

Kazimierz ŻMUDZIŃSKI
Borys RYNANS
Jan ZIĘTY
Zakład Doświadczalny KGHM

FLOTACJA MIEDZI Z ŻUŻLA PIECA SZYBOWEGO

Streszczenie. Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały, że flotacja siarczków miedzi z żużla pieca szybowego o zawartości 0,5% Cu wymaga stosunkowo drobnego zmielenia.

Najkorzystniejszym ze względów techniczno-ekonomicznych będzie flotacja żużla granulowanego, który nie wymaga kruszenia.

Stwierdzono w wyniku prób laboratoryjnych i półtechnicznych, że z żużla szybowego można odzyskać przez flotację 35-40% miedzi w postaci ubogiego koncentratu o zawartości około 5% Cu.

Ponadto omówiono możliwości wykorzystania odpadów flotacji żużla jako wypełniacza do asfaltu drogowego.

1. Cel pracy

Żużel miedziowy z pieców szybowych jest obecnie wytwarzany w Polsce w dwóch hutach: w Legnicy i w Głogowie.

Zawartość miedzi w żużlu wynosi 0,4-0,5%. Jest to produkt odpadowy obecnie wyrzucany na zwalę.

Dotychczasowe badania wykazały, że nadaje się on do wyrobu kostki brukowej, do odlewania rur podszalkowych, płyt trudnościeralnych itp. Biorąc pod uwagę fakt, że zawiera on jeszcze około 0,5% miedzi i że zawartość ta może w przyszłości wzrosnąć przy produkcji bogatszego kamienia miedziowego, postanowiono przeprowadzić badania nad możliwością częściowego odzysku miedzi z żużla, tym bardziej, że badania fińskie wskazują taką możliwość. W zakładzie przeróbczym Aijala przeprowadzono półtechniczną próbę flotacji żużli szybowych i konwertyrowych. Żużel chłodzony wolno przez 8 godzin po skruszeniu poniżej 35 mm mielono w młynie kulowym z klasyfikacją w obiegu kołowym do uziarnienia 85% poniżej 0,053 mm.

Schemat flotacji obejmował flotację wstępną w obiegu mielenia, flotację główną, uzupełniającą i czyszczącą. Czas flotacji wynosił około 40 min. Jako zbieracza używano ksantogenian amyłowy (150-200 g/t). Wyniki tych prób podano w tabl. 1.

Otrzymane uzyski miedzi przy flotacji obu żużli były bardzo wysokie bo ponad 90%. Trzeba jednak uwzględnić fakt, że żużel szybowy zawierał około 2% Cu, a więc był znacznie bogatszy od naszych żużli krajowych nie mówiąc już o żużlu konwertyrowym o zawartości 6% Cu.

Tablica 1

Wyniki flotacji żużla szybowego i konwertorowego w zakładzie Aijala. (Finlandia)

Produkt		żużel szybowy	żużel konwertorowy
nadawa	Cu, %	2,0	6,0
koncentrat	Cu, %	12,2	35,0
odpady	Cu, %	0,36	0,52
uzysk	%	84,0	92,5
stopień wzbogacania		13,8	15,9

W omawianym artykule zwrócono szczególną uwagę na konieczność wolnego chłodzenia żużla, albowiem w przypadku szybkiego chłodzenia siarczki miedzi zostają zestalone w postaci bardzo drobnych kulkumikronowych impregnacji, z których trudno je uwolnić a następnie wyflotować. Natomiast w przypadku wolnego chłodzenia (kilkugodzinnego) siarczki miedzi występują w żużlu w postaci grubszych kilkudziesięciomikronowych wyprysnięć, które można wyflotować z wysokim uzyskiem po odpowiednim zmieleniu.

Aczkolwiek charakter żużli fińskich szczególnie pod względem zawartości Cu znacznie różni się od żużli krajowych, postanowiono jednak przeprowadzić próby odzysku miedzi z żużli krajowych w celu zmniejszenia strat ogólnych w procesach technologicznych od rudy do metalu. Sam jednak odzysk miedzi z żużla byłby być może ze względu na niską zawartość Cu nieopłacalny, jednakowoż wykorzystanie żużla jako wypełniacza do asfaltu wymaga zmielenia, postanowiono więc równocześnie spróbować określić w jakim stopniu uda się odzyskać miedź przez flotację.

2. Badania laboratoryjne

W badaniach laboratoryjnych starano się odpowiedzieć na dwa pytania: jaki wpływ ma uziarnienie nadawy do flotacji na wyniki wzbogacania i czy konieczne jest wolne chłodzenie żużla, czy też można go szybko chłodzić otrzymując w postaci granulowanej.

Oba zagadnienia są bardzo ważne ze względów technicznych i ekonomicznych. Mielenie żużla jest operacją drogą i konieczność bardzo drobnego mielenia podraża kosztu przerobu.

Otrzymywanie żużla szybko chłodzonego wodą w postaci granulowanej znacznie uprości schemat technologiczny eliminując takie operacje jak chłodzenie, urabianie go z zestalonych litych bloków oraz kruszenie.

W pierwszej kolejności przeprowadzono serię prób laboratoryjnego mielenia i flotacji próbek żużla chłodzonego w różnych czasach, w celu określenia wpływu czasu chłodzenia na podatność do mielenia i wskaźniki flota-

cji. Przytoczone w tabl. 2 wyniki mielenia żużla chłodzonego w różnych czasach wykazują wyraźnie, że przy przedłużaniu czasu chłodzenia do 4 godz. jego podatność na mielenie wyraźnie rośnie, natomiast dłuższy czas chłodzenia praktycznie nie wpływa na dalsze zwiększenie podatności do mielenia. Najtrudniej miele się żużel nagle ochładzany wodą (granulowany).

Próby flotacji przeprowadzone przy podanych w tabl. 2 warunkach mielenia wykazały, że zasadniczy wpływ na wyniki flotacji wywiera stopień zmielenia żużla.

Tablica 2

Wyniki mielenia żużla

Czas mielenia min.	Klasa ziarnowa mm	Wychód klasy ziarn. %				
		czas chłodzenia, godz.				
		0 granul.	2	4	6	24
1	2	3	4	5	6	7
15	+ 0,3	59,4				
	0,3 - 0,2	14,1				
	0,2 - 0,1	14,3				
	0,1 - 0,075	4,9				
	0,075 - 0,035	4,1				
	- 0,035	3,2				
30	+ 0,3	31,1	6,5	0,3	-	-
	0,3 - 0,2	15,7	0,8	0,9	0,5	-
	0,2 - 0,1	21,3	6,1	6,0	8,1	2,0
	0,1 - 0,075	8,8	19,7	32,0	17,3	29,6
	0,075 - 0,035	10,4	28,0	13,7	26,4	23,8
	- 0,035	12,7	38,9	47,1	47,7	44,6
45	+ 0,3	8,0	-	-	-	-
	0,3 - 0,2	10,7	0,8	-	-	-
	0,2 - 0,1	36,9	2,7	0,8	-	-
	0,1 - 0,075	17,2	24,4	13,9	14,0	23,2
	0,075 - 0,035	14,9	21,8	28,6	26,0	20,8
	- 0,035	12,3	50,3	56,7	60,0	56,0
60	+ 0,3	-	-	-	-	-
	0,3 - 0,2	9,1	-	-	-	-
	0,2 - 0,1	24,7	1,4	-	0,8	-
	0,1 - 0,075	25,1	20,5	8,7	11,6	19,0
	0,075 - 0,035	19,0	20,9	17,4	20,3	16,1
	- 0,035	22,1	57,2	73,9	67,3	64,9

Im drobniejsza nadawa, tym lepszy uzysk miedzi otrzymuje się przy flotacji. Przy przedłużeniu czasu mielenia z 15 do 60 min. uzysk miedzi wzrasta o około 13%. Nie stwierdzono natomiast wyraźnego wpływu czasu chłodzenia żużla na uzysk miedzi.

3. Próby półtechniczne

Laboratoryjne próby mielenia i flotacji żużla wskazują na celowość flotacji żużla granulowanego a nie wolno chłodzonego, dlatego w próbach półtechnicznych przerabiano żużel granulowany, który nie wymagał kruszenia.

W trakcie tych prób napotkano jednak na trudności uzyskania odpowiedniego uziarnienia nadawy flotacyjnej i z tego względu w dwóch ostatnich próbach przed mieleniem żużel rozdrabniano w kruszarce młotkowej. Łącznie przeprowadzono 4 próby flotacji w ciągu miesiąca. Czas trwania jednej próby wynosił 3-6 dni. Próby prowadzono w ruchu ciągłym 3-zmianowym, pobierając średnie próby produktów wzbogacania z każdej zmiany.

Średni przerób żużla w poszczególnych okresach wynosił od 700 - 900 kg/godz. Na rys. 1 i 2 przedstawiono schematy technologiczne dwóch prób półtechnicznych. Schematów pozostałych dwóch prób nie podajemy, ponieważ różnią się jedynie nieznacznymi zmianami w układach mielenia i klasyfikacji.

Po przeprowadzeniu próby wg schematu I (rys. 1) stwierdzono, że nadawa do flotacji żużla jest za gruba. W związku z tym w próbie wg schematu II (rys. 2) wprowadzono wstępne kruszenie żużla przed mieleniem, a do mielenia wprowadzono dodatkowo trzeci młyn kulowy do domielania odpadów wstępnej flotacji oraz produktów przejściowych. Ponadto wprowadzono dwa stopnie czyszczenia koncentratu surowego, zamiast jednostopniowego czyszczenia jak w schemacie I.

Do flotacji używano następujących odczynników:

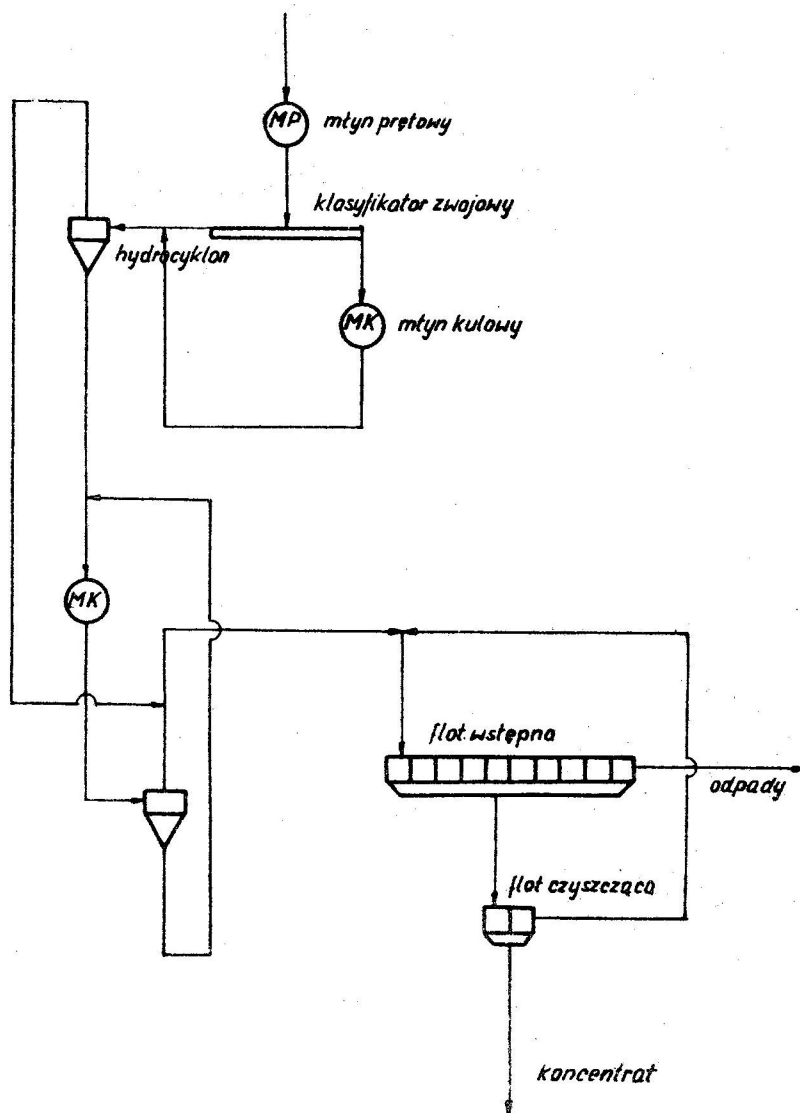
ksantogenian etylowo-sodowy	- 250 g/t
olej sosnowy	- 75 g/t

Przerób żużla wynosił w próbie I 800 kg/godz w próbie II - 775 kg/godz. Skład ziarnowy nadawy do młyna prętowego podano w tabl. 3. Kruszenie żużla przed mieleniem tylko w niewielkim stopniu zmniejszyło uziarnienie nadawy młyna.

W tabl. 4 zestawiono średnie wyniki analiz sitowych odpadów flotacji wg schematów I i II.

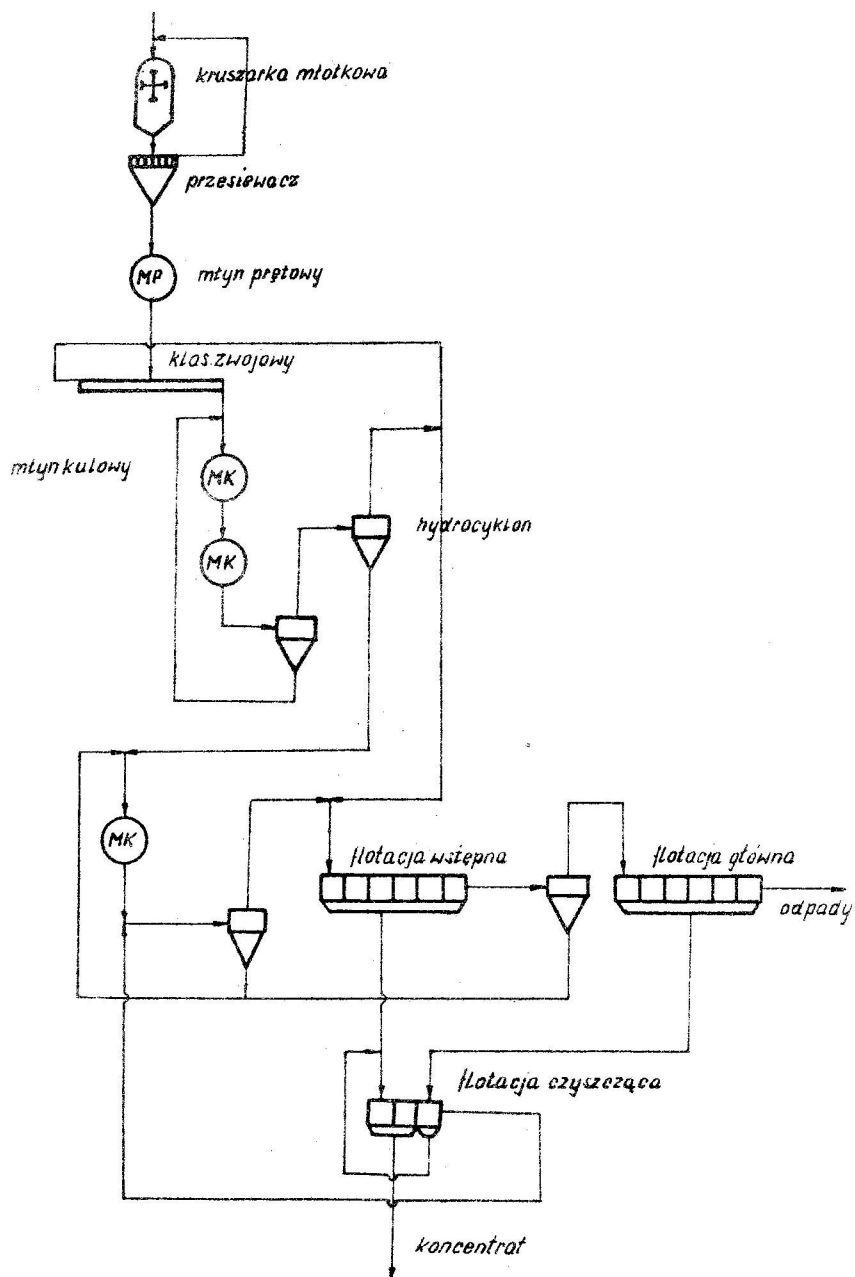
Zastosowanie kruszenia i dodatkowego młyna kulowego niewiele wpłynęło na zmniejszenie uziarnienia odpadów końcowych flotacji zwłaszcza w przypadku klas drobnych co świadczy o tym, że uzyskanie dużego wychodu klas poniżej 0,075 mm jest trudne i wymagać będzie dużego nakładu energii. Uzyskany stopień zmielenia żużla w porównaniu z wynikami laboratoryjnymi był niedostateczny, albowiem wychód klas - 0,075 mm był stosunkowo mały i wy-

I Schemat flotacji żużla



Rys. 1

II Schemat flotacji żużla



Rys. 2

nosił ok. 22%, podczas gdy w próbach laboratoryjnych uzyskiwano około 40% wychodu tej klasy. Biorąc pod uwagę fakt, że uziarnienie nadawy flotacyjnej jest istotnym parametrem flotacji żużla, dalsze badania powinny iść w kierunku zwiększenia stopnia jego przemiału. Sądząc z dotychczasowych doświadczeń zadanie to nie będzie łatwe.

Przytoczone w tabl. 4 składy ziarnowe odpadów nie wykazują prawie żadnego zróżnicowania zawartości miedzi w poszczególnych klasach. W tabl. 5 podano średnie wskaźniki końcowe z obu prób flotacji żużla

Tablica 3

Skład ziarnowy nadawy do młyna prętowego

Klasa ziarnowa mm	Wychód %	
	żużel granulowany	
	niekruszony	kruszony
+ 5	22,0	17,1
5 - 3	34,6	37,7
3 - 1	26,9	26,3
1 - 0,3	12,6	13,9
- 0,3	3,9	5,0

Tablica 4

Skład ziarnowy odpadów flotacji żużla

Klasa ziarnowa	Próba I		Próba II	
	wychód %	zaw. Cu %	wychód %	zaw. Cu %
+ 0,3	6,7	0,23	3,5	0,39
0,3 - 0,2	14,1	0,20	8,9	0,38
0,2 - 0,1	31,2	0,20	34,7	0,35
0,1 - 0,075	12,4	0,20	16,0	0,34
0,075 - 0,035	12,4	0,17	14,6	0,34
- 0,035	23,2	0,21	22,3	0,34
Razem	100,0	0,20	100,0	0,34

W obu próbach uzyski miedzi są bardzo niskie. Było to spowodowane przede wszystkim niedostatecznym zmieleniem rudy. Uzysk w próbie drugiej jest o 3,4% wyższy lecz trzeba przy tym uwzględnić, że nadawa w II próbie jest bogatsza. Również koncentrat w II próbie jest o 1,44% bogatszy, przypuszczalnie dzięki zastosowaniu 2. stopni czyszczenia koncentratu surowego i domielania półproduktów.

Tablica 5

Końcowe wyniki prób pórtechnicznych flotacji żużla

Wskaźnik	Próba	
	I	II
nadawa, zaw. Cu%	0,42	0,49
koncentrat, zaw. Cu %	3,66	5,10
uzysk Cu %	33,6	37,0
odpady, zaw. Cu%	0,29	0,32

W celu sprawdzenia wpływu uziarnienia na wskaźniki wzbogacania, który jak wskazują próba laboratoryjne jest bardzo istotny, sporządzono zestawienie wyników flotacji ze zmian, w których uziarnienie nadawy flotacyjnej było drobniejsze (wychód klasy -0,075 mm ponad 18%) i grubsze (-0,075 mm poniżej 17%).

Średnie wyniki z tych zmian przedstawiają się następująco:

Wskaźniki	Średni wychód klasy -0,075 mm	
	12%	24%
ilość zmian	20	17
nadawa Cu %	0,48	0,49
koncentrat Cu %	4,62	5,74
uzysk %	33,7	38,8
odpady Cu %	0,32	0,30

Przytoczone zestawienie wykazuje jeszcze raz, że uziarnienie nadawy ma istotny wpływ zarówno na uzysk miedzi jak i na jakość koncentratu.

W celu zbadania w jakiej formie przechodzi miedź do koncentratu i wyjaśnienia dużych jej strat w odpadach, wykonano analizy mineralogiczne poszczególnych klas ziarnowych koncentratu i odpadów określając w nich zawartość wolnych ziarn siarczków, zrostów i impregnacji żużla siarczkami miedzi. Wyniki tych analiz mineralogicznych zawiera tabl. 6. W koncentracie, w klasach najdrobniejszych - 0,1 mm przeważają wolne ziarna siarczków, a w klasie - 0,035 mm zawartość ich wynosi prawie 90%.

Stąd wniosek, że do koncentratu przechodzą głównie wolne ziarna siarczków oraz, że do pełnego ich uwolnienia należałoby żużel mieć bardzo drobno, poniżej 0,035 mm.

Tablica 6

Analiza mineralogiczna

Lp.	Produkt	Klasa ziarnowa mm	Wolne siarczki	Zrosty	Impreg- nacje	Suma
1	odpady	+0,3	0,6	7,0	92,4	100,0
2		+0,2	0	12,8	87,2	100,0
3		+0,102	1,4	28,5	70,1	100,0
4		+0,075	2,7	31,6	65,7	100,0
5		+0,035	7,4	62,2	30,4	100,0
6		-0,035	56,9	39,7	3,4	100,0
7	koncentrat	+0,3	31,8	16,5	51,7	100,0
8		+0,2	21,8	25,0	53,2	100,0
9		+0,102	31,0	33,0	36,0	100,0
10		+0,075	61,9	27,5	10,6	100,0
11		+0,035	66,1	27,0	6,9	100,0
12		-0,035	89,5	9,4	1,1	100,0
13	nadawa	+0,3	0	4,5	95,5	100,0
14		+0,2	0	5,3	94,7	100,0
15		+0,102	1,0	17,2	81,8	100,0
16		+0,075	9,2	30,8	64,5	100,0
17		+0,035	10,4	36,7	52,9	100,0
18		-0,035	74,7	19,6	5,7	100,0

W odpadach natomiast, klasy +0,035 mm zawierają znikomą ilość wolnych ziarn siarczków, jedynie klasa najdrobniejsza zawiera ich ponad 57%. Udział tej klasy w odpadach jest jednak nieduży (około 20%) dlatego straty miedzi w odpadach występują głównie w formie zrostów i impregnacji.

Przytoczone wyniki świadczą o tym, że otrzymanie wyższych uzysków miedzi z żużla będzie wymagało drobniejszego mielenia co w przypadku żużla nie będzie łatwe. Z drugiej strony przy drobnym przemiale żużla może nastąpić przemielenie wolnych ziarn siarczków, o czym świadczyłyby stosunkowo duży udział wolnych ziarn siarczków w najdrobniejszej klasie odpadów.

Z tych względów należałoby w dalszych badaniach sprawdzić schemat technologiczny, w którym zastosuje się flotację w obiegu mielenia w celu uchronienia uwolnionych już ziarn siarczków przed przemieleniem.

4. Możliwości wykorzystania odpadów flotacji żużla jako wypełniacza asfaltów drogowych

Jak już wspomniano na wstępie, koncepcja flotacji miedzi z żużla łączy się z jego wykorzystaniem jako dodatku do asfaltów drogowych.

Wstępne badania laboratoryjne odpadów flotacji żużla przeprowadzone przez Centralny Ośrodek Badań i Rozwoju Techniki Drogowej wykazały przydatność ich do tego celu zarówno pod względem uziarnienia jak i innych własności (emulgacja, chłonność, ciężar właściwy) określonych normą dla tych materiałów.

Przeprowadzono również próbę asfaltowania odcinka drogi z dodatkiem odpadów flotacji żużla otrzymanych w trakcie prób póltechnicznych.

Stosowanie odpadów flotacji żużla jako wypełniacza asfaltu wymagać będzie ich uprzedniego odwodnienia poniżej 3% wody.

W związku z tym należy się zastanowić również nad bezpośrednim wykorzystaniem żużla jako wypełniacza asfaltu po zmieleniu go na sucho. Odpada w tym przypadku konieczność odwodnienia (zagęszczania, filtracja, suszenie) odpadów. O celowości odzysku miedzi z żużla zadecyduje analiza ekonomiczna.

LITERATURA

1. Toimi Lukkarinen - Odzysk miedzi z żużla piecowego w Harjavalta (Finlandia), World Mining, lúpiec 1971, r., str. 32-37.