

Janina KREHUT

Jerzy ISKRA

BADANIA FLOTACJI ODPADÓW RUD CYNKOWO-OŁOWIOWYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań własności zbierających następujących syntezowanych odczynników: chlorowodoru N,N' -dwu/2-merkaptocetylo-aniliny, chlorowodoru N -/2-merkaptocetylo/piperidyny, N,N -dwuetylodwutliokarbaminianu sodu we flotacji odpadów rud cynkowo-ołowiowych.

Wykonano badania flotacyjne porównawcze dla odczynników syntezowanych i ksantogenianów dla odpadów miesiarczcowanych oraz siarczcowanych siarką naturalną w temp. od 200 do 500°C.

Wykazano bardzo dobre własności zbierające badanych odczynników w stosunku do siarczku cynku oraz ich wysoką selektywność przy flotacyjnym rozdzieleniu w obecności markasytu. Selektywność ta jest wyższa niż wykazują ją ksantogeniany.

Źródłem cynku i ołowiu na świecie są przede wszystkim łatwo wzbogacalne rudy siarczkowe. Prócz tego eksploatowane są formy utlenione, których wzbogacanie natrafia jednak na znaczne trudności. Rudom siarczkowym towarzyszą również formy częściowo utlenionych siarczków jak i minerały tlenkowe, które w procesie wzbogacania przechodzą do odpadów. W ten sposób z biegiem lat nagromadziły się w osadnikach znaczne ilości odpadów o pewnej zawartości metalu.

Rozwijający się przemysł zwiększa coraz bardziej zapotrzebowanie na surowce rudne; zmusza to do zainteresowania się wszystkimi dostępnymi źródłami tego surowca.

Formy występowania minerałów cynku i ołowiu w odpadach w postaci utlenionej oraz znaczne ilości towarzyszącego im markasytu czynią je niezwykle trudnymi do wzbogacenia. Z drugiej jednak strony wzrost cen surowców oraz fakt, że odpady te są już rozdrobnione, a koszty eksploatacji ze zbiornika osadowego są niskie, skłania do podejmowania badań nad opracowaniem metody wzbogacania tego rodzaju materiału.

Wzbogacanie odpadów ze względu na ich utlenienie sprowadza się do zagadnień flotacji rud cynkowo-ołowiowych. Jest to problem bardzo trudny, niemniej w światowej literaturze i praktyce znanych jest szereg rozwiązań dla takich rud.

Na przykład na Sardynii prowadzi się wzbogacanie utlenionych rud cynkowo-ołowiowych na drodze flotacji kationowymi odczynnikami, po uprzednim siarczowaniu rudy siarczkiem sodu [1].

Odpady rud cynkowo-ołowiowych z niecki bytomskiej pod względem wzbogacenia flotacyjnego stanowią przypadek bardzo trudny z uwagi na dużą zawartość w nich siarczków żelaza oraz rozproszenie i drobne krystaliczne formy występowania minerałów cynku.

Badania nad wzbogaceniem tych odpadów były prowadzone w Instytucie Metali Nieżelaznych [2, 3, 4, 5, 6]. Wykazano w nich możliwość flotacyjnego wzbogacenia przy użyciu jako zbieraczy odczynników kationowych, po uprzednim siarczokowaniu. Z badań wynika konieczność bardzo precyzyjnego prowadzenia procesu oraz duże zużycie dwusiarczku sodu, które wynosi od kilku do kilkunastu kilogramów na tonę wzbogacanego materiału.

Inna koncepcja opierała się na siarczokowaniu materiału siarką elementarną [7, 8], co pozwalało na użycie jako zbieracza, ksantogenianów.

Celem niniejszej pracy były badania nad flotacyjnym wzbogaceniem odpadów cynkowo-ołowiowych z niecki bytomskiej przy zastosowaniu jako zbieraczy odczynników typu 2-aminoetantioli i dwutiokarbaminianów. Odczynniki zbierające typu "tioli" znane są już dawno [9], a najprostsze z nich, merkaptany, były już stosowane wraz z ksantogenianami jako zbieracze dla tlenowych minerałów miedzi. Jednak szereg wad tych odczynników utrudnił ich przemysłowe zastosowanie. Wiele wad odczynników typu "tioli" zostało wyeliminowanych przez wyprowadzenie związku dwufunkcyjnego typu aminotioli. Związki typu 2-aminoetantioli były stosowane do flotacji rud cynku i ołowiu [10] i wykazały znacznie lepsze własności zbierające niż ksantogeniany.

MATERIAŁ DO BADAŃ I STOSOWANE METODY BADAWCZE

Do badań użyto odpadów poflotacyjnych rud cynkowo-ołowiowych nagromadzonych w stawach osadowych. Próba została pobrana z obrzeża stawu. Analizę sitową próby przedstawiono w tablicy 1, a zawartość głównych składników użytecznych w tablicy 2. Próbkę poddano również rozdziałowi w czterobromoetanie o ciężarze właściwym $2,95 \text{ g/cm}^3$, produkt tonący zawierał 11,4% Zn, 1,43% Pb i 22,11% Fe, a produkt pływający 0,54% Zn, 0,32% Pb i 4,24% Fe. Uzysk cynku w produkcie tonącym wynosił około 90%. Jak wynika ze składu ziarnowego, 35% materiału jest o uziarnieniu powyżej 0,3 mm. Dla lepszego uwolnienia minerałów użytecznych zmielono próbę do ziarn poniżej 0,15 mm.

Doświadczenia flotacyjne prowadzone w 1-litrowej maszynie flotacyjnej subaeracyjnej. Prażenie siarczujące wykonywano w naczyniach zamkniętych; wielkość prażonej próby wynosiła 150 g. Ilość siarki wynosiła 0,5 - 2%, zakres temperatur prażenia 200 - 500°C.

Odczynniki flotacyjne chlorowodorek N,N'-dwo-/2-merkptoetylo-aniliny, chlorowodorek N-/2merkptoetylo/-piperydyny N,N-dwuetylodwutiokarbaminian sodu były syntezowane w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Śląskiej. Ksantogenian oraz inne odczynniki posiadały czystość analityczną.

Tablica 1

Analiza składu ziarnowego

Klasa ziarnowa (mm)	Wychód (%)	Zawartość %			Udział %		
		Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe
+ 0,30	35,15	3,81	0,71	8,74	34,5	37,7	30,8
0,30 - 0,25	9,15	4,21	0,36	7,05	9,9	5,0	6,5
0,25 - 0,20	8,00	4,51	0,42	9,13	9,3	5,1	7,3
0,20 - 0,15	7,50	3,71	0,56	11,43	7,2	6,3	8,6
0,15 - 0,102	9,85	3,75	0,62	14,70	9,5	9,2	14,5
0,102 - 0,06	7,65	3,93	0,87	15,71	7,8	9,9	12,0
- 0,06	22,80	3,70	0,78	8,92	12,8	26,8	20,4
wyliczona	100,00	3,88	0,66	9,99	-	-	-
oznaczona	-	3,9	0,6	9,85	-	-	-

Tablica 2

Zawartość głównych składników użytecznych

Zn ogólny	ZnS blendy	ZnCO ₃ smit- sonit	Zn związa- ny w do- lomicie	Fe ogól- ne	FeS ₂ piryt+ marka- syt	Pb ogól- ny	PbCO ₃ ceru- syt	Gale- na PbS
%	%	%	%	%	%	%	%	%
4,21	2,17	4,04	0,63	10,10	7,00	0,62	0,79	61.

WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Badania obejmowały trzy serie pomiarów:

- 1) Flotacje materiału przy użyciu syntezowanych odczynników bez uprzedniego siarczowania materiału.
- 2) Badanie wpływu ilości siarki elementarnej oraz temperatury siarczowania na jakość i uzysk koncentratu cynkowego przy flotacji ksantogenianem.
- 3) Flotacje syntezowanymi odczynnikami materiału poddanego procesowi siarczowania siarką elementarną.

Ad 1) Pierwsza seria doświadczeń miała wykazać własności zbierające i selektywność rozdziału flotacyjnego przy użyciu chlorowodorku N,N'-dwi/2-merkptoetyloaniliny, chlorowodorku N-/2-merkptoetylo/-piperydiny i N,N dwuetylo-dwutiokarbaminian sodu w porównaniu z ksantogenianem. Wyniki doświadczeń flotacyjnych przedstawiono w tablicy 3. Jak z niej wynika, otrzymane koncentracje cynkowe przy flotacji syntezowanymi odczynnikami charak-

Tablica 3

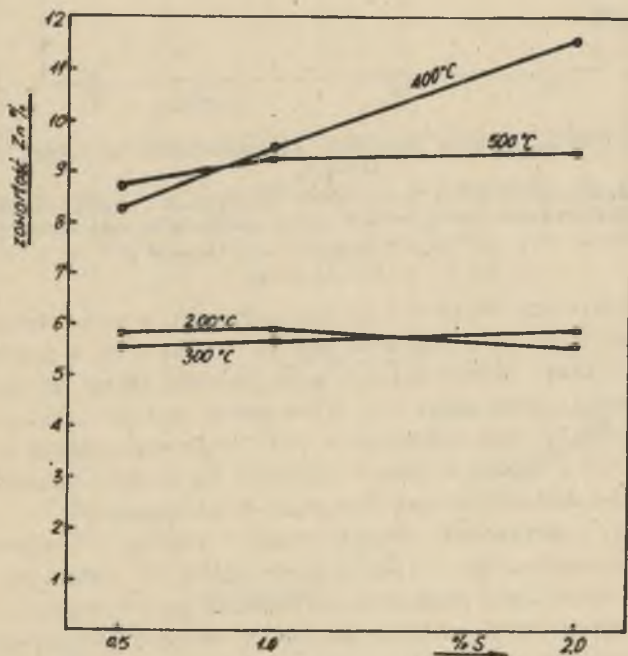
Nr flo- ta- cji	Warunki	Pro- dukt ty	Wychód		Zawartość %			Uzysk %		
			w %	Zn	Pb	Fe	Zn	Ph...	Se -	
1	pH - 8,0 CuSO ₄ - 0,5 kg/t K ₁ Chlorowodorek N,N'-dwi/ 2-merkaptotetylo/-anilin- ny - 300 g/t terpeneol - 15 g/t	K ₁	2,2	34,61	0,92	6,78	18,4	3,3	1,5	
		K ₂	0,8	5,10	1,38	12,15	1,0	1,8	1,0	
		K ₁₊₂	3,0	12,74			19,4			
		O	57,7	3,81	0,66	12,03	53,0	63,0	69,8	
K ₂	pH - 9,5 CuSO ₄ - 0,5 kg/t Chlorowodorek N,N' - dwi- /2-merkaptotetylo/-anilin- ny - 100 g/t	M	100,0	4,15	0,60	9,95	100,0	100,0	100,0	
		N	100,0	4,15	0,60	9,95	100,0	100,0	100,0	
2	pH - 8,2 CuSO ₄ - 0,5 kg/t K ₁ Chlorowodorek N-/2- merkaptotetylo/-piper- ydy - 300 g/t terpeneol - 25 g/t	K ₁	1,6	44,13	0,61	9,46	17,9	1,7	1,6	
		K ₂	2,5	3,50	0,79	15,22	2,2	3,4	3,9	
		K ₁₊₂	4,1	19,35			20,1			
		O	59,6	3,32	0,60	10,75	50,3	61,3	66,4	
		M	36,3	3,20	0,54	7,45	29,6	33,6	28,1	
K ₂	Chlorowodorek N-/2- merkaptotetylo/-pi- perydyny - 100 g/t	N	100,0	3,93	0,58	9,64	100,0	100,0	100,0	
3	pH - 8,3 CuSO ₄ - 0,5 kg/t K ₁ N,N-dwuetylodwutiokar- baminian sodu - 300 g/t terpeneol - 25 g/t	K ₁	3,3	27,91	0,85	9,12	22,2	4,7	3,0	
		K ₂	1,0	4,54	0,96	10,90	1,1	1,6	1,1	
		K ₁₊₂	4,3	22,47			23,3			
		O	65,7	3,33	0,60	11,19	52,8	65,4	74,0	
		M	30,0	3,30	0,57	7,69	23,9	28,3	22,9	
K ₂	N,N-dwuetylodwutiokar- aminian sodu - 100 g/t	N	100,0	4,14	0,60	10,07	100,0	100,0	100,0	
4	pH - 8,6 Kanat.etyl.- 200 g/t terpeneol - 30 g/t	K ₁	11,4	4,95	1,52	29,91	14,0	24,6	23,7	
		K ₂	6,5	8,22	1,13	16,84	13,2	10,4	10,8	
		O	62,5	3,55	0,48	5,53	54,9	42,7	34,2	
		M	19,6	3,62	0,80	10,96	17,0	22,3	21,3	
		N	100,0	4,04	0,70	10,11	100,0	100,0	100,0	
K ₂	pH - 9,4 Kanat.amyl. - 200 g/t CuSO ₄ - 500 g/t terpeneol - 35 g/t	N	100,0	4,04	0,70	10,11	100,0	100,0	100,0	

teryzują się wysoką zawartością cynku 19,3 - 26,7% Zn. Jednak uzysk cynku jest bardzo niski i wynosi 19,4 - 23,3%. Flotacja przy użyciu jako zbieracza ksantogenianu daje koncentraty o niższej zawartości cynku, przy równorzędnych uzyskach.

Ad 2) Celem tej serii doświadczeń było ustalenie wpływu ilości siarki i temperatury prażenia siarczkującego na wyniki flotacji.

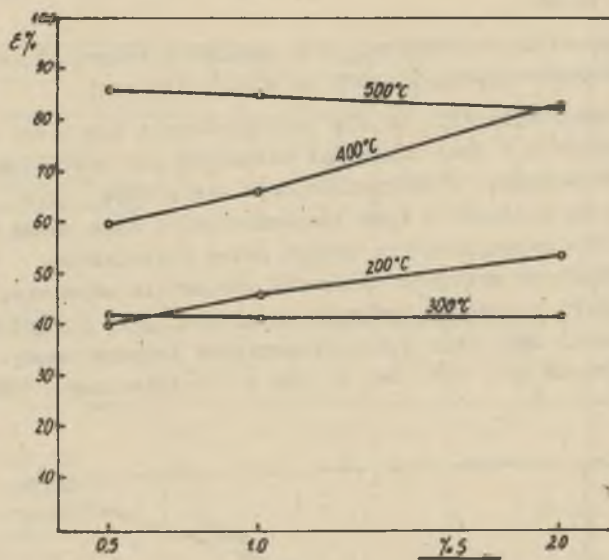
Wstępne badania wykazały, że dla zabezpieczenia się przed wpływem tlenu atmosferycznego nie jest konieczna atmosfera gazu obojętnego, lecz wystarczy nakryć naczynie, w którym znajduje się próbka, gdyż pary siarki posiadają znaczną prężność w tych temperaturach i dają pewne nadciśnienie, wystarczające dla zabezpieczenia próbki przed utlenieniem.

Wyniki doświadczeń wykazały słuszność takiego rozumowania; świadczyła o tym zmiana barwy w trakcie prażenia na ciemną, jak i wyniki flotacji. Rezultaty flotacji materiału osiarczowanego w temperaturach 200 - 500°C przedstawione są na rys. 1-4. Jak wynika z przedstawionych danych, dobre



Rys. 1. Wpływ ilości siarki w procesie siarczkuwania na zawartość Zn w koncentracie

Flotację prowadzono przy pH = 9,4. Ilość zbieracza ksantogenianu etylowego - 300 g/t, aktywatora CuSO_4 - 500 g/t, Odczynnika pianotwórczego - 70 g/t, czas flotacji - 15 minut



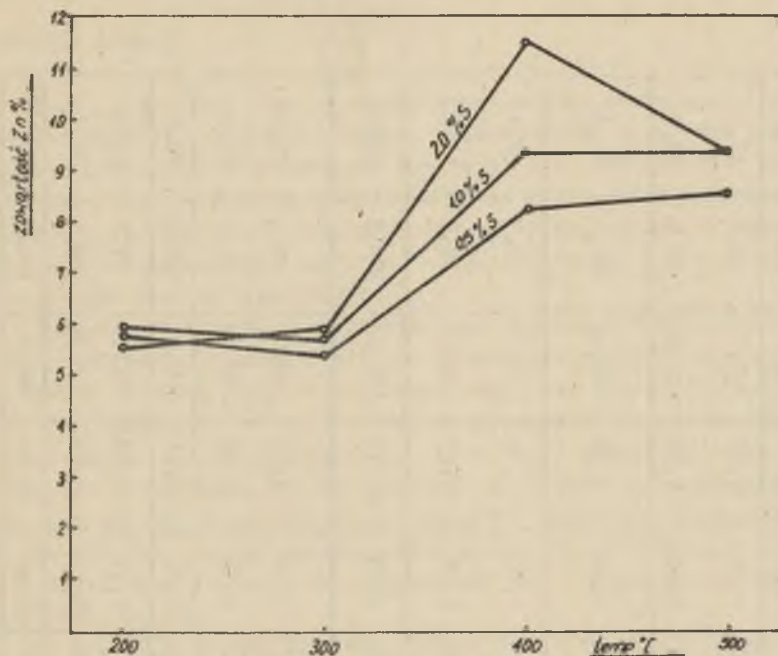
Rys. 2. Wpływ ilości siarki w procesie siarczkwania na uzysk Zn w koncentracji

Flotację prowadzono przy pH = 9,4. Ilość zbieracza ksantogenianu etylowego - 300 g/t, aktywatora CuSO_4 - 500 g/t, odczynnika pianotwórczego - 70 g/t. Czas flotacji - 15 minut

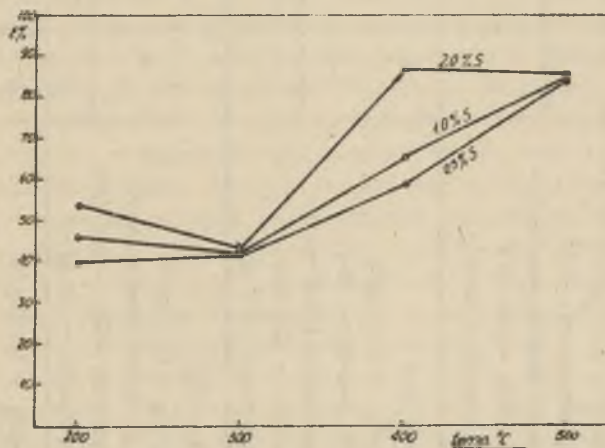
rezultaty otrzymuje się dopiero przy siarczkwaniu w temperaturze od 400°C. W tych warunkach uzysk Zn kształtuje się od 60% do 83%, w zależności od ilości dodanej siarki. Jednak dopiero przy dodatku siarki 2% uzyskuje się odpady o zawartości cynku około 1%, które można przyjąć jako ostateczne.

Flotacja materiału siarczkwanego w 500°C daje koncentraty o zawartości cynku około 10% i bardzo wysokich uzyskach 83 do 85%. Obserwuje się również dobrą flotowalność w tych warunkach klas mułowych.

Ostatnia seria doświadczeń, przedstawiona w tablicy 4 obejmowała flotację materiału siarczkwanego w temperaturze 500°C z dodatkiem siarki w ilości 2% przy użyciu jako zbieraczy odczynników syntezowanych. Najlepsze wyniki uzyskano przy użyciu chlorowodoru N-/2-merkaptoetylo/-piperydyny. Koncentrat cynkowy bez czyszczenia zawierał 23,3% Zn przy uzysku 82%.



Rys. 3. Wpływ temperatury siarczowania na zawartość Zn w koncentracie
 Flotację prowadzono przy $\text{pH} = 9,4$. Ilość zbieracza ksantogenianu etylowego - 300 g/t, aktywatora CuSO_4 - 500 g/t, odczynnika pianotwórczego - 70 g/t. Czas flotacji - 15 minut



Rys. 4. Wpływ temperatury siarczowania na uzysk Zn w koncentracie
 Flotację prowadzono przy $\text{pH} = 9,4$. Ilość zbieracza ksantogenianu etylowego - 300 g/t, aktywatora CuSO_4 - 500 g/t, odczynnika pianotwórczego - 70 g/t. Czas flotacji - 15 minut

Tablica 4

Nr flo-tacji	Warunki	Pro-dukty	Wychód w %	Zawartość %			Uzysk %		
				Zn	Pb	Fe	Zn	Pb	Fe
1	pH - 9,1 CuSO ₄ - 0,5 kg/t Chlorowodorek N,N' - -dwu-/2-merkaptoetylo/- aniliny - 300 g/t terpineol - 30 g/t	K	16,4	14,99	1,49	8,36	63,6	42,2	15,0
		O	83,6	1,68	0,40	9,32	36,4	57,8	85,0
		N	100,0	3,86	0,58	9,16	100,0	100,0	100,0
2	pH - 9,1 CuSO ₄ - 0,5 kg/t Chlorowodorek N-/2- -merkaptoetylo/-pipe- rydyny - 300 g/t terpineol - 30 g/t	K	12,2	23,25	1,68	7,30	72,1	32,7	8,5
		O	87,8	1,25	0,48	10,97	27,9	67,3	91,5
		N	100,0	3,93	0,63	10,52	100,0	100,0	100,0
3	pH - 9,0 CuSO ₄ - 0,5 kg/t N,N-dwuetylodwutiekar- baminian sodu - 300 g/t terpineol - 30 g/t	K	16,8	15,96	0,88	9,50	69,7	48,3	17,0
		O	83,2	1,40	0,19	9,37	30,3	51,7	83,0
		N	100,0	3,85	0,39	9,39	100,0	100,0	100,0
4	CuSO ₄ - 0,5 kg/t pH - 9,2 ks.styl. - 300 g/t terpineol - 50 g/t	K	17,3	16,89	1,35	10,62	79,5	51,1	29,2
		O	82,7	0,91	0,27	5,38	20,5	48,9	70,9
		N	100,0	3,67	0,46	6,29	100,0	100,0	100,0

DYSKUSJA WYNIKÓW

Flotacja materiału nie siarczowanego siarką elementarną dała koncentraty o wysokiej zawartości cynku, rzędu 40% Zn, przy czym zaznaczyć należy, że flotacje były prowadzone bez czyszczeń. Jednak uzysk cynku w tym procesie był niewielki i wynosił zaledwie 20% Zn. Jak wykazały analizy chemiczne, przyczyną tak niskiego uzysku był fakt, że w tych warunkach flotują jedynie siarczki lub częściowo utlenione formy, które zostały uwolnione w wyniku procesu domielania.

Porównując flotację przy użyciu jako zbieraczy 2-aminoetantioli i dwutiokarbaminianów z ksantogenianami, obserwuje się ich bardzo dobrą selektywność w stosunku do siarczku cynku. Znacznie gorzej flotują one w tych warunkach markasyt, niż ma to miejsce w przypadku ksantogenianu.

Stachurski w swoich pracach [7, 8] wykazał możliwość siarczowania utlenionych form cynku siarką elementarną. Przed przebadaniem własności zbierających syntezowanych odczynników dla materiału siarczowanego na tej drodze określono optymalne warunki siarczowania ze względu na temperaturę i ilość siarki. Dla tych doświadczeń jako odczynnik zbierający zastosowano ksantogenian.

Jak wynika z przedstawionych danych, dobre rezultaty otrzymuje się dopiero przy siarczowaniu w temperaturze od 400°C. W tych warunkach uzysk cynku kształtuje się od 60% do 83%, w zależności od ilości danej siarki. Flotacja materiału siarczowanego w temperaturze 500°C daje koncentraty o zawartości cynku około 9,5% i bardzo wysokich uzyskach 83-85%. Obserwuje się również dobrą flotację klas mułowych; wzbogacanie tej klasy pozwala na podniesienie uzysku o 11%, przy nieznacznym pogorszeniu jakości koncentratu. Należy tu jeszcze podkreślić, że flotacje były robione bez czyszczeń; istnieje więc możliwość poprawy jakości koncentratu.

Z przedstawionych rysunków widać wyraźnie, że główny wpływ na wyniki flotacji a pośrednio na proces siarczowania ma temperatura; najlepsze wyniki uzyskuje się w temperaturach powyżej 400°C. Jest to zapewne związane z prężnością par siarki. Temperatura wrzenia siarki wynosi 444°C i wówczas silne parowanie pozwala na łatwiejszą penetrację par do powierzchni ziarn mineralnych. W tych temperaturach już dodatek 0,5% siarki jest wystarczający dla dobrego osiarczowania rudy. W tych warunkach jednak, gdy jako zbieracza stosujemy ksantogeniany, do koncentratu przechodzi ponad 50% żelaza, co jest zjawiskiem bardzo niekorzystnym.

Flotacja siarczowanego materiału przy użyciu jako kolektorów syntezowanych odczynników, to jest: chlorowodorku N,N'-dwi-2merkaptocytylo-aniliny, chlorowodorku N-/2-merkaptocytylo/-piperidyny i N,N-dwuetylodwutiokarbaminianu sodu wykazała ich dobre właściwości zbierające.

Najlepsze wyniki uzyskano dla chlorowodorku N-/2-merkaptocytylo-piperidyny; koncentrat cynkowy bez czyszczenia zawierał 23,2% Zn przy uzysku 72%.

Potwierdził się również zaobserwowany wcześniej fakt znacznie gorszego zbierania przez te związki siarczków żelaza. W przytoczonym przypadku jedynie 8,5% Fe przechodzi do koncentratu, co jest 3,5-krotnie mniej niż w przypadku użycia jako zbieracza ksantogenianu.

LITERATURA

- [1] SITIA, GIOBANNI: La flottation des mineraux oxydes de plomb dans les laveries de la societa mineraria e metallurgica di Pertusola en Sardaigne. Congres des laberies des mines metalliques francaises, F-6, Paris, October 1953.
- [2] Instytut Metali Nieżelaznych, Sprawozdanie Nr 118/III/67.
- [3] Instytut Metali Nieżelaznych, Sprawozdanie Nr 993/63.
- [4] Instytut Metali Nieżelaznych, Sprawozdanie Nr 469/57.
- [5] Instytut Metali Nieżelaznych, Sprawozdanie Nr 1499/71.
- [6] Instytut Metali Nieżelaznych, Sprawozdanie Nr 766/61.
- [7] STACHURSKI J., SANAK S., ORUBA E.: Rudy, Metale. R. 21, Nr 12, 477, 1976.
- [8] STACHURSKI J. i inni: P 182387, 1975.
- [9] GAUDIN A.M.: Flotacja, Katowice 1963.
- [10] LUTTINGER T.E.: Patent USA 3006471.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛОТАЦИИ ОТХОДОВ ЦИНКОВО-СВИНЦОВЫХ РУД

Резюме

В статье приводятся результаты исследований собираемые свойства следующих синтезированных реагентов: хлороводорода N,N'-дву/2-меркаптоэтило-анилина, хлористоводородной соли N-/2-меркартоэтило/-пиперина, N,N-двуэтилодвуми карбаминана в флотации отходов цинково-свинцовых руд.

Произведено флотационные исследования сравниваемые для синтезированных реагентов и ксантогенианов для несернистых отходов, а также ксантегенированных естественной серой в темп. от 200 до 500°C.

Были доказаны очень хорошие собирающие свойства испываемых реагентов в отношении к сульфиду цинка, а также их большая избирательность при флотационном разделении в присутствии марказита. Эта избирательность является выше, чем показывают её ксантогенианы.

INVESTIGATIONS INTO THE WASTE FLOTATION OF ZINK/LEAD ORES

S u m m a r y

The paper presents the results of investigations into accumulating properties of the following synthesized agents: hydrochloride N,N'-di/2-mercapto-ethyl-aniline, hydrochloride N-/2-mercapto-ethyl/piperidine, N,N-di-ethyl-di-thiocarbamate sodium.

Comparative flotation studies have been carried out for synthesized agents and xanthates for nonsulphuric wastes and those xanthates by pure sulphur at temperatures; 200°C to 500°C.

The analysed agents showed excellent accumulating properties with regard to zink sulphide and their high selectivity in flotation distribution in presence of marcansite. The selectivity is higher than that displayed by xanthates.