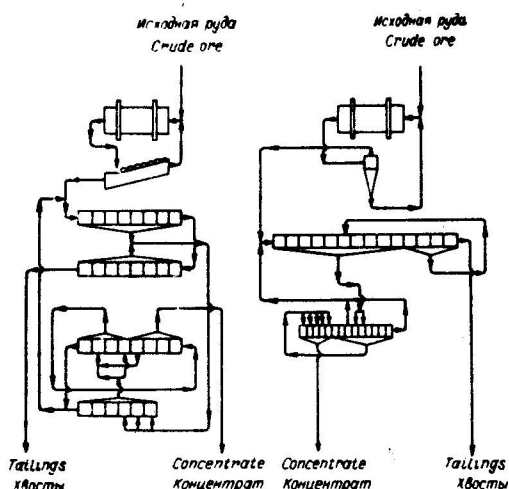


Mgr inż. A. PFEFFER  
 Dr inż. St. GUSTKOWICZ  
 Centralne Laboratorium Kopalnych  
 Surowców Chemicznych - Warszawa

KIERUNKI BADAŃ NAD POPRAWĄ PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH  
 WZBOGACANIA RUDY SIARKOWEJ NA PRZYKŁADZIE  
 RUDY TWARDEJ Z PIASECZNA

Flotację rudy siarkowej w KizPS im Marcelego Nowotki w Machowie prowadzi się wg schematu (rys. 1) wprowadzonego w 1960 roku. Rudę po wstępnym skruszeniu do - 40,0 mm miele się



Rys. 1. Schemat flotacji rudy siarkowej wdrożony w 1960 r.

na mokro w młynach prętowych z klasyfikacją w obiegu zamkniętym do - 0,3 mm, flotuje na koncentraty o zawartości około 80% S przy uzysku 85%. Odpady flotacyjne zawierają około 4% S. Koncentraty flotacyjne w dalszym etapie procesu są rafinowane na gotowy produkt zawierający ponad 99,9% S. Odpady z rafinacji tzw. "kek" zawierają około 40% S przy czym zawartość ta jest na ogół stała.

Na ogólny uzysk siarki rafinowanej ma wpływ zarówno jakość koncentratów jak i uzysk flotacyjny. Zależność ta przedstawia się jak niżej [1]:

$$E = 167 \varepsilon_{fl.} \left(1 - \frac{40}{\beta}\right) \%$$

gdzie:

- $E$  - uzysk ogólny siarki rafinowanej
- $\epsilon_{fl}$  - uzysk flotacyjny siarki rafinowanej
- $\beta$  - zawartość siarki w koncentracie

Ustalono również [1], że wzrost uzysku flotacyjnego siarki o 1% powoduje obniżenia jednostkowego technicznego kosztu wytwarzania o 1,1%.

Prace badawcze zmierzały do osiągnięcia maksymalizacji zarówno jakości, jak i uzysku flotacyjnego z większym jednakże zwróceniem uwagi na czystość produktów flotacji, a w szczególności odnośnie zawartości kalcytu.

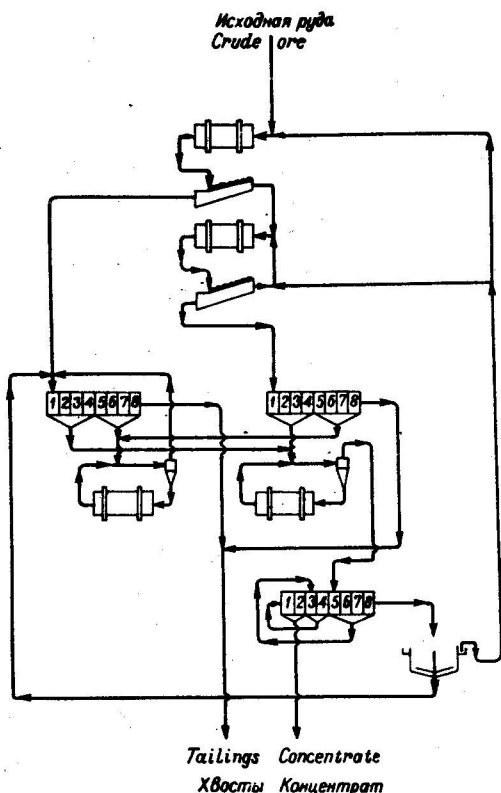
Analiza procesu z 1960 r. i otrzymanych produktów wykazała [9,10], że:

- największe straty siarki w odpadach występują w ziarnach skrajnych tj. w klasach najdrobniejszych a mianowicie -  $20\mu$  i w klasach najgrubszych +  $200\mu$
- skład mineralogiczny odpadów i rodzaj siarki mają znaczny wpływ na straty siarki
- końcowe koncentraty flotacyjne zawierają zarówno czyste ziarna siarki, przerosty i czyste ziarna kalcytu.

Na tej podstawie zaproponowano schemat technologiczny przedstawiony na rysunku 2 [2] uwzględniający wydzielenie klasy -  $300\mu$  w pierwszym stopniu mielenia (w młynach prętowych) i odrębnej flotacji tzw. "szlamów" [9]. Klasa + $300\mu$  (piaski) kierowana jest do drugiego stopnia mielenia (w młynach kulowych) i z kolei do flotacji "piasków". Koncentraty z obydwu flotacji po połączeniu domiela się do - $120\mu$  i flotuje ponownie w rozrzedzonych mętach [11] o zawartości części stałych  $6 \div 10\%$ . Uzyskane wyniki z prób w skali 1/2 technicznej były pozytywne dając w efekcie wzrost koncentracji siarki do około 87% przy jej uzysku do 90% [12].

Przedstawiony na rysunku 2 schemat zawiera jednak dwa dyskusyjne momenty:

- skomplikowany obieg materiałowy
- nadmierna ilość stopni mielenia



Rys. 2. Schemat flotacji rudy siarkowej z dwustopniowym mieleniem rudy i domielaniem koncentratów zasadniczych

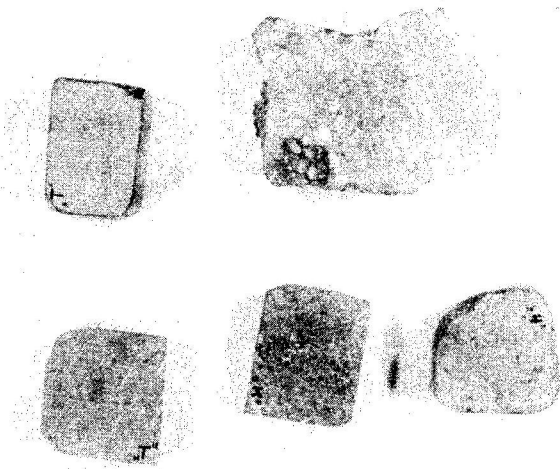
Szczególnie niebezpiecznym wydaje się być operacja mielenia, zwłaszcza w przypadku tzw. rud "twardych" zawierających drobno rozproszoną siarkę (rys. 3).

Wiadomo, że przygotowanie pulpy flotacyjnej z rudy poliminerальной wymaga mielenia. Operacja ta, polegająca na wzajemnym rozgniataniu ziarn poszczególnych składników rudy prowadzi do jak gdyby wtarcia w nowo powstające, w czasie mielenia, powierzchnie mikrocząsteczek wszystkich współwystępujących minerałów, co szczególnie wydaje się być niebezpiecznym w przypadku różnych twardości poszczególnych składników rudy. Konsekwencją tego

jest upodobnienie się własności powierzchniowych nowo powstałych ziarn, przy czym owo "upodobnienie się" jest tym większe im drobniejsze jest powstałe podczas mielenia ziarno [4,5].

Wg Waksmundzkiego [5] zasadniczy wpływ na jakość koncentratów siarkowych ma czas mielenia. O ile flotacja sztucznej mieszaniny kalcytu i siarki (rozdrobionych oddzielnie do

- 0,07 mm) dawała niemalże 100% uzyski flotacyjne to nawet krótkotrwały przemiał takiej mieszaniny powodował obniżenie się uzysku w skrajnym przypadku do 20%, a koncentracja do 40%.



Rys. 3. Szlify mineralogiczne rudy twardej - "T"  
i miękkiej - "M"

W myśl powyższego w procesie wzbogacania rudy siarkowej należałoby ograniczyć mielenie do koniecznego minimum zapewniającego jednak dostateczne otwarcie i uwolnienie pierwotnych ziarn siarki. Założono więc obieg materiałowy przedstawiony na rysunku 4.

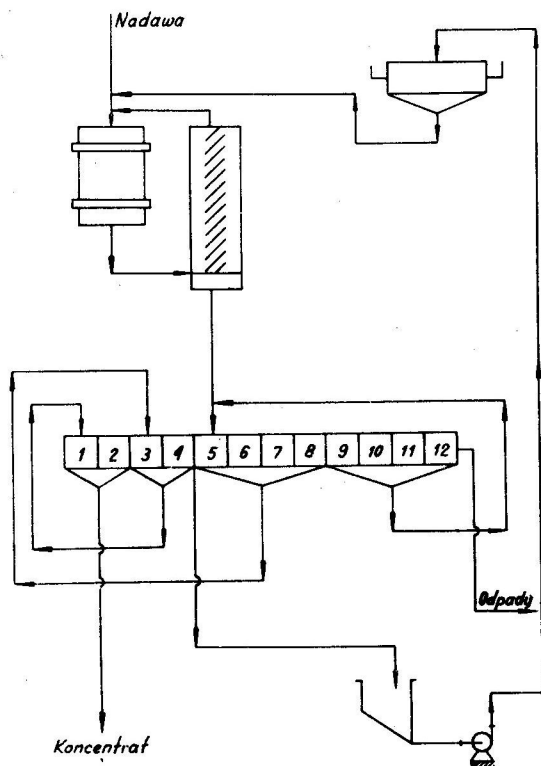
Sprawdzenie tego założenia dokonano w skali 1/2 technicznej (200 kg/h rudy) na rudzie machowskiej otrzymanej z rdzeni wiertniczych [6]. Wyniki okazały się nadzwyczaj wysokie. Z rudy zawierającej 27% S otrzymano koncentraty (po dwukrotnym czyszczeniu) o zawartości 92,4% S, przy uzysku 97,6%; zawartość siarki w odpadach wynosiła 0,9%. Są to wyniki średnie z całej próby. Najlepszy godzinowy koncentrat zawierał 94,5% S.

Jedną z odmian rudy siarkowej jest tzw. ruda "twarda" różniąca się w sposób zasadniczy od rudy przeciętnej "miękkiej". Różnica polega na innej teksturze składnika płonnego. Ruda "twarda" w przeciwieństwie do tzw. miękkiej wykształcona jest w postaci wapieni ciemnoszarych o tekturze masywnej i bardzo

spoistej. Składnik płonny, którego zasadniczym minerałem jest kalcyt, stanowią mniejsze ziarna o wymiarach poniżej 0,1 mm. W rudzie jest brak jakichkolwiek porów zarówno w tle skalnym jak i w skupieniach siarki. Poszczególne kryształy są ułożone

tak ściśle, że kontury poszczególnych ziaren są niewidoczne. Średnia wytrzymałość na ściskanie wynosi  $336 \text{ kg/cm}^2$  i jest trzykrotnie wyższa aniżeli dla dotychczas przerobionej rudy "miękkiej", zaś nasiąkliwość czterokrotnie niższa (1,33%). Natomiast nie stwierdzono różnic w mikrotwardości ( $1,6 \text{ kg/mm}^2$ ) i składzie chemicznym rudy.

Przeróbka tej rudy napotyka na duże trudności głównie w rozdrobnieniu rudy i we flotacji. Wydajność młynów spadła o 50%, a parametry flotacji pomimo głębszego niż zwykle przemiału spadły poniżej przeciętnych. Jednym z przejawów trudności we

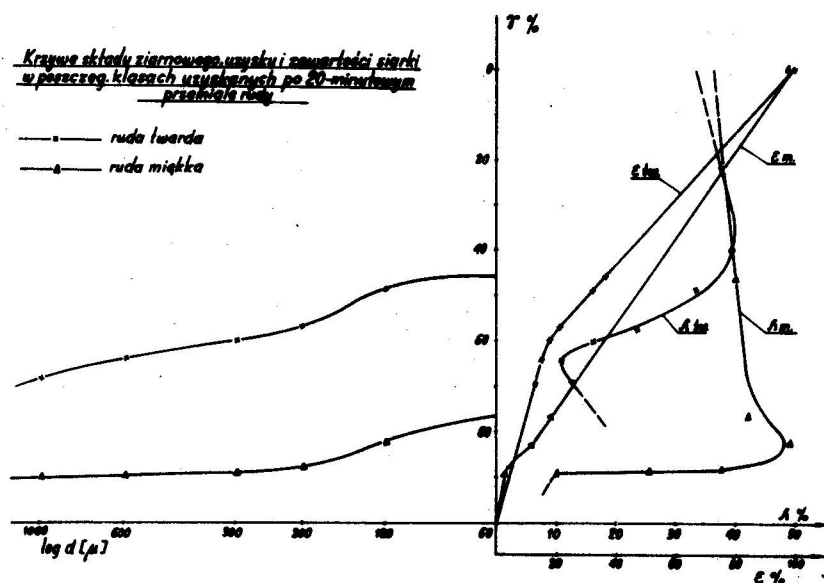


Rys. 4. Zmodyfikowany schemat maszynowy

flotacji były duże zawroty mętów we flotacji oczyszczającej bez wyraźnego efektu czyszczenia koncentratu zasadniczego. Technologiczne parametry flotacji przemysłowej były następujące:

$\alpha$  - 26,3% S  
 $\beta$  - 78,2% S  
 $\psi$  - 9,2% S  
 $\epsilon$  - 72,7%

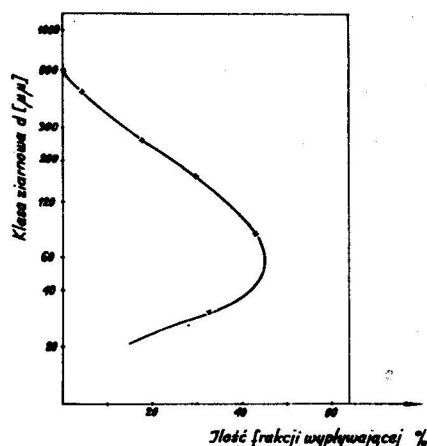
Analiza przemiału obydwu typów rud (rys. 5) i rozdział w cieczach ciężkich poszczególnych klas mielenia (rys. 6) wykazały, że ruda "twarda", poza tym, że miele się dużo trudniej, jest łatwa do przemielenia, przy czym głębszy przemiał nie prowadzi do zwiększenia siarki w produktach wpływających. Najbogatszą okazała się klasa 120 - 60 $\mu$ , w której wychód frakcji górnej zawierającej około 90% S wynosił ponad 40%. Stąd rozdrobnienie 120 - 60 $\mu$  uznano za minimalny stopień uwolnienia siarki, a 250 $\mu$  jako górną granicę przemiału. Rozdrobnienie poniżej 60 $\mu$  prowadzi raczej do wymielenia skały płonnej i może okazać się [5] raczej szkodliwe, natomiast rozdrobnienie powyżej granicy 250 $\mu$  nie zabezpieczy już w zupełności potrzeb procesu.



Rys. 5. Krzywe składu ziarnowego uzysku i zawartości siarki w poszczególnych klasach uzyskanych po 20-minutowym przemiale rudy

Przy próbach flotowalności rudy "twardej" posłużono się dwoma kombinacjami odczynników

- a) nafta - 700 g/t nadawy  
synpinol 160 g/t nadawy (rys. 7)
- b) nafta - 700 g/t nadawy  
alkohol dwuacetonowy (AD) - 150 g/t nadawy (rys. 8)



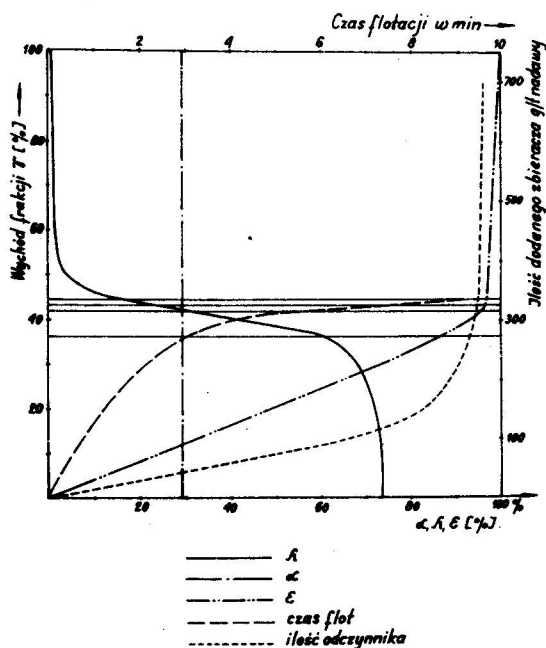
Rys. Krzywa rozdziału w cieczy ciężkiej ( $\mu = 2,22$ ) produktów mielenia rudy "twardej" w zależności od klasy ziarnowej

Wyniki przedstawione wykreślnie wskazują na stosunkowo łatwą flotowalność rudy. Średnia jakość otrzymanych pierwszych trzech koncentratów z flotacji "głódowej" przy stosowaniu synpinolu jako spieniacza jest nieco niższa aniżeli podobnych koncentratów z flotacji (w analogicznych warunkach) rudy "miękkiej" i wyniosła 65,2% S przy uzysku 95,5%.

Nieco lepsze wyniki otrzymano flotując rudę "twardą" stosując obok nafty alkohol dwuacetonowy. Średnia jakość i uzysk pierwszych trzech

koncentratów były odpowiednie  $\beta$  - 67,7% S i  $\epsilon$  - 96,7%, ewentualnie dla dwu pierwszych koncentratów:  $\beta$  - 69,9% S i  $\epsilon$  - 95,2%.

Stosując w/w reżimy odczynnikowe wykonano symulację ciągłości procesu uwzględniając flotację kontrolną i trzykrotne oczyszczanie koncentratów zasadniczych. Odczynniki podawano w 3/4 całej ilości do flotacji zasadniczej, a 1/4 do flotacji kontrolnej. Założono (na podstawie poprzednich doświadczeń) czas flotacji zasadniczej przy stosowaniu synpinolu 5 minut a AD 4 minuty. Flotację kontrolną i oczyszczanie prowadzono do tzw. pustej piany. Uziarnienie nadawy - wszystko poniżej 0,3 mm.



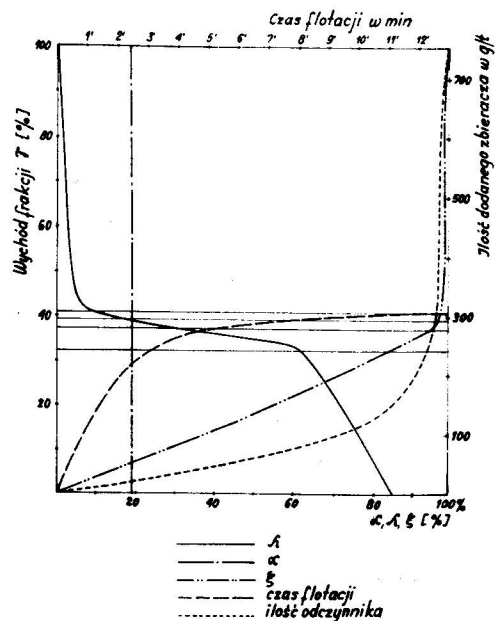
Rys. 7. Flotowalność rudy "twardej" z naftą i "Synpinolem"

Wykonano trzy symulacje:

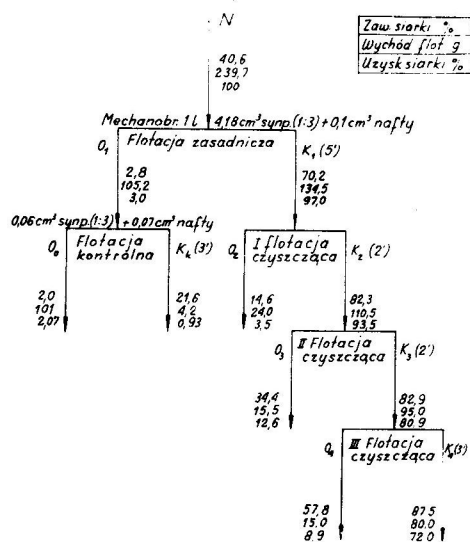
- "a" – z naftą i synpinolem (rys. 9)
- "b" – z naftą i AD (rys. 10)
- "c" – z naftą i AD (rys. 11) z tym, że część nafty (300 g/t) podano do mielenia w celu ułatwienia tej operacji i lepszego kondycjonowania pulpy [8].

Pomimo trzykrotnego oczyszczenia nie osiągnięto koncentratów w granicach 90% S. Wskazywałoby to na niewystarczające uwolnienie siarki, ewentualnie na nie dość silne zróżnicowanie własności powierzchniowych rozdzielanych minerałów. Na zaistnienie drugiej ewentualności wskazywałyby wysokie uzyski.

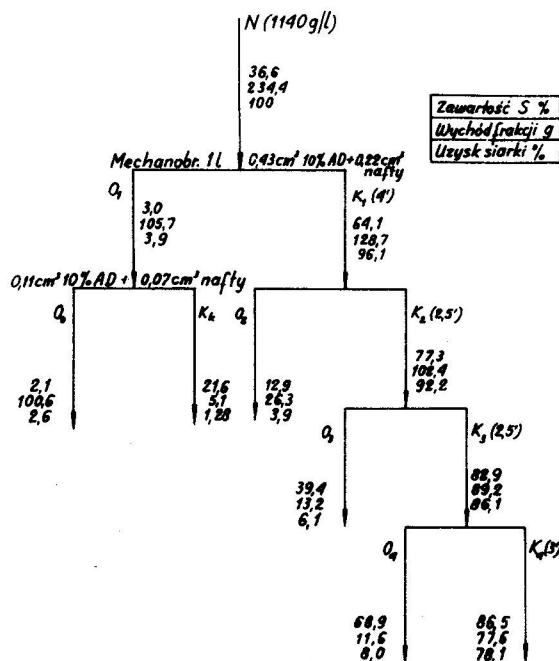




Rys.8. Flotowalność rudy "twardej" z naftą i "AD"



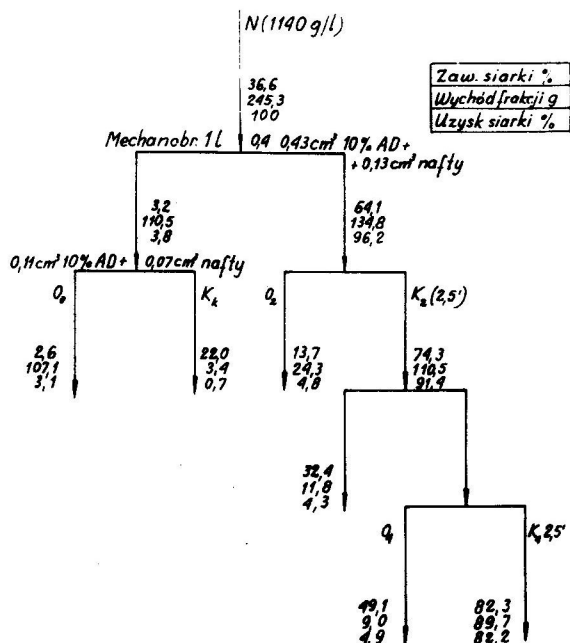
Rys. 9. Flotacja siarki z naftą i synpinolem

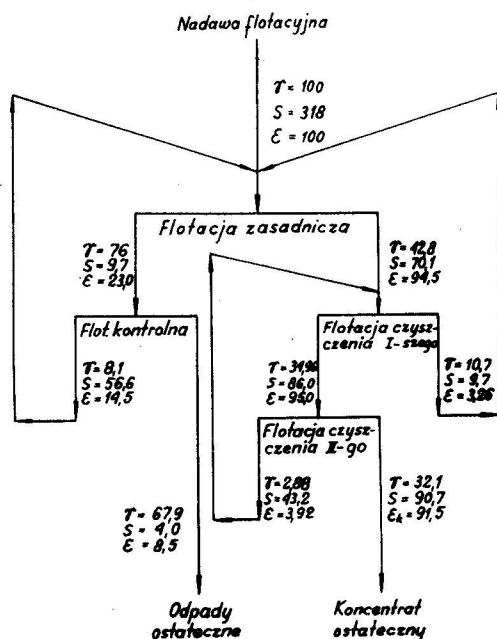


Rys. 10. Flotacja siarki z naftą i AD

Analiza indeksu sprawności flotacyjnej [7] tych trzech flotacji (rys. 12) uwypukliła, że trzeci stopień oczyszczania (przyjmując za odniesienie jakość koncentratu) jest zbyteczny. Najlepszy przebieg wzbogacania miała flotacja "b", w której po dwukrotnym oczyszczaniu osiągnięto wysokie wskaźniki procesu.

Wyciągnięte wnioski sugerują, że jeszcze wyższą jakość koncentratu końcowego można by zapewnić bądź na drodze przedstawionej na rys. 2 [2] co w świetle posiadanych obecnie wiadomości o procesie autorzy niniejszego referatu uznali za rzecz dyskusyjną, bądź na drodze prowadzenia oczyszczania b. selektywnego i domielania odpadów z pierwszego stopnia, tj. tak jak to przedstawiono na rys. 3 z tym, że zgodnie z wynikami



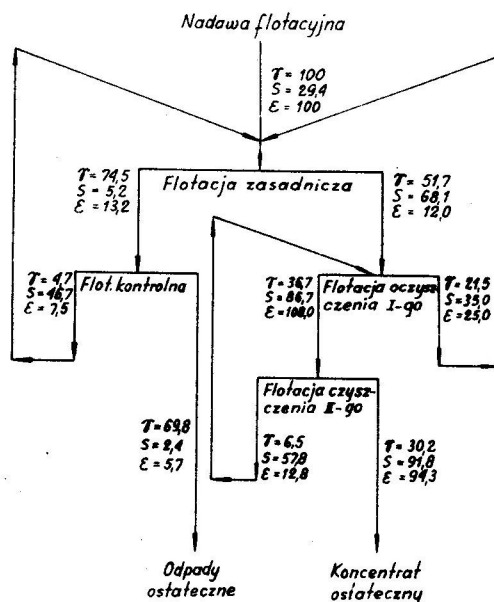


Rys. 13. Schemat jakościowy flotacji z rudy siarkowej z "synpinolem"

rozdziaku w cieczach ciężkich zdecydowano pogłębić przemiał do  $-0,25$  mm.

Próby w skali 1/2 technicznej dostarczyły potwierdzenia słuszności tych założeń. Otrzymano doskonałe wyniki zarówno tak przy stosowaniu synpinolu (rys. 13) jak i AD (rys. 14). Nieco wyższe wyniki osiągnięto z AD. Średnią zawartość siarki (z całej próby) w koncentratkach 91,8% S przy uzysku 94,3%, i zawartości siarki w odpadach 2,4% w porównaniu z wynikami przemysłowymi cytowanymi wyżej należy uznać (nawet w skali 1/2 technicznej) za bardzo dobre. Indeks sprawności tej flotacji wynosi aż 81,8%.

Jakkolwiek przyjęcie założenia, że mielenie rudy siarkowej ma zasadniczy wpływ na flotowalność i zdolność rozdzielczą siarki od składników płonnych wydaje się być słusznym to nie



Rys. 14. Schemat jakościowy flotacji rudy siarkowej z AD

mniej w świetle wyżej otrzymanych wyników należałoby przebadać zmiany zachodzące na nowopowstających w czasie mielenia powierzchniach współwystępujących minerałów. Właściwe uchwycenie tej zależności przypuszczalnie pozwoliłoby regulować proces w zależności od tekstury przerabianej rudy. Ten aspekt jest brany pod uwagę w dalszym programie prac Centralnego Laboratorium Kopalnych Surowców Chemicznych.

#### LITERATURA

- [1] Czastkiewicz J.: Ocena możliwości udoskonalenia flotacyjno-filtracyjnej metody otrzymywania siarki - Biuletyn Informacyjny ZKSCchem, 1965, 2, 2-5.
- [2] Seweryński B. i inni: Results of work on the improvement of processing techniques for Polish Sulphur Ore - VIII International Mineral Processing Congress - Leningrad 1968, paper D-14.

- [3] Gustkowicz S.M., Kozubski Zb.: Weryfikacja procesu wzbogacania rudy siarkowej - próby półtechniczne - Sprawozdanie CLKSCchem - Nr 26/27 - 1967.
- [4] Gaudin A.M.: Flotation, McGraw - Hill Book Co., Inc., New York - Toronto - London 1957.
- [5] Wąksmundski A i inni: Próba wyjaśnienia mechanizmu współflotacji kalcytu z siarką - Biuletyn CLKSCchem "Surowce" 1966, 2, 545 - 552.
- [6] Gustkowicz S.M., Kozubski Zb., Sielużycki J., Szymańska I.: Weryfikacja wskaźników technologicznych przyjętych do projektowania zakładu przeróbki Nr 3 w KizPS Tarnobrzeg - skala 1/2 techniczna. Sprawozdanie z prac CLKSCchem Nr 40/67, 1967.
- [7] Joy, A.S., Robinson A.J.: Surface Science - Flotation - McGraw Hill Book Co., Inc., New York 1965.
- [8] Szymańska I., Gustkowicz S.M.: Próby przemysłowe zwiększenia flotowalności ziarn skrajnych w procesie wzbogacania rudy siarkowej. Część I - flotacja rudy po jej mokrym przemiale w obecności odczynnika zbierającego. Sprawozdanie z prac CLKSCchem Nr 17/67, 1967.
- [9] Seweryński B. i inni: Weryfikacja wskaźników technologicznych przyjętych do projektowania zakładu przeróbki mechanicznej rudy siarkowej z Machowa - Sprawozdanie CLKSCchem Nr 11/66, 1966.
- [10] Szymańska I.: Badania nad flotacyjnym odzyskiem najdrobniejszych ziarn siarki - Sprawozdanie CLKSCchem Nr 16/67, 1967.
- [11] Sielużycka B., Sielużycki J.: Intensyfikacja procesu wzbogacania rudy siarkowej. Badanie wpływu gęstości mętów na jakość koncentratu. Sprawozdanie CLKSCchem - Nr 28/66 1966 r.
- [12] Seweryński B. i inni: Intensyfikacja procesu wzbogacania rudy siarkowej - Weryfikacja wskaźników technologicznych przyjętych do projektowania zakładu Przeróbki Mechanicznej dla rudy siarkowej z Machowa. Sprawozdanie CLKSCchem Nr 20/66, 1966.