

## ZAGADNIENIA FLOTACJI NAJDROBNIEJSZYCH ZIARN W POLSKIM PRZEMYSLE KOPALNYCH SUROWCÓW CHEMICZNYCH 1/

### 1. Wstęp

Zagadnienie flotacji najdrobniejszych ziarn stało się jednym z ważniejszych problemów przeróbczych przemysłu kopalnych surowców chemicznych w Polsce.

W referacie niniejszym przedstawiono trzy ważniejsze zagadnienia z tej dziedziny, będące w różnych stadiach badań. Są to następujące zagadnienia:

- flotacja najdrobniejszych ziarn barytu,
- flotacja najdrobniejszych ziarn pirytu,
- zagadnienie flotacyjnego odzysku najdrobniejszych ziarn siarki.

Pierwsze dwa zagadnienia można uważać już za technologicznie rozwiązane, gdyż przeszły z pozytywnymi wynikami przez próby w skali przemysłowej. Zagadnienie flotacyjnego odzysku najdrobniejszych ziarn siarki znajduje się w stadium badań laboratoryjnych.

### 2. Flotacja najdrobniejszych ziarn barytu

Przy opracowywaniu technologii wzbogacania flotacyjnego krajowej rudy barytowej, okazało się, że zachodzi konieczność odszlamowywania nadawy flotacyjnej. Wprowadzono więc klasyfikację w hydrocyklonach o średnicy 80 mm, pracujących przy ziarnie podziałowym około 50 mikronów /rys. 1/.

Flotacja barytu z wylewu hydrocyklonów, z zastosowaniem jako odczynników dodecylobenzenosulfonianu sodowego i nafty, przebiegała prawidłowo, jak to widać z rys. 2, na którym przedstawiono wyniki flotacji zasadniczej.

Nie udało się natomiast wyflotować przy odpowiednio wysokich wskaźnikach, barytu z przelewu hydrocyklonów. Na rys. 3 przedstawiono optymalne wyniki flotacji tego produktu uzyskane podczas prób laboratoryjnych.

Zmieniono zatem schemat procesu i wprowadzono w celu klasyfikacji przelewu hydrocyklonów multi-hydrocyklony o średnicy 30 mm /rys. 1/, pracujące przy ziarnie podziałowym około 10 mikronów.

Badania nad wzbogacaniem flotacyjnym wylewu multi-hydrocyklonów pracujących przy ziarnie podziałowym 10 mikronów, prowadzono w dwóch kierunkach:

- wspólnej flotacji wylewów z obydwu stadiów klasyfikacji,
- oddzielnej flotacji tych produktów.

Wyniki uzyskane w optymalnych warunkach w czasie badań laboratoryjnych przedstawiono na rys. 4 i 5. Rys. 4 przedstawia wyniki labora-

---

1/ Referat niniejszy opracowano na podstawie wyników prac badawczych prowadzonych w CLKSCchem w latach 1963 do 1966.

toryjnych prób flotacji łącznej obydwu wylewów. Na rys. 5 podano wyniki flotacji jedynie wylewu multi-hydrocyklonu. Przelew z multihydrocyklonów kierowano do odpadów.

Z przedstawionych dotychczas wyników można wyciągać następujące wnioski:

- Przelew hydrocyklonów pracujących przy ziarnie podziałowym 50 mikronów nie da się wzbogacać flotacyjnie /z możliwymi do przyjęcia wskaźnikami/

- Po powtórnej klasyfikacji tego produktu w multihydrocyklonach, przy ziarnie podziałowym około 10 mikronów, istnieje możliwość flotacji klasy ziarnowej 10 do 50 mikronów /wylew/.

- Wylew drugiego stadium klasyfikacji w multihydrocyklonach /materiał 10 do 50 mikronów/ można flotować również łącznie z wylewem pierwszego stopnia klasyfikacji hydrocyklonowej. Lepsze jednak wyniki /niższe straty barytu w odpadach/ daje flotacja oddzielna /rys. 2, 4 i 5/. Przelew multihydrocyklonów należy uznać za materiał nie nadający się do wzbogacania.

Wyniki omówionych badań laboratoryjnych stanowiły dla kierownictwa zakładu przerobczego podstawę do zmiany układu klasyfikacji nadawy flotacyjnej i pójsicia w kierunku szerszej klasy ziarnowej, a więc w kierunku obniżenia ziarna podziałowego w pierwszym stadium klasyfikacji.

Wprowadzono nowy układ odszlamowania nadawy flotacyjnej, /rys. 6/. W układzie tym hydrocyklony zastąpiono zagęszczaczem, pracującym przy ziarnie podziałowym około 30 mikronów. Ta zmiana sposobu klasyfikacji doprowadziła do obniżenia wychodu materiału w przelewie I-go stopnia klasyfikacji z 50 % przy stosowaniu hydrocyklonów na 17% przy klasyfikacji w zagęszczaczu.

Przelew zagęszczacza zawierał zaledwie około 5 g części stałych w 1 litrze i nie mógł stanowić w tej postaci nadawy do wzbogacania. Poddano go więc zagęszczeniu, a następnie klasyfikacji w hydrocyklonach, pracujących przy ziarnie podziałowym około 12 mikronów.

Przedmiotem dalszych badań, prowadzonych w skali przemysłowej, były następujące produkty:

- wylew I-go zagęszczacza,
- wylew II-go zagęszczacza,
- odszlamowany wylew drugiego zagęszczacza.

Wyniki prób przemysłowych różnych wariantów wzbogacania flotacyjnego tych produktów zamieszczono na rys. 7, 8 i 9.

Na rys. 7 przedstawiono wyniki dwóch prób flotacji wylewu II-go zagęszczacza /próba A i B/, bez uprzedniego odszlamowania tego produktu. Próby te prowadzono w warunkach ekstremalnych/próbie A przy maksymalnym wychodzie odpadów, próbę B przy minimalnym wychodzie odpadów/. Uzyskane wyniki należy uznać za negatywne. Pozytywne wyniki uzyskano flotując odszlamowany wylew II-go zagęszczacza /rys. 8/.

Na rys. 9 przedstawiono wyniki próby łącznej flotacji wylewu I-go zagęszczacza i odszlamowanego wylewu II-go zagęszczacza. Porównując wyniki tej próby z danymi przedstawionymi na rys. 8 należy zauważyć, że łączna flotacja obydwu produktów klasyfikacji, a więc flotacja barytu w szerokiej klasie ziarnowej, daje gorsze wyniki niż flotacja oddzielna tych produktów.

Wyniki prób półtechnicznych należy uznać za całkowicie pozytywne, zarówno ze względu na jakość koncentratu, jak i uzysk siarki. Badania te nie potwierdziły natomiast pozytywnego działania siarczanu miedzi, a nawet wykazały, że stosowanie tego odczynnika powoduje zużycie koncentratu flotacji zasadniczej.

Ostatnim etapem badań nad flotacją szlamów piritowych były próby przemysłowe, prowadzone w zakładzie przeróbczym wzbogacającym rudę piritową. Próby te prowadzono w czternastokomorowej maszynie flotacyjnej z komorami o pojemności 1,8 m<sup>3</sup>. Ze względów technicznych nie można było zastosować takiego samego układu maszyn flotacyjnych jak w próbach półtechnicznych, jednakże różnice, jak to widać ze schematów zamieszczonych na rys. 13, były niewielkie.

Próby wykonywano przy dwóch wariantach obiegu węzłów flotacyjnych w maszynie /rys. 13, A i B/, różniących się nieznacznie pomiędzy sobą.

Lepsze wyniki uzyskane w wariancie B można wytłumaczyć tym, że w poprzednim wariancie A ubogi koncentrat flotacji kontrolnej/z komór nr 11 do 14/ powodował obniżenie zawartości siarki w produkcie odbiegającym z komory nr 3 i kierowanym do koncentratu końcowego.

Zużycie ksantegenianu etylowo-sodowego wynosiło w czasie prób przemysłowych około 800 g/t nadawy. W próbach przemysłowych nie dodawano siarczanu miedzi.

Reasumując przedstawione wyniki badań nad wzbogacaniem szlamów piritowych można stwierdzić, że proponowana technologia pozwala na wzbogacanie flotacyjnego materiału zawierającego około 80% ziarn poniżej 40 mikronów. Przy zawartości siarki w nadawie około 20% można uzyskać koncentrat zawierający nie mniej niż 42% S, przy uzysku siarki nie niższym od 80%.

Wprowadzenie tej technologii do praktyki przemysłowej, co nastąpi po zainstalowaniu odpowiedniego ciągu flotacyjnego, pozwoli na podwyższenie ogólnego uzysku siarki w zakładzie przeróbczym o około 8%, to znaczy z około 76% do 84%.

#### 4. Zagadnienie flotacyjnego odzysku najdrobniejszych ziarn siarki

Kontrola technologii wzbogacania krajowej rudy siarkowej wykazała, że źródłem najpoważniejszych strat siarki w odpadach są najdrobniejsze frakcje ziarnowe tego produktu.

Na przykład w czasie jednej z analiz pracy zakładu przeróbczego stwierdzono, że klasa ziarnowa poniżej 18 mikronów, której wychód nie przekraczał 25% stanowiła około 60% całkowitych strat siarki.

Stwierdzenie tych faktów stało się powodem rozpoczęcia badań nad problemem odzysku najdrobniejszych ziarn siarki. Badania prowadzono w następujących kierunkach:

- badania nad strukturą najdrobniejszych ziarn siarki,
- ustalenie pochodzenia najdrobniejszych ziarn siarki /ziarna pierwotne z rudy, czy produkt mielenia/,
- zbadanie możliwości obniżenia ilości najdrobniejszych ziarn w nadawie flotacyjnej,
- zbadanie możliwości flotacyjnego odzysku tych ziarn.

Jakkolwiek badania te jeszcze są w toku, postanowiono przedstawić wstępne ich wyniki, które wydają się być dość interesujące.

Krajowa ruda siarkowa charakteryzuje się dużą zmiennością, jeżeli chodzi o skalę płonną. Normalnie przemysłowa nadawaflotacyjna sta-

W wyniku tych badań powstał nowy schemat technologiczny wzbogacania krajowej rudy barytowej, przedstawiony na rys. 10. W schemacie tym, sprawdzonym w skali przemysłowej, przewidziano oddzielną flotację barytu o uziarnieniu od 30 do 120 mikronów i oddzielną flotację klasy ziarnowej od 12 do 30 mikronów.

Szlamy o uziarnieniu poniżej 12 mikronów stanowią 5,3% nadawy, a straty  $\text{BaSO}_4$  w tym produkcie wynoszą 8,4%.

Z przedstawionego na rys. 10 bilansu materiałowego widać, że przez wprowadzenie flotacji szlamowej udało się podnieść uzysk barytu o około 12%, to znaczy z około 68% na 80%.

### 3. Flotacja najdrobniejszych ziarn pirytu

W zakładzie wzbogacającym flotacyjnie ubogą rudę piritową /14 do 18% S/, otrzymuje się koncentrat zawierający około 37 % S. Koncentrat ten poddaje się przed odwadnianiem klasyfikacji i zagęszczeniu w hydrocyklonach, pracujących przy ziarnie podziałowym około 40 mikronów. Wylew z hydrocyklonów, zawierający 40 do 41% S, kieruje się do odwadniania w próżniowych filtrach bębnowych. Przelew hydrocyklonów, którego wychód w stosunku do koncentratu wynosi około 15%, zawierający około 20% S, niewykorzystywano i był źródłem strat siarki w procesie wzbogacania. Wprowadzenie tego produktu do nadawy flotacyjnej znacznie pogorszyło wskaźniki flotacji.

Pojawiła się więc konieczność opracowania technologii wzbogacania tego produktu. Ze względu na drobne uziarnienie tego materiału /98% ziarn poniżej 60 mikronów/ badania mogły iść tylko w kierunku wzbogacania flotacyjnego.

Wstępne próby laboratoryjne wykazały, że przelew z hydrocyklonów, /zwany dalej szlamami piritowymi/ można wzbogacić flotacyjnie, ale dopiero przy dodatku bardzo dużych ilości zbieracza, którym był tu ksantogenian etylowo-sodowy, stosowany zresztą w zakładzie przerobczym wzbogacającym tę rudę piritową. Biorąc pod uwagę fakt, że wzbogacana ruda zawiera również żelazo w postaci tlenków i wodorotlenków, wprowadzono w czasie prób flotacji siarczan miedzi jako aktywator pirytu. Stosowano również regulatory pH, ale nie uzyskano pozytywnych wyników.

Na rys. 11 przedstawiono wyniki prób laboratoryjnych flotacji szlamów piritowych. Z przytoczonych rezultatów widać jaki wpływ miało wprowadzenie siarczanu miedzi i zwiększanie dawek ksantogenianu etylowo-sodowego. Dawki ksantogenianu etylowo-sodowego były bardzo duże, ale spodziewano się, że ulegną one znacznemu zmniejszeniu w praktyce przemysłowej, gdyż szlamy piritowe jako produkt flotacji zawierają już znaczne ilości zbieracza. Natomiast w materiale który poddano badaniom laboratoryjnym, odczynnik ten uległ już częściowemu rozkładowi wskutek tego, że materiał do prób przechowywano przez kilkanaście dni.

Jak widać z przytoczonych danych /rys. 11/, przez wzbogacenie flotacyjne można z szlamów piritowych uzyskać bogaty koncentrat piritowy /46,3% S/ przy wysokim uzysku siarki /92%/.

Wyniki badań laboratoryjnych zweryfikowano próbami w skali pół-przemysłowej /używane tu flotowniki miały pojemność komory 45 litrów. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 12. Próbie A prowadzono bez dodatku  $\text{CuSO}_4$ , zaś w próbie B wprowadzono 200 g  $\text{CuSO}_4$ /tonę nadawy. Zużycie ksantogenianu etylowo-sodowego, ze względu na to, że próbom poddano świeży materiał, było znacznie niższe i wynosiło dla próby A 1200 g/t nadawy, a dla próby B 1400 g/t nadawy.

nowi mieszanke o zmiennym stosunku dwóch typów rudy: miękkiej - ilastej i twardej - marglistej. Obydwa typy rudy różnią się między sobą nie tylko strukturą skały piennej ale również formami występowania siarki.

Dla uproszczenia zagadnienia, nie omawiając problemu mineralogii tej rudy, należy stwierdzić, że siarka występuje tu w trzech dość charakterystycznych odmianach makroskopowych, a mianowicie jako: siarka krystaliczna o wyraźnie wykształconych kryształach, siarka krystaliczna o skstrukturze szklistej oraz siarka "pylista", skrytokrystaliczną, lub nawet pseudokrystaliczną. Badania rentgenograficzne wykazały, że dwie pierwsze odmiany siarki mają strukturę rombowa, natomiast w siarce pylistej stwierdzono wyraźnie występowanie zaburzeń struktury rombowej. Prowadzone badania określają bliżej charakter tych zaburzeń.

Dla wyjaśnienia zagadnienia pochodzenia najdrobniejszych ziarn siarki w nadawie flotacyjnej oraz dla zbadania możliwości zmniejszenia ich ilości przeprowadzono badania, zakończone próbami w skali półtechnicznej, których przebieg i wyniki podano poniżej.

Wyodrębniono dwa charakterystyczne typy rudy siarkowej - rudę ilastą i marglistą a następnie poddano je mieleniu i flotacji. Schemat mielenia został zmieniony w porównaniu z tym, który stosuje się w praktyce przemysłowej.

W przemysłowym zakładzie przeróbczym rudę siarkową miele się przed flotacją jednostadialnie w młynach prętowych w obiegu zamkniętym z klasyfikatorem. W czasie omawianych badań zastosowano dwustadialny schemat mielenia, z tym, że pierwszy stopień mielenia w młynie prętowym prowadzono przy niecałkowitym wypełnieniu młyna prętami, jako intensywne rozmywanie. W drugim stopniu mielenia pracował młyn kulowy.

Jak widać z załączonego schematu mielenia /rys.14/ produkt mielenia /rozmywania z młyna prętowego kierowano na oddzielną flotację /flotacja ilów/, a produkt mielenia z młyna kulowego stanowił nadawę dla oddzielnej flotacji /flotacja piasków/.

Technologia flotacji i reżim odczynników były prawie takie same jak w przemysłowym zakładzie przeróbczym.

Dla dyskusji nad problemem strat siarki w najdrobniejszych ziarnach, przedstawiono na rys. 15 i 16 charakterystykę odpadów flotacyjnych z obydwu typów flotacji dla obydwu typów rud, podając dla porównania dane charakteryzujące przemysłowe odpady flotacyjne. Na rys. 15 podano krzywe składu ziarnowego oraz krzywe strat siarki w wymienionych wyżej produktach.

Rys. 16 przedstawia graficznie wielkości strat siarki w poszczególnych klasach ziarnowych dla wszystkich rodzajów odpadów flotacyjnych /słupki 1 do 5/. Dla ułatwienia porównania wrysowano słupki pomocnicze /A i B/, które przedstawiają straty siarki w poszczególnych klasach ziarnowych dla danego typu rudy. Tak więc, słupki A przedstawiają straty siarki przy flotacji rudy ilastej uwzględniając, że do flotacji ilów poszło 54% tego materiału, a do flotacji piasków 46%. Analogicznie dla rudy marglistej słupki B obrazują wielkości strat siarki przy założeniu, że nadawa dla flotacji ilowej stanowiła 10%, a dla piaskowej 90% w stosunku do całej ilości przerobionej rudy. Analizując przedstawione wyniki można stwierdzić, że większość najdrobniejszych ziarn siarki w odpadach flotacyjnych jest pochodzenia pierwotnego i nie powstała w wyniku mielenia. Świadczą o tym wielkości strat siarki w odpadach flotacji ilowej dla obydwu typów rudy, przy

czym, jak to już powiedziano wyżej, dla tej flotacji stanowił raczej produkt rozmywania rudy a nie jej mielenia.

Wielkość strat siarki w najdrobniejszych ziarnach zależy wyraźnie od struktury rudy i skały płonnej. Straty te są wyraźnie wyższe dla rudy ilastej.

Zastosowany dwustadialny system mielenia przyczynił się niewątpliwie do zmniejszenia strat siarki w najdrobniejszych ziarnach. Widać to wyraźnie z danych przedstawionych na rys. 16 w postaci słupków 1, A i B.

Wyniki przedstawione w tym referacie zostały wykorzystane w prowadzonych obecnie pracach projektowych.

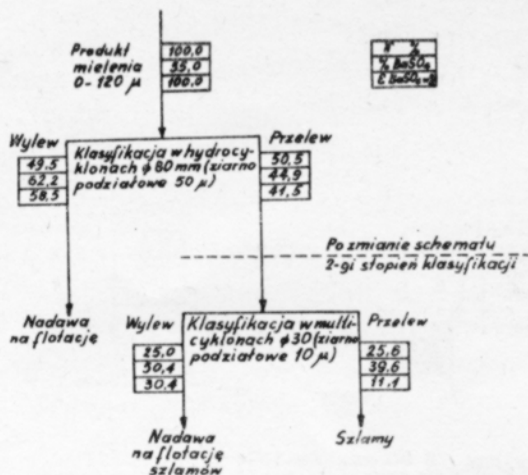
Badania, których wyniki tu przedstawiono stanowią pierwszy etap w rozwiązywaniu problemu strat siarki w najdrobniejszych ziarnach odpadów flotacyjnych. Etap ten możnaby nazwać rozpoznaniem źródeł powstawania najdrobniejszych ziarn siarki i próbą zmniejszenia ilości tych ziarn.

Badania nad drugim etapem, obejmującym flotację tych ziarn, są dopiero w toku.

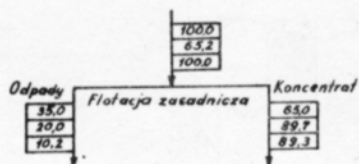
Przedstawione powyżej problemy flotacji najdrobniejszych ziarn w procesach wzbogacania polskich kopalnych surowców chemicznych stanowią dostateczną ilustrację jak ważny jest ten problem i jak wiele wysiłków trzeba będzie włożyć w jego rozwiązanie.

#### L i t e r a t u r a

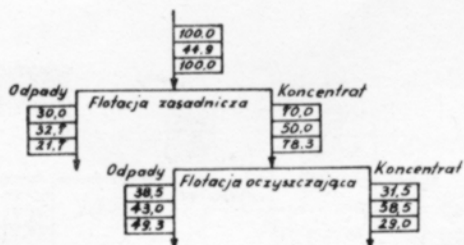
1. J.Czarnecki., T.Czajkowska.: Program prób poprawienia niektórych parametrów wzbogacania barytów. Sprawozdanie z pracy badawczej w CLKSCchem. nr P-63-11. 1963 r.
2. J.Czarnecki., T.Czajkowska., Z.Kozubski.: Opracowanie technologii odzysku bardzo drobnych ziarn barytu. Sprawozdanie z pracy badawczej w CLKSCchem. nr P-65-6, 1965 r.
3. B.Seweryński., Z.Kozubski., H.Armatys.: Opracowanie i wdrożenie procesu flotacji szlamowej w Zakładzie Przeróbczym Kopalni Staszic. Sprawozdanie z pracy badawczej w CLKSCchem nr P-65-9, 1965 r.
4. B.Seweryński., J.Czarnecki., T.Czajkowska., Z.Kozubski.: Półtechniczne badania nad flotacją rudy siarkowej z nowego złoża. Sprawozdanie z pracy badawczej nr P-65-1.



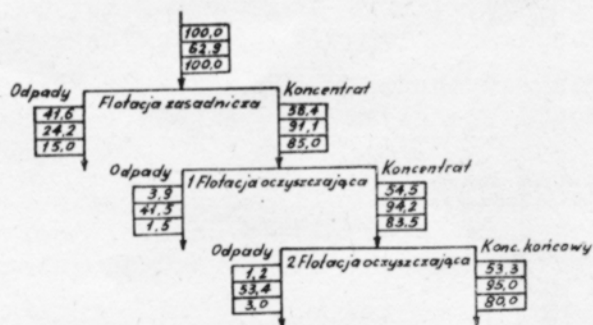
Rys. 1 Klasyfikacja produktu mielenia rudy barytowej



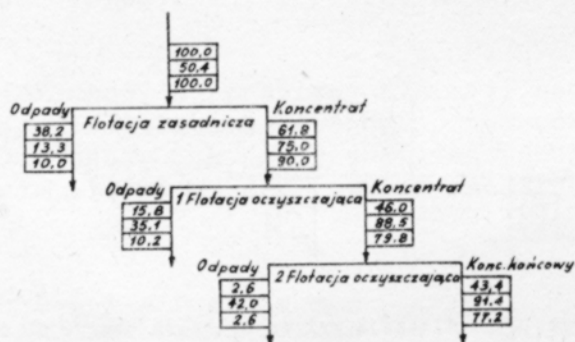
Rys. 2 Flotacja wylewu hydrocyklonu  $\phi$  80 mm/



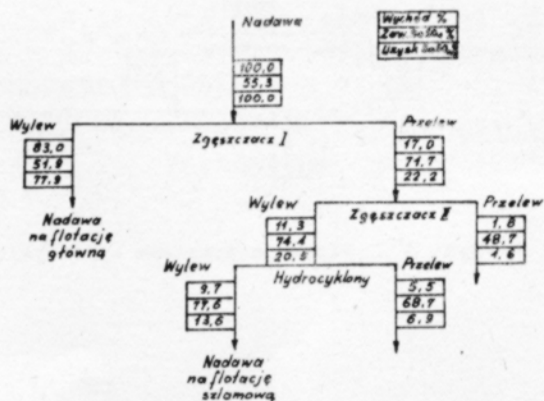
Rys. 3 Flotacja przelewu hydrocyklonu  $\phi$  80 mm/



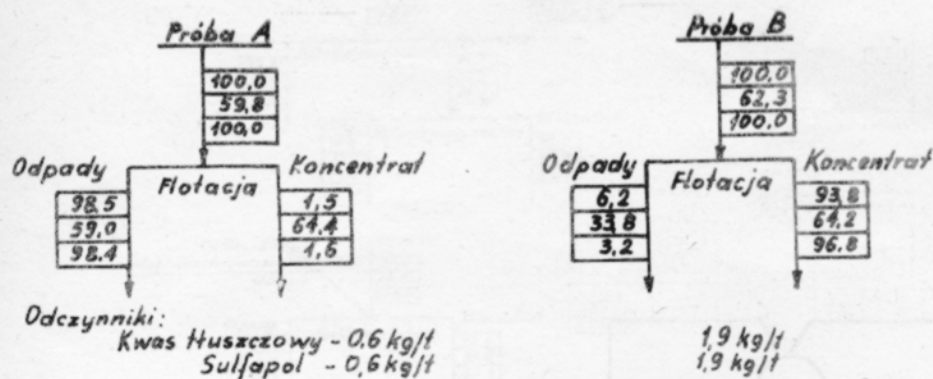
Rys. 4 Flotacja wylewu hydrocyklenu / $\phi$  80 mm/ łącznie z wylewem multihydrocyklenu w stosunku 3:1



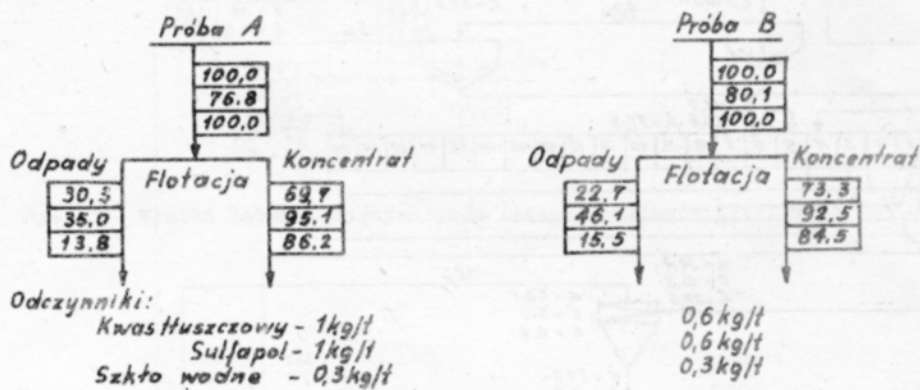
Rys. 5 Flotacja wylewu multihydrocyklenu



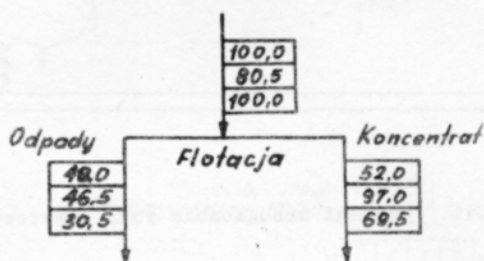
Rys. 6 Schemat klasyfikacji nadawy flotacyjnej



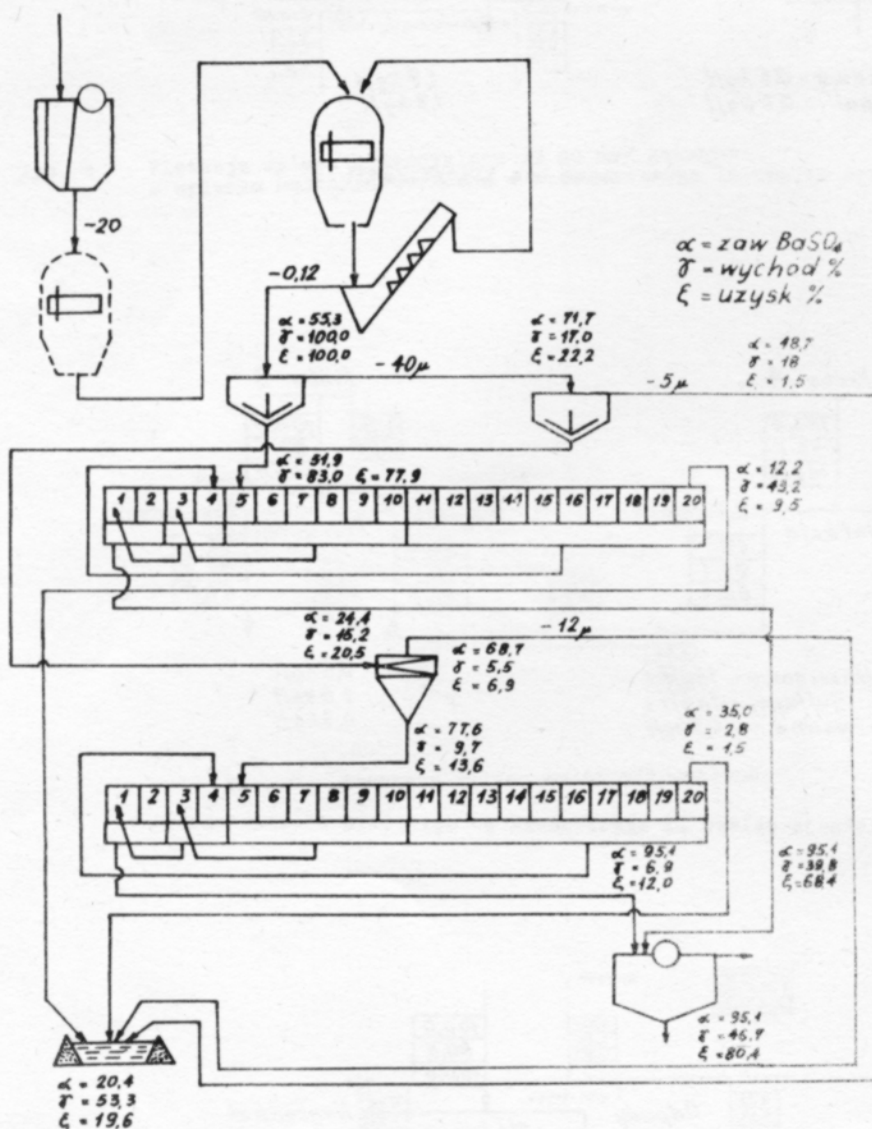
Rys. 7 Flotacja wylewu II zgęszczacza bez klasyfikacji



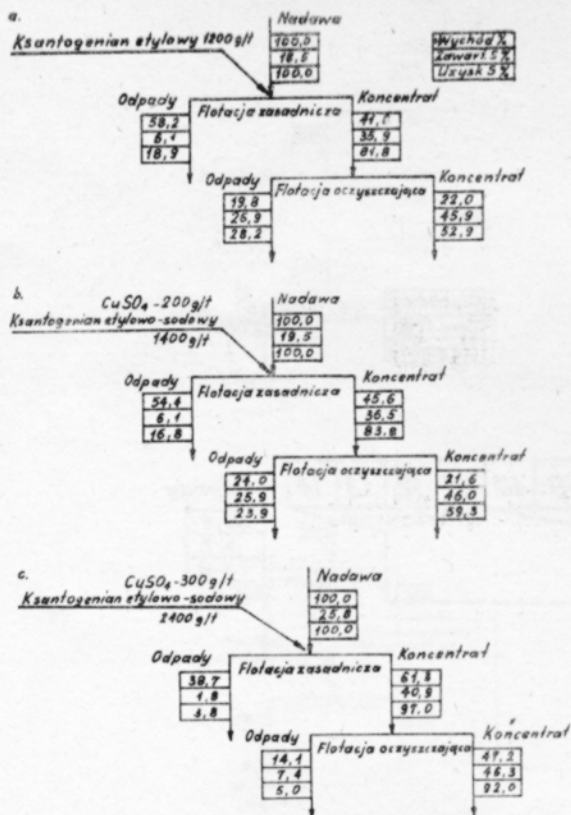
Rys. 8 Flotacja wylewu II zgęszczacza po uprzednim odszlamowaniu



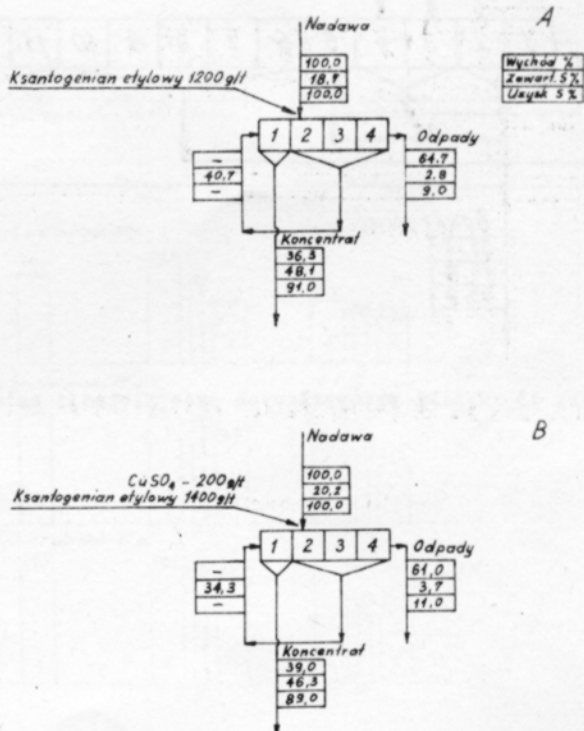
Rys. 9 Flotacja łączna wylewu I zgęszczacza z rozklasyfikowanym wylewem II-go zgęszczacza



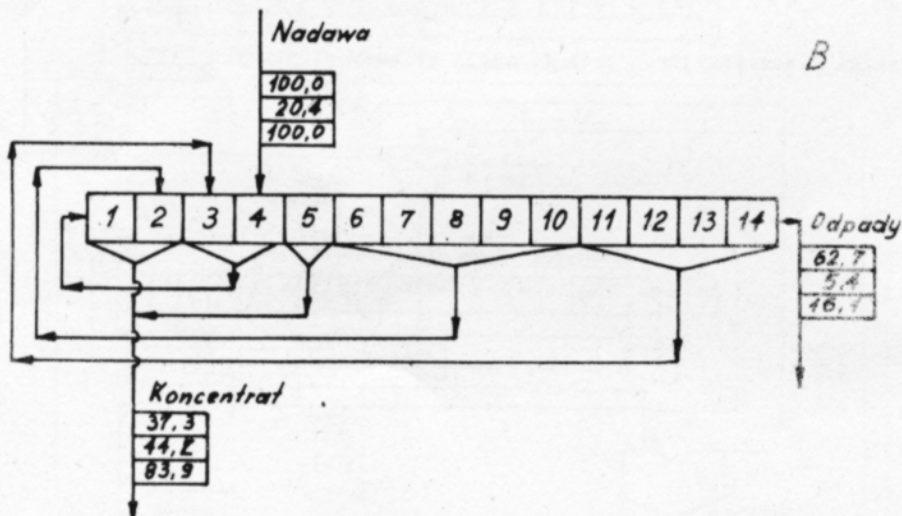
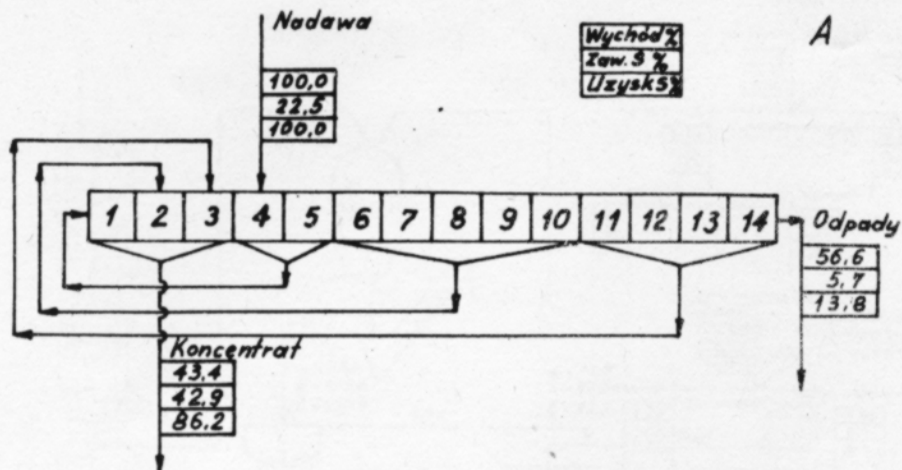
Rys. 10 Schemat wzbogacania rudy barytowej



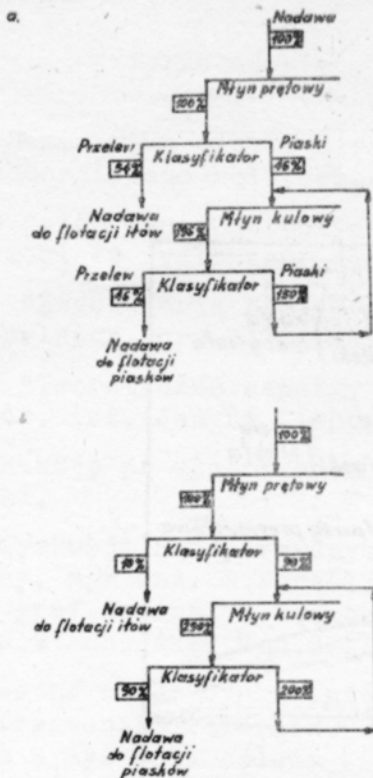
Rys. 11 Wyniki laboratoryjnych prób flotacji szlamów pirytowych



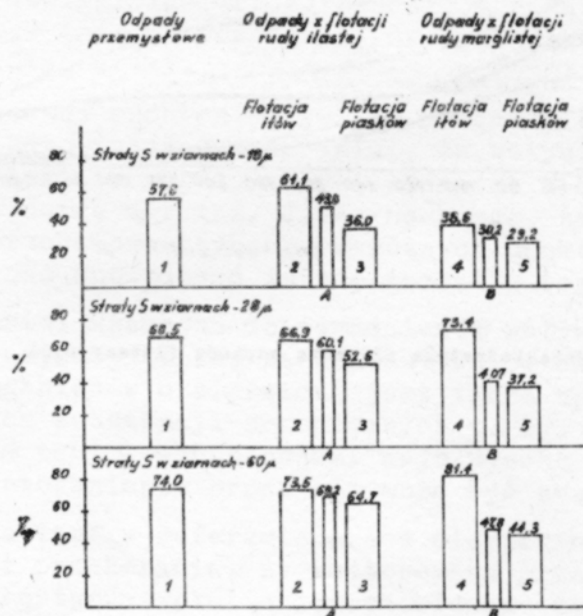
Rys. 12 Wyniki półtechnicznych prób flotacji szlamów pirytowych



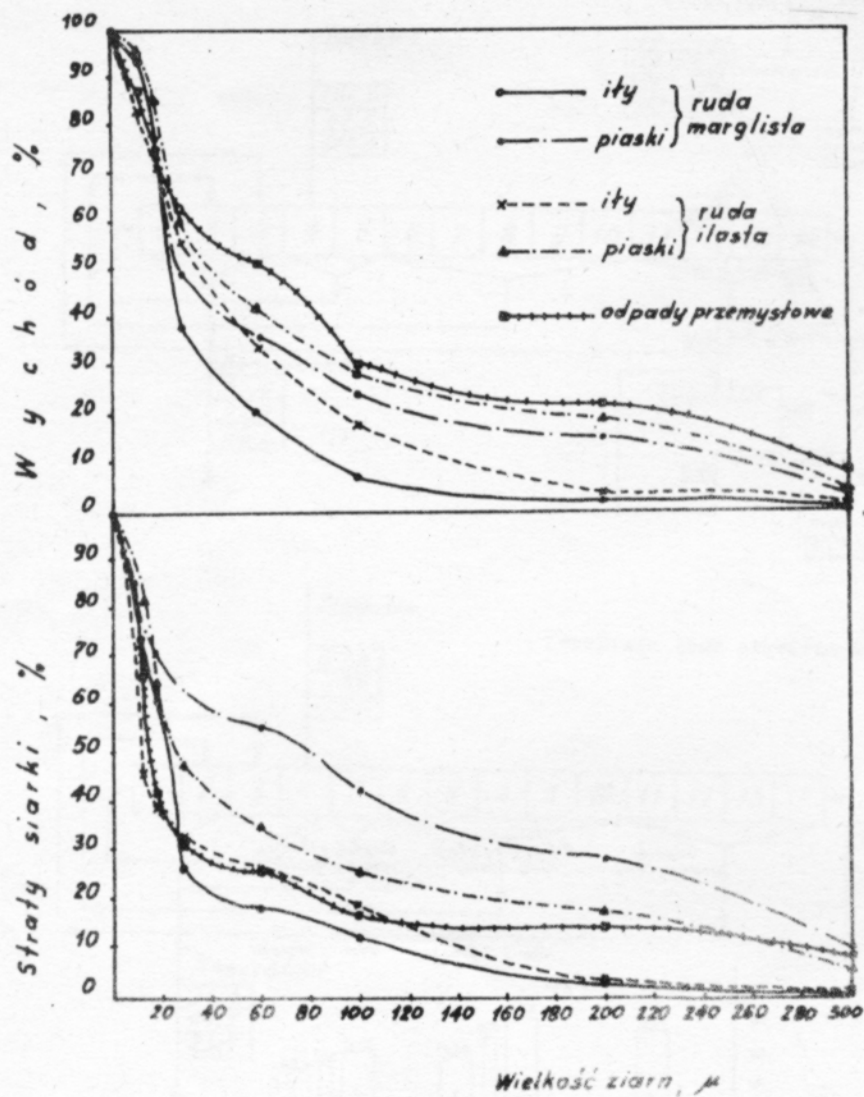
Rys. 13 Wyniki przemysłowych prób flotacji szlamów pirytowych



Rys. 14 Schemat mielenia rudy siarkowej



Rys. 16 Porównanie wielkości strat siarki w najdrobniejszych ziarnach odpadów flotacyjnych



Rys. 15 Charakterystyka siarnowa odpadów flotacyjnych