastych.

Popioły turoszowskie zawierają stosunkowo wysoki procent tlenku żelaza, wobec czego głównym zadaniem wzbogacenia było obniżenie jego zawartości. Na wstępie wykonano analizę sitową materiału wyjściowego oraz oznaczono zawartość  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  w poszczególnych klasach ziarnowych. Wyniki przeprowadzonej analizy sitowej i chemicznej zamieszczono w tab. I, a na ich podstawie wykreślono krzywą składu ziarnowego przedstawioną na ryc. 1, którą uzupełniono zawartościami  $Fe_2O_3$ .

Tabela I

Klasa ziarnowa w mm	$\gamma_g$	$\gamma\%$	$\lambda Fe_2O_3$
— 0,2	19	0,8	32,5
0,2 — 0,15	30	1,2	12,6
0,15 — 0,102	123	4,9	6,8
0,102 — 0,068	66	2,6	5,6
0,068 — 0,075	75	3,0	5,4
— 0,075	2280	87,5	4,6

Tabela II

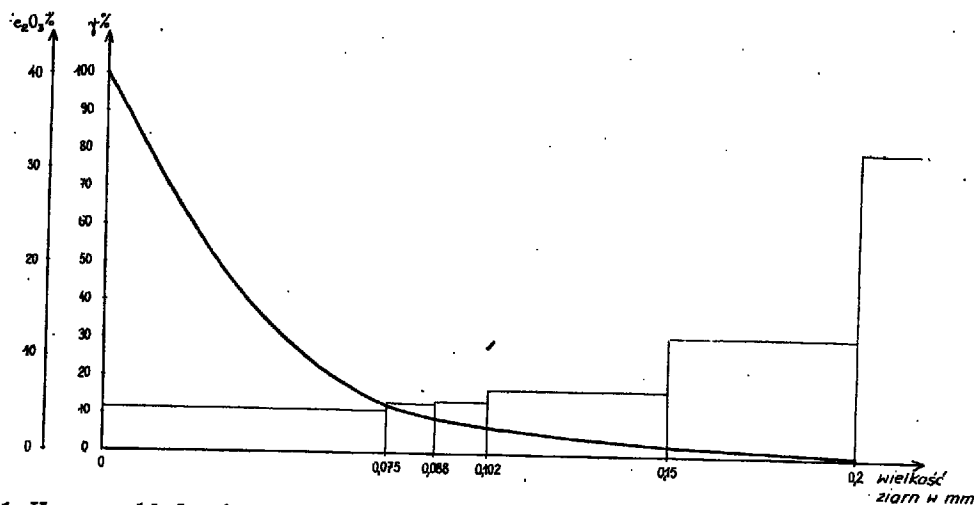
$\gamma_g$	$\gamma\%$	$\Sigma \gamma\% \downarrow$	$\Sigma \gamma\% \uparrow$	$Fe_2O_3$			
				$\lambda$	$\beta$	$\varphi$	$\epsilon$
109	36,5	36,5	100,0	8,43	8,43	5,03	61,17
29	9,7	46,2	63,5	2,92	7,27	3,08	66,77
37	12,4	58,6	53,8	3,07	6,38	3,10	74,32
24	8,0	66,6	41,4	2,67	5,93	3,12	78,51
100	33,4	100,0	33,4	3,23	5,03	3,23	100,00

Tabela III

γg	γ%	Σγ% ↓	Σγ% ↑	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
				λ	β	δ	ε
59	39,6	39,6	100,0	6,5	6,50	4,44	57,97
38	25,6	65,1	60,4	3,6	5,36	3,09	78,58
36	22,2	87,3	34,9	2,9	4,73	2,71	93,00
11	7,4	94,7	12,7	2,4	4,55	2,40	97,04
8	5,3	100,0	5,3	2,4	4,44	2,40	100,00

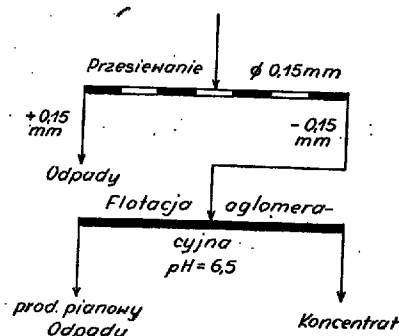
Tabela IV

Nr flotacji	Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	γ%	pH aktywacji	pH w ostatnim ujęciu czyszczenia
1	3,0	61,0	6,7	4,0
2	3,0	30,0	6,7	4,0
3	3,0	40,0	6,7	4,0
4	3,0	44,0	6,3	4,0
5	3,0	47,0	6,7	4,0
6	3,0	55,0	6,3	4,0



Ryc. 1. Krzywa składu ziarnowego.

Fig. 1. Grain size curve.

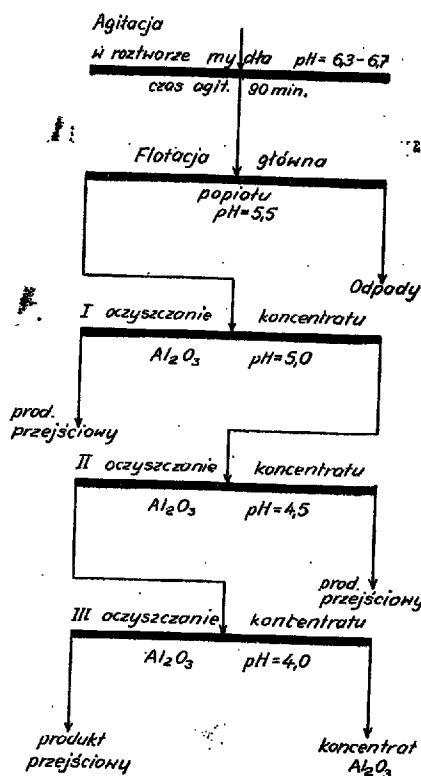


Ryc. 2. Schemat tzw. flotacji aglomeracyjnej.  
Fig. 2. Scheme of the so-called agglomerating flotation.

Analiza sitowa wykazała, że klasy ziarnowe powyżej 0,075 mm mają podwyższone zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przy czym wychody tych klas są niewielkie; można je wobec tego uznać za odpady.

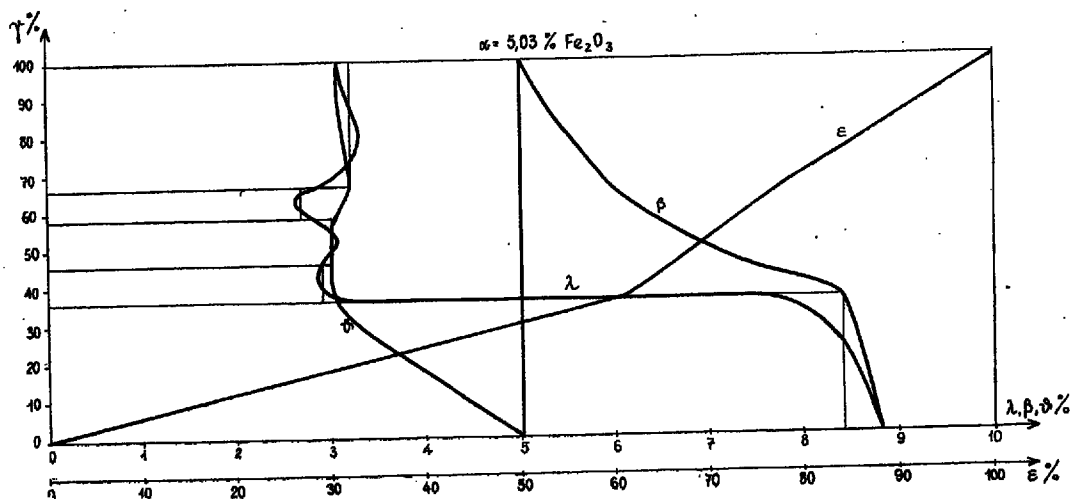
WZBOGACANIE POPIÓŁÓW TUROSZOWSKICH METODĄ FLOTACJI

Na podstawie wyników analizy rentgenowskiej i sitowej wykonano próby wzbogacania flotacyjnego popiołów dwoma sposobami. Pierwszy z nich polega na przeprowadzeniu flotacji w roztworze kolektora kationowego (flotacja kationowa). Metoda ta nie dała jednak pozytywnych wyników, wobec czego dalsze szczegółowe badania wykonano stosując tzw. flotację aglomeracyjną, której schemat przedstawiony jest na ryc. 2. Flotacja aglomeracyjna składa się z kilku operacji. Pierwszą z nich jest agitacja nadawcy flota-



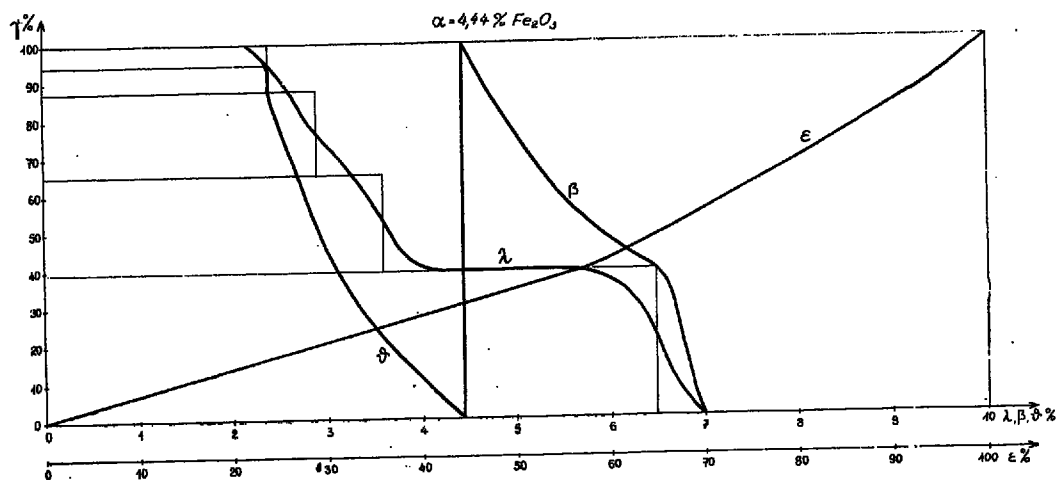
Rys. 3. Schemat prób przeprowadzonej flotacji.

Fig. 3. Scheme of some flotation tests.



Ryc. 4. Zespół krzywych wzbogacalności dla  $Fe_2O_3$ .

Fig. 4. Set of concentration curves for  $Fe_2O_3$ .



Ryc. 5. Zespół krzywych wzbogacalności dla  $Fe_2O_3$ .

Fig. 5. Set of concentration curves for  $Fe_2O_3$ .

cyjnej w roztworze soli kwasów tłuszczowych, polegająca na długotrwałym mieszanym nadawy z roztworem kolektora. Podczas tego procesu zachodzi adsorpcja anionów kwasów tłuszczowych na powierzchni tlenków żelaza, która wywołuje ich hydrofobizację. Dla lepszego zhydrofobizowania powierzchni tlenków oprócz kolektora anionowego dodaje się kolektory obojętne (węglowodory). Ziarna tlenków żelaza wykazujące dużą hydrofobowość ulegają zlepianiu tworząc agregaty wielocząstkowe.

Tak przygotowana nadawa kierowana jest do flotacji, którą wykonuje się w środowisku kwaśnym. Stężenie jonów wodorowych reguluje się kwasem siarkowym; dodatek  $H_2SO_4$  powoduje strącanie się kwasów tłuszczowych w postaci nierozpuszczalnych hydrofobowych cząsteczek. Stężenie roztworu soli kwasów tłuszczowych, z którego wykonuje się flotację tlenków żelaza, jest równe zero. Na ogół stosuje się dwie lub trzy flotacje oczyszczające. Stężenie jonów wodorowych zamyka się w granicach  $pH = 5,0$  do  $pH = 3,4$ .

#### SPOSÓB PRZYGOTOWANIA NADAWY DO FLOTACJI ORAZ WARUNKI FLOTACJI

Surowiec, który miał stanowić nadawę do flotacji, został już wstępnie wzbogacony podczas analizy sito-

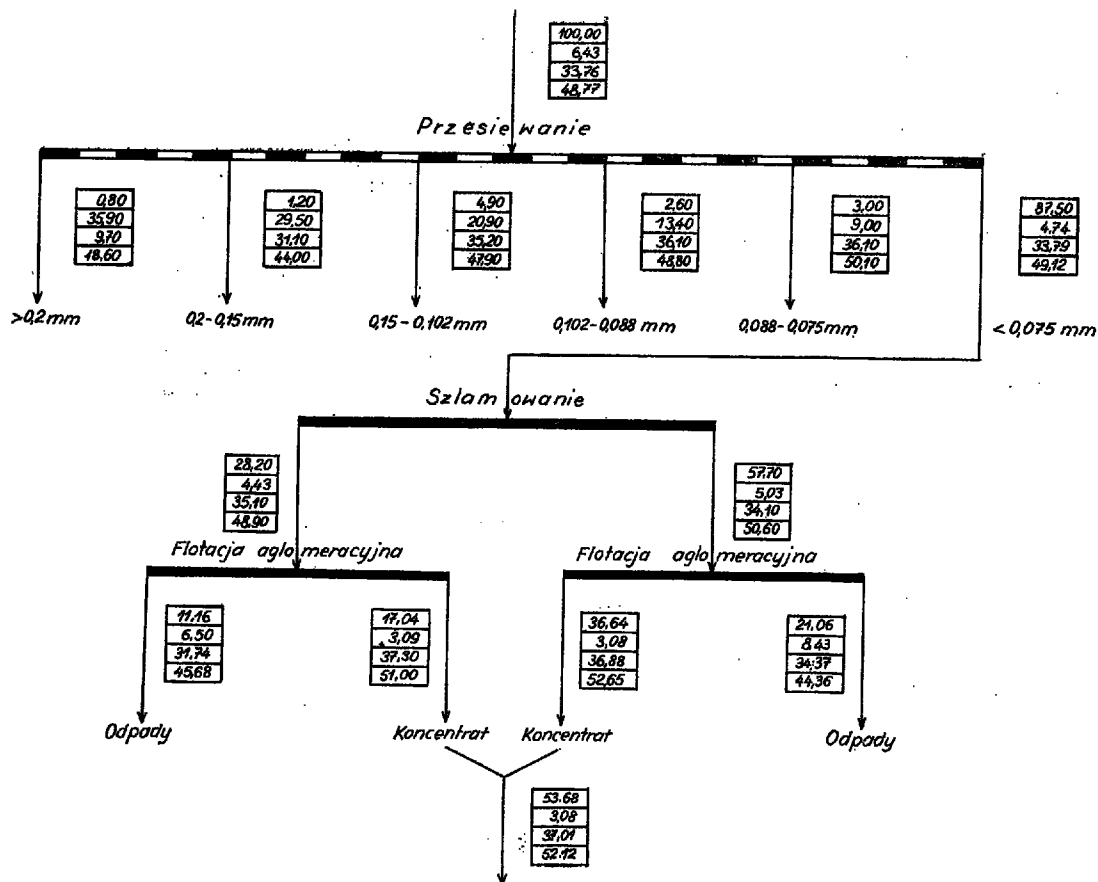
wej. Materiał o ziarnistości poniżej  $0,075$  mm zawiera około  $5\%$   $Fe_2O_3$ . Po odszlammowaniu otrzymano dwa produkty: przelew i wylew. Zarówno szlam, jak i pozostałość po szlammowaniu stanowiły nadawę do flotacji. Próby flotacji przeprowadzono według schematu przedstawionego na ryc. 3. Aktywację wykonano przy  $pH = 6,3$  i  $6,7$  w ciągu  $90$  min., jako kolektora użyto roztworu soli sodowej kwasów tłuszczowych (roztwór mydła). Produkt pianowy stanowił odpad o podwyższonej zawartości  $Fe_2O_3$ . Podczas oczyszczania koncentratu  $pH$  zmieniało się w granicach  $5,5 - 4,0$ .

#### WYNIKI FLOTACJI

Przeprowadzono kilka prób flotacji produktów otrzymanych po szlammowaniu przelewu i wylewu. W tab. II przedstawiono przykładowo wyniki jednej z flotacji wylewu; na ich podstawie sporządzono zespół krzywych wzbogacalności (ryc. 4).

Jako kolektora użyto tu  $1\%$  roztworu mydła, agituując roztwór przez  $90$  min.;  $pH$  roztworu w czasie aktywacji wynosiło  $6, 7$ ; podczas flotacji utrzymywało się w granicach  $5,5 - 4$ .

W podobnych warunkach przeprowadzono flotację szlamu (przelewu). Wyniki wzbogacania flotacyjnego przedstawiono w tab. III; zespół krzywych wzbogacalności na ryc. 5.

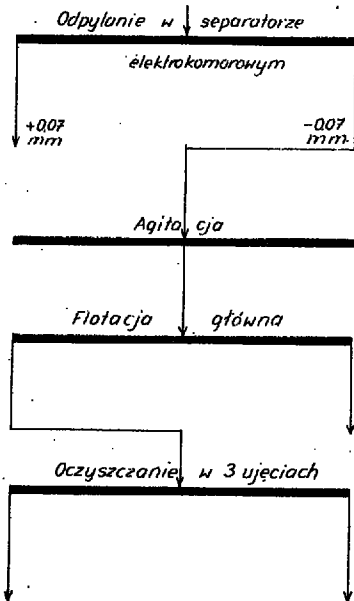


Ryc. 6. Schemat jakościowy wzbogacania próby kontrolnej.

Fig. 6. Scheme of quality of check sample concentration.

Na podstawie uzyskanych wyników flotacji odczytano z wykresów wychody koncentratu  $Al_2O_3$  przy maksymalnej zawartości 3%  $Fe_2O_3$  w koncentracie, które zestawiono w tab. IV.

Z wyników zestawionych w tabeli należy sądzić, że zarówno z przelewu, jak i wylewu można wydzielić koncentrat o wychodzie około 50% w stosunku do popiołu surowego, przy zawartości  $Fe_2O_3$  około 3,0%.



Ryc. 7. Proponowany idealny zespolony schemat wzbogacania.

Fig. 7. Ideal combined proposed scheme of concentration.

#### PROPONOWANY SCHEMAT WZBOGACANIA

Dla ustalenia schematu wzbogacania przeprowadzono kontrolną próbę wzbogacania według schematu przedstawionego na ryc. 6. Na podstawie wyników wzbogacania oraz najnowszych tendencji rozwoju metod wzbogacania wydaje się, że pyły (popiół otrzymywany przy spalaniu węgla brunatnego w elektrowni Turów) można by wzbogacać w sposób przedstawiony na ryc. 7 w formie zespolonego schematu wzbogacalności.

Pierwszą operacją jest oddzielenie materiału o ziarnistości powyżej 70  $\mu$ , który jest zanieczyszczony znacznymi ilościami  $Fe_2O_3$ . Operacja ta nie została przeprowadzona doświadczalnie, ponieważ nie dysponowano elektrostatycznym separatorom komorowym; należy jednak spodziewać się, że zastosowanie tego typu separatora będzie jak najbardziej ekonomiczne. Produkt separatora o ziarnistości poniżej 70  $\mu$  będzie stanowił nadawę do flotacji.

#### WNIOSKI

1. Z pyłów elektrowni Turów można uzyskać koncentrat  $Al_2O_3$ , zawierający nie więcej niż 3%  $Fe_2O_3$  i około 37%  $Al_2O_3$ .
2. Ewentualne wzbogacenie popiołu, który jest produktem odpadowym, w celu otrzymywania surowca do produkcji materiałów ogniotrwałych może okazać się ekonomicznie uzasadnione.

## SUMMARY

The problem of using Turosszów ashes for production of refractory materials has for the first time been considered by prof. Zbigniew Tokarski, who also is the initiator of the present study.

The use of huge amounts of the ashes available as a result of burning the brown coals in the Turów power plant might considerably increase the so far existing reserves of mineral raw materials necessary for production of refractory materials. The mineral raw materials consist of about 35%  $Al_2O_3$  and of relatively high percentage (6,5%) of  $Fe_2O_3$ . Under these circumstances, the process of decreasing the  $Fe_2O_3$  contents was the main task here.

During the first classification, the material underwent concentration. Classes that correspond to the grain size above 0,075 are thought to be waste materials, mainly since they are characterized by an increase in  $Fe_2O_3$ , and by an insignificant yield.

The material characterized by the grain size below 0,075 was, after previous desludging, concentrated in further processes by means of agglomerating flotation. Both sludge and sludge residue were taken as material for flotation. Activation was made at pH = 6,3 and 6,7, the soap solution being used as collector. The foam product was the required waste material characterized by an increased content of  $Fe_2O_3$ .

The dusts of the Turów power plant yield a concentrate that may contain no more than 3%  $Fe_2O_3$ , and about 37%  $Al_2O_3$ .

## РЕЗЮМЕ

Проблемой использования золы бурых углей сжигаемых электростанцией Турув в производстве огнеупорных материалов впервые заинтересовался проф. Збигнев Токарски, по инициативе которого были предприятия настоящие исследования.

Использование огромного количества легко доступной золы после сжигания бурого угля может в значительной степени умножить запасы сырья для производства огнеупорных материалов. В этом сырье содержится около 35%  $Al_2O_3$  и относительно большое количество окиси железа — 6,5%  $Fe_2O_3$ . Таким образом, основная задача состояла в снижении содержания.

При предварительной классификации материал подвергался обогащению. Классы более 0,075 мм можно считать хвостами, так как в них содержится повышенное количество  $Fe_2O_3$ , а их выход небольшой.

Материал ниже 0,075 мм обогащался далее с применением агломеративной флотации после предварительного шламирования. И шлам и остаток после шламирования составляли исходный материал флотации. Активация производилась при pH 6,3 и 6,7, в качестве коллектора применялся мыльный раствор. Пенообразный продукт составлял отход с повышенным содержанием  $Fe_2O_3$ .

Из золы электростанции Турув можно получить концентрат, содержащий не более 3%  $Fe_2O_3$  и около 37%  $Al_2O_3$ .