

Sławomir SOBIERAJ

Instytut Przeróbki Kopalin,
Wydział Górniczy Politechniki Śląskiej

FLOTACYJNY ODZYSK SREBRONOŚNYCH SIARCZKÓW Z RUDY BARYTOWEJ Z KOPALNI BOGUSZÓW

Wstęp

Złoże srebronośnych siarczków w obrębie masywu Chelmcza w Boguszwie znane jest od początku XV wieku. W roku 1575 rozpoczęła tu wydobycie kopalnia srebra w której eksploatowano galenę oraz w. r. rudy. Roboty górnicze prowadzono do XIX wieku traktując wtedy baryt jako minerał płonny. Dopiero od roku 1861 na obszarze tym zaczęto eksploatować baryt, a znaczenie srebronośnych kruszców z uwagi na coraz to większe rozproszenie ich w rudzie szybko upadło [1].

Mineralizacja siarczkowa występuje w r. barytowej głównie w strefie pokruszonej i zbrekowanej oraz w pobliżu kontaktu r. z otaczającą skałą. Zawartość siarczków reprezentowanych głównie przez galenę, sfaleryt i piryt jako bardzo zmienna i wynosi od zera do kilku procent. Ruda barytowa pochodząca z tych partii złóż kierowana jest z reguły do wzbogacania flotacyjnego. W procesie tym jak wykazano w pracy [2] około połowa galeny i sfalerytu przechodzi do koncentratu barytowego powodując obniżenie jego jakości. Dlatego podjęto badania mające na celu zbadanie możliwości wydzielenia siarczków z rudy barytowej, co z jednej strony poprawi jakość koncentratu barytowego, a z drugiej pozwoli odzyskać metale towarzyszące.

Badania własne

Flotacja laboratoryjna

Nadawę do flotacji siarczków przygotowano z dwóch prób rudy dostarczonej przez kopalnię Boguszków o wyraźnej mineralizacji siarczkowej. Pierwsza (próba I) zawierała minerały kruszczowe w postaci stosunkowo dużych ziarn (do 2 mm) zasocjowane z kwarcem oraz barytem. W

próbie drugiej (próba II) siarczki były wprysnięte w baryt oraz tworzyły cienkie żyłki lub przerosty. Obie próby skruszono w łamaczu szczękowym do ziarna poniżej 5 mm, a następnie po uśrednieniu zmielono na mokro w młynku kulowym do uziarnienia poniżej 0,15 mm. Zmielony materiał używano bezpośrednio do prób flotacji. Badania flotacyjne prowadzono w maszynie flotacyjnej typu Mechanobr o pojemności celi 1 dm³ stosując zagęszczenie met³ 300 g/dm³. Otrzymany koncentrat zasadniczy czyszczono kilkakrotnie w celi o pojemności 100 cm³. Jako zbieracz stosowane ksantogenian etylowy bądź amyłowy oraz spieniacz - olej sosnowy. Flotacje prowadzono w naturalnym pH met³. W części prób do aktywacji siarczków stosowano siarczan miedzi. Warunki w jakich prowadzone testy flotacyjne oraz uzyskane wyniki zamieszczono w tablicach.

Tablica 1

Flotacja siarczków z próby I

Warunki:

ksantogenian etylowy	100 g/Mg	pH flotacji	7.0
czas mieszania	1 minuta	czas flotacji zasadniczej	3 minuty
olej sosnowy	50 g/Mg	czas flotacji czyszczących	1 minuta

Produkt	Wy- chód	Zawartość %				Uzysk %			
		Ag	Pb	Zn	Fe	Ag	Pb	Zn	Fe
Koncentrat	4,5	0,79	61,0	14,7	1,4	84,0	79,1	30,4	5,3
Półprodukt II	0,4	0,04	3,7	2,1	1,7	0,4	0,4	0,4	0,6
Półprodukt I	2,0	0,005	0,7	0,65	0,34	0,2	0,4	0,6	0,6
Odpad	93,1	0,007	0,75	1,6	1,2	15,4	20,1	68,6	93,5
Nadawa z bilansu	100,0	0,042	3,47	2,17	1,19	100,0	100,0	100,0	100,0
Nadawa oznaczona		0,044	3,35	2,28	1,25				

W tablicy 1 przedstawiono wyniki flotacji nadawy siarczkowej otrzymanej z próby I. Wskazują one, że w badanych warunkach trzy podstawowe siarczki można uszeregować według zdolności flotacyjnej w następującym porządku - galena, blenda, piryt. Koncentrat siarczkowy uzyskany bez aktywowania nadawy zawiera około 80% ołowiu i srebra oraz około 30% cynku zawartych w rudzie. Próbę tą powtórzono aktywując odpad z flotacji galeny siarczanem miedzi i flotując pozostałe w nim siarczki (tablica 2). Pozwoliło to na znaczne podniesienie uzysku rozpatrywanych metali w sumarycznym koncentracie do ponad 90%. Są to wyniki, które można uznać za dobre. Otrzymane koncentraty zawierają duże ilości srebra bo dochodzące do 8 kg na tonę produktu. Dla porównania

Tablica 2

Flotacja siarczków z próby I

Flotacja galeny - czas mieszania 2 minuty
 - warunki jak w tablicy 1 - ksantogenian etylowy 100 g/Mg
 Flotacja blendy - czas flotacji 3 minuty
 - siarczan miedzi 500 g/Mg - pH - 7.0

Produkt	Wy- chód %	Zawartość %				Uzysk %			
		Ag	Pb	Zn	Fe	Ag	Pb	Zn	Fe
Koncentrat galenowy	4,4	0,78	62,2	15,0	1,4	82,7	83,3	27,7	6,7
Półprodukt II	0,4	0,04	3,6	2,0	2,0	0,4	0,4	0,3	1,5
Półprodukt I	1,9	0,006	0,5	0,6	0,3	0,3	0,3	0,5	0,7
Koncentrat blendowy	3,4	0,15	7,7	43,9	2,3	12,3	8,1	62,6	8,4
Półprodukt	0,7	0,007	0,35	1,3	0,7	0,1	0,1	0,3	0,5
Odpad końcowy	89,2	0,002	0,28	0,23	0,85	4,2	7,6	8,6	82,2
Nadawa z bilansu	100,2	0,041	3,28	2,38	0,92	100,0	100,0	100,0	100,0
Nadawa oznaczona		0,044	3,35	2,28	1,25				

Tablica 3

Flotacja siarczków z próby II

Warunki: ksantogenian amylowy 100 g/Mg pH flotacji 6,9
 czas mieszania 1 minuta czas flotacji 3 minuty
 olej sosnowy 25 g/Mg

Produkt	Wy- chód %	Zawartość %				Uzysk %			
		Ag	Pb	Zn	Fe	Ag	Pb	Zn	Fe
Koncentrat	5,6	0,100	15,1	5,0	1,3	98,2	98,3	93,3	16,8
Odpad	94,4	ślady	0,015	0,021	0,37	1,8	1,7	6,7	83,2
Nadawa z bilansu	100,0	0,0056	0,84	0,28	0,42	100,0	100,0	100,0	100,0
Nadawa oznaczana		0,0057	0,86	0,30	0,44				

można dodać, że koncentraty galenowe uzyskane z rudy nieckiej bytomskiej, które stanowią pokaźne źródło srebra, zawierają ten metal w ilościach od kilkudziesięciu do kilkuset gram w tonie.

Analiza chemiczna nadawy otrzymanej z próby II wykazała, że zawiera ona około czterokrotnie mniej siarczków od opisanej uprzednio. Zaznacza się też wyraźna zmiana procentowego udziału poszczególnych siarczków. Znalazło to odbicie w wynikach flotacji. Próby wstępne

wykazały, że proces ten biegnie słabo przy użyciu ksantogenu amyloвого. Zastosowanie jako zbieracza ksantogenu amyloвого zdecydowanie poprawiło wyniki flotacji. Test flotacyjny prowadzony w sposób wyczerpujący (tablica 3) dał stosunkowo ubogi koncentrat zasadniczy, lecz uzysk srebra i ołowiu kształtował się na poziomie 98%, a cynku 93%. W następnej próbie (tablica 4) koncentrat zasadniczy czyszczono bez dodatku odczynników uzyskując produkt końcowy o wysokim wzbogaceniu i stosunkowo niezłych uzyskach rozpatrywanych metali.

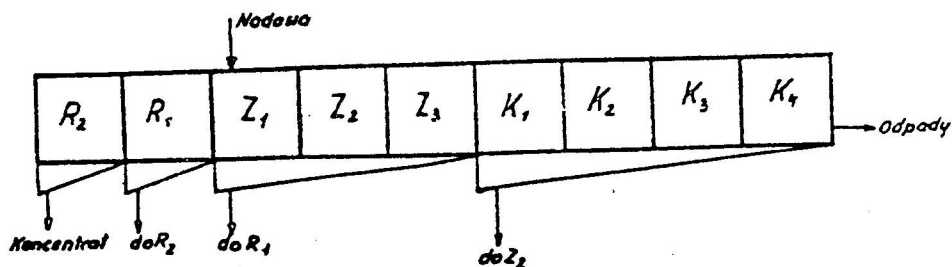
Porównanie obu nadaw flotacyjnych świadczy o bardzo różnym pod względem mineralogicznym charakterze występujących w nich minerałów. Nadawa z próby I podobna jest do rudy wydobywanej w dawnej kopalni srebra i spotykana jest obecnie sporadycznie. Natomiast mineralizacja siarczkowa występująca w próbie II jest reprezentatywna dla wydobywanej obecnie rudy barytowej. Wyniki zamieszczone w tej części pracy mówią, że wydaje się niecelowym oddzielnie flotowanie galeny i blendy. Kolejny koncentrat siarczkowy w którym wartość srebra wielokrotnie przekracza wartość ołowiu i cynku powinien być kierowany do dalszego przerobu hutniczego.

Flotacja w skali półtechnicznej i technicznej

Zasadniczą częścią instalacji półtechnicznej był zespół dziewięciu samoosierających maszyn flotacyjnych typu Mechanobr, o pojemności komory 45 dm³ każda. Maszyny te połączone były szeregowo tworząc cztery bloki: flotacji zasadniczej - trzy maszyny, flotacji kontrolnej - cztery maszyny oraz flotacji czyszczącej I i II po jednej maszynie.

Schemat połączeń ciągu flotacyjnego przedstawiono na rysunku 1. Nadawę podawano ze stożkowego zasobnika o pojemności 3,5 m³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne z dyfuzorem.

Zbiornik nadawy napełniono mlewem kierowanym do flotacji barytu. Jednorazowe napełnienie zbiornika wystarczało na około 20-to godzinną



Rys. 1. Schemat instalacji półtechnicznej.

Tablica 4

Flotacja siarczków z próby II

Warunki: pH flotacji 6,3
 ksantogenian amylov 50 g/Mg czas flotacji zasadniczej 2 minuty
 czas mieszania 1 minuta czas flotacji czyszczącej 1 minuta
 olej sosnowy 25 g/Mg ilość czyszczeń 3

Produkt	Wy- chód %	Zawartość %				Uzysk %			
		Ag	Pb	Zn	Fe	Ag	Pb	Zn	Fe
Koncentrat	1,6	0,308	46,79	13,52	3,01	86,5	87,1	72,1	11,5
Półprodukt	1,3	0,04	7,35	2,07	1,38	9,5	11,1	9,0	4,3
Odpad	97,1	ślady	0,016	0,059	0,39	4,0	1,8	18,9	84,2
Nadawa z bilansu	100,1	0,0056	0,85	0,24	0,44	100,0	100,0	100,0	100,0
Nadawa oznaczona		0,0057	0,86	0,30	0,44				

Tablica 5

Wyniki flotacji siarczków bez uprzedniej ich aktywacji na instalacji
 półtechnicznej. Próba zmianowa.

Warunki: natężenie przepływu nadawy - 5,7 kg masy suchej na minutę
 zużycie ksantogenianu amylov - 300 g/Mg
 zużycie oleju sosnowego - 100 g/Mg
 pH flotacji - 4,5

Produkt	Zawartość %					Uzysk %				
	Ag	Pb	Zn	Fe	BaSO ₄	Ag	Pb	Zn	Fe	BaSO ₄
Koncen- trat	0,165	20,14	11,7	14,8	27,5	65,2	71,6	56,7	9,7	0,2
Odpad	0,0007	0,06	0,07	1,0	77,2	34,8	28,4	43,3	90,3	99,8
Nadawa	0,002	0,21	0,16	1,1	77,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

ciągłą pracę instalacji. Flotację prowadzono systemem zmianowym pobierając próbki produktów oraz nadawy w odstępach półgodzinnych. W tych samych odstępach czasu mieszano ilości dozowanych odczynników, obliczając po zakończeniu próby odpowiednie wartości średnie. Ilości wchodzącego materiału kontrolowano mierząc natężenie przepływu mętów oraz ich zagęszczenie. Uzyskane wyniki oraz warunki prowadzenia prób podano w tablicach 5 i 6.

Wykazano, że w wyniku flotacji typowej rudy barytowej zawierającej bardzo małe ilości użytecznych siarczków można bez uprzedniej aktywacji nadawy uzyskać koncentrat o parametrach podanych w tablicy 5. Zawiera on 20% Pb, 11,7% Zn oraz 0,165% Ag. Uzysk tych metali kształtuje się odpowiednio 71,6%, 56%, oraz 62,5%.

Tablica 6

Wyniki flotacji siarczków po uprzedniej ich aktywacji na instalacji półtechnicznej. Próba zmianowa.

Warunki: natężenie przepływu nadawy - 5,9 kg masy suchej na minutę
zużycie ksantogenianu amyłowego - 310 g/Mg
zużycie oleju sosnowego - 100 g/Mg
zużycie CuSO_4 - 500 g/Mg
pH flotacji - 4,4

Produkt	Zawartość %					Uzysk %				
	Ag	Pb	Zn	Fe	BaSO_4	Ag	Pb	Zn	Fe	BaSO_4
Koncentrat	0,19	24,3	13,8	14,8	19,6	80,0	82,7	77,8	9,7	0,4
Odpad	0,0004	0,04	0,04	1,0	76,0	20,0	17,3	22,2	90,3	99,6
Nadawa	0,002	0,23	0,18	1,1	75,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tablica 7

Wyniki flotacji siarczków bez uprzedniej ich aktywacji na instalacji technicznej. Próba zmianowa.

Warunki: natężenie przepływu nadawy - 75 kg masy suchej na minutę
zużycie ksantogenianu amyłowego - 300 g/Mg
zużycie oleju sosnowego - 100 g/Mg
pH flotacji - 3,8

Produkt	Zawartość %					Uzysk %				
	Ag	Pb	Zn	Fe	BaSO_4	Ag	Pb	Zn	Fe	BaSO_4
Koncentrat	0,05	5,5	3,8	7,1	68,9	75,8	76,9	73,9	22,7	1,8
Odpad	0,0005	0,05	0,05	0,8	78,5	24,2	23,1	26,1	77,3	98,2
Nadawa	0,002	0,21	0,18	1,0	78,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Aktywacja siarczków siarczanem miedzi pozwoliła na znaczną poprawę jakości koncentratu oraz ich uzysków (tablica 6). Otrzymano produkt zawierający 24,3% Pb, 13,8% Zn i 0,19% Ag, przy uzysku na poziomie 80%. Uzyskano więc rezultaty pozwalające na przeprowadzenie próby technicznej.

Próbie techniczną wykonano na instalacji flotacyjnej w zakładzie flotacji barytu Z.G.Chem. Złoty Stok, składającej się z dwudziestu maszyn o pojemności 1,2 m³ każda. Z przyczyn technicznych odbierano tylko koncentrat zasadowy z trzech pierwszych maszyn na czole flotacji. W pozostałych maszynach piana praktycznie nie zawierała siarczków. Próbkę tego koncentratu oczyszczono potem w maszynie laboratoryjnej w celu określenia jakości przyszłego produktu finalnego. Sposób prowadzenia

Tablica 8

Wyniki flotacji czyszczącej koncentratu zasadniczego siarczków
otrzymanego na instalacji technicznej

Warunki:
pojemność celi flotacyjnej 1 dm³ czas flotacji 2 minuty
zagęszczenie mętów 300 g/dm³ pH flotacji 6,5
zużycie odczynników 0

Produkt	Wy- chód %	Zawartość %				Uzysk %			
		Ag	Pb	Zn	Fe	Ag	Pb	Zn	Fe
Koncentrat	22,3	0,20	25,2	14,8	15,0	94,5	92,2	91,9	40,1
Półprodukt II	7,3		2,1	1,25	5,2		2,6	2,5	4,5
Półprodukt I	34,7		0,6	0,3	3,4		3,4	2,9	14,2
Odpad	35,7	0,003	0,3	0,3	9,6	1,9	1,8	2,7	41,2
Nadawa	100,0	0,5	5,5	3,8	7,1				

próby był taki sam jak dla skali półtechnicznej. Warunki prowadzenia próby oraz uzyskane wyniki podano w tablicy 7. Otrzymane rezultaty wykazały, że z nadawy kierowanej do flotacji barytu można uzyskać zasadniczy koncentrat siarczkowy, w którym stopień wzbogacenia w cenne metale wynosi około 25 przy uzysku przekraczającym 75%.

Próbkę tego produktu rozflotowano w maszynie laboratoryjnej bez użycia odczynników otrzymując koncentrat końcowy zawierający 25,2% Pb, 14,8% Zn oraz 0,2% Ag, przy uzysku tej operacji przekraczającym 90% (tablica 8).

Przedłożone wyniki posłużyły do opracowania projektu procesowego zakładu przerobczego w którym oprócz normalnej produkcji koncentratu barytowego otrzymywać się będzie koncentrat siarczkowy.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania obejmujące próby od skali laboratoryjne do technicznej wykazały, że jest możliwym i celowym odzyskanie z rudy barytowej pochodzącej z kopalni barytu "Boguszów" koncentratu siarczkowego zawierającego znaczne ilości srebra. Z uwagi na niską zawartość minerałów kruszczowych w rudzie należy prowadzić kolektywną flotację galeny i sfalerytu.

Literatura

- [1] Z. Lewandowski, Perspektywy rozwoju kopalnictwa surowców chemicznych w Polsce, Przem. Chem., 40, nr 6, 297-301, 1961.
- [2] S. Sobieraj i inni, Badania nad technologią flotacji krajowych rud barytowych z równoczesnym odzyskiem minerałów towarzyszących, Etap IV. Sprawozdanie Instytutu Przeróbki Kopaln Pol. Śl, Gliwice 1976.

FLOTATION OF SILVER-BEARING SULPHIDES FROM BARITE ORE
OCCURRING IN BOGUSZÓW (POLAND)

Both laboratory tests and plant - scale investigations have proved that it is possible and even advisable to recover sulfides from barite ore supplied by the barite mine "Boguszów" which contain a considerable amount of silver. Due to the low content of sulfide minerals in the ore, galena and sphalerite ought to be flotated collectively.