

Edward GORYLEWSKI

Zofia KRZEMIŃSKA

Jan KRAJEWSKI

OBR PS "Siarkopol" w Tarnobrzegu

ODZYSK SIARKI Z ODPADÓW PORAFINACYJNYCH

Streszczenie. W referacie omówiono miejsce powstawania odpadów porafinacyjnych, ilość, skład chemiczny i budowę krystalograficzną keku. Zaprezentowano także opis instalacji do modyfikacji keku metodą cykliczną, próby technologiczne w skali przemysłowej wraz z wynikami techniczno-technologicznymi i zakresem wdrożenia opracowanej metody odzysku siarki i keku.

1. KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA FLOTACYJNO-RAFINACYJNEJ METODY OTRZYMYWANIA SIARKI

Ruda siarkowa o zawartości siarki od 24-32 % wydobywana metodą odkrywkową w kopalni "Machów" jest poddawana dwustopniowemu kruszeniu. Pierwszy stopień to kruszarki samojezdne walcowo-szczękowe na wyrobisku, w których ruda jest kruszona do granulacji 0-200 mm. Drugi stopień poprzedzony przesiewaczami rusztowymi stałymi wyposażony jest w kruszarki dwuwalcowe i daje produkt w klasie 0-40 mm stanowiący nadawę do młynów w Zakładzie Produkcji Siarki.

Mielenie rudy odbywa się w młynach prętowych w obiegu z klasyfikatorami dwuspiralnymi. Produkt mielenia zawierający się w klasie ziarnowej 0-0,3 mm o gęstości ok. 22 % części stałych kierowany jest na flotację zasedniczą, która składa się z równoległych systemów złożonych z 10 komór maszyn mechanicznych typu "Mechanobr 6A" dając koncentrat wstępny i odpad końcowy kierowany na staw osadowy. Ubogi koncentrat z 4 ostatnich komór systemu flotacyjnego zawracany jest do czoła zestawu.

Wstępny koncentrat o zawartości 60-65 % S poddawany jest dwustopniowemu czyszczeniu w maszynach flotacyjnych typu KFP /kolumnowy flotownik powietrzny/ gdzie otrzymuje się produkt końcowy flotacji zawierającej 83-85 % siarki i ok. 30 % części stałych. Odpady z pierwszego stopnia oczyszczania tzw. zawroty kierowane są do klasyfikatorów przy młynach, spełniając tam funkcję wody technologicznej.

Natomiast odpady z drugiego stopnia czyszczenia zwracane są do koncentratu wstępnego. Końcowy produkt flotacji, tj. koncentrat po drugim stopniu oczyszczania, podawany jest na wirówki odwadniające dwubębnowe typu WAP-2 x 2000.

Odwodniony koncentrat o zawartości ok. 12 % wody kierowany jest taśmociągami do topielników, a filtrat zawierający 3-4 % części stałych na osadnik "Dorra". Przelew z "Dorra" przesyłany jest do drugiego stopnia oczyszczania koncentratu, a wylew i produkt pianowy do koncentratu flotacyjnego i na wirówki odwadniające.

Koncentrat odwodniony po roztopieniu w topielnikach tłoczony jest pompami siarkowymi do filtrów ciśnieniowych, gdzie otrzymuje się produkt końcowy w postaci czystej siarki o zawartości S 99,99 % koloru jasnożółtego i odpad porafinacyjny zwany "kekciem" zawierający ok. 45 % siarki.

1.1. Miejsce i ilość powstającego odpadu porafinacyjnego

Odpady porafinacyjne zwane powszechnie "kekciem" powstają w trakcie ciśnieniowej filtracji siarki w filtrach z koncentratu flotacyjnego po jego odwodnieniu i roztopieniu. Proces rafinacji, ogólnie mówiąc, polega na tym, że ze skały płonnej zawartej w koncentracie /margle, gipsy, ily, wapnienie, krzemionka/ tworzy się "placek filtracyjny", przez który filtrowana jest siarka. Trwa to do momentu zapełnienia skałą płoną całej przestrzeni między siatkami filtra do momentu zaniku przepuszczalności placka filtracyjnego. Kek ten poza ziarnami skały płonnej zawiera ok. 45 % siarki, co znacznie przekracza zawartość siarki w rudzie, a jego ilość wynosi:

a/ w stosunku do przerobionej rudy
$$\gamma_r = \frac{(\alpha - v_0)(100 - \beta)}{(\beta - v_0)(100 - v_k)} =$$

$$= \frac{/28-2/}{/85-2/} \cdot \frac{/100-85/}{/100-45/} = 8,5 \%$$

b/ w stosunku do produkcji siarki

$$\gamma_s = \left[\frac{100 - v_k}{\beta - v_k} - 1 \right] \times 100 = \frac{/100-45/}{/85-45/} \times 100 = 37,5 \%$$

α - zawartość siarki w rudzie,

v_0 - zawartość siarki w odpadach poflotacyjnych,

β - zawartość siarki w koncentracie poflotacyjnym,

v_k - zawartość siarki w keku.

1.2. Budowa krystalograficzna keku i jego skład chemiczny

Podstawowym warunkiem przy podejmowaniu badań w zakresie opracowania technologii wzbogacania minerału kopaliny użytecznej jest pełna znajomość materiału wyjściowego, głównie zaś jego budowy mineralogicznej. W naszym przypadku jest to kek, który w ogólnym pojęciu jest mieszaniną skały płonnej i siarki. Kek w momencie opuszczania filtra ma temperaturę ok. 135°C i jest masą plastyczną, a nawet półpłynną w zależności od zawartości siarki. W masie tej skałę płonną o daleko posuniętym stopniu rozdrobnienia /poniżej 0,3 mm/ tworzy konglomerat ziarn wapieni, ilów, krzemionki a niekiedy i skaleni.

Natomiast siarka występuje to jako lepszcze skały płonnej. Skład chemiczny keku przedstawia się następująco:

siarka + 45 %, $Fe_2O_3 = 1,6$ %, $Al_2O_3 = 1,6$ %, $CaO = 27,5$ %, $MgO = 0,2$ %, $SO_3 = 0,5$ %, $SiO_2 = 1,6$ % i $CO_2 = 22,0$ %.

1.3. Założenia podstawowe, tezy wyjściowe do podjęcia badań w zakresie opracowania technologii modyfikacji keku i odzysku siarki

Z a ł o ż e n i a p o d s t a w o w e

- a/ Odzysk siarki z keku należy oprzeć na ogólnie znanych w przeróbce mechanicznej zasadach wzbogacania.
Może to być zrealizowane tylko w przypadku rozluźnienia masy keku do wolnych ziarn skały płonnej i wolnych ziarn minerału użytecznego /siarki/.
- b/ Osiągnięcie tego celu przez samo mielenie jest niemożliwe z uwagi na charakterystyczną strukturę keku, w którym nie występują wolne ziarna siarki.
Mielenie musi być zastąpione inną operacją nie stosowaną dotychczas w praktyce przemysłu siarkowego, ale dającą podobny efekt jak operacja mielenia.

T e z y

- a/ Biorąc pod uwagę hydrofilną własność skały płonnej i hydrofobową siarki można w ośrodku wodnym doprowadzić do oddzielenia siarki od skały płonnej.
- b/ Rozdział siarki od skały płonnej w ośrodku wodnym zajęć powinien przy zachowaniu określonych warunków, a więc w temperaturze wyższej od temperatury siarki i ciśnieniu przekraczającym punkt parowania wody przy danej temperaturze.
- c/ Obniżone temperatury mieszaniny keku i wody gorącej poniżej topliwości siarki przy ciągłym mieszaniu doprowadzą do uzyskania wodnej mieszaniny ziarn skały płonnej i ziarn wolnej siarki, czyli produktu nadającego się do procesu wzbogacania.

2. PRÓBY TECHNOLOGICZNE

2.1. Instalacja modyfikacji keku metodą cykliczną

Wieloletnie badania i próby w skali laboratoryjnej i półtechnicznej prowadzone przez Zespół pracowników naukowo-badawczych OBR PS "Siarkopol" doprowadziły do zaprojektowania i wykonania doświadczalnej instalacji modułowej w skali przemysłowej do modyfikacji keku metodą cykliczną. Instalacja ta została wybudowana w Zakładzie Produkcji Siarki KIZPS "Siarkopol" w I kwartale 1985 r. przez Zakład Doświadczalny OBR PS "Siarkopol".

Instalacja składa się z następujących podstawowych zespołów:

- 1/ węzeł przygotowania wody gorącej o temperaturze 130-135°C,
- 2/ autoklaw $V = 10,7 \text{ m}^3$, kompletny wraz z armaturą i aparaturą kontrolno-pomiarową do sterowania procesem technologicznym,
- 3/ zesty, przenośniki ślimakowe i pompy zębate do podawania keku roztopionego do autoklawu,
- 4/ zbiornik pośredni do spustu mieszaniny keku zmodyfikowanego z autoklawu lub do schładzania keku w wodzie zimnej,
- 5/ rurociągi, konstrukcje, podesty i inne,
- 6/ węzeł transportu keku zmodyfikowanego do flotacji.

2.2. Opis procesu technologicznego odzysku siarki z keku

Proces technologiczny odzysku siarki z keku przebiega w sposób następujący:

- odpadowy produkt z procesu filtracji siarki zwany kekciem wysypywany jest z filtrów do ogrzewanych zespów umieszczonych pod nimi,
- poprzez podajniki ślimakowe i pompy zębate kek w postaci półpłynnej przesyłany jest ogrzewanym rurociągiem do autoklawu w ilości 6,0 Mg z jednego cyklu filtracji siarki,
- po załadowaniu ww. ilości keku do autoklawu podaje się wodę gorącą przy ciągłym mieszaniu,

- proces modyfikacji następuje w samym autoklawie w czasie powolnego schładzania mieszaniny wodno-kekowej lub w zbiorniku pośrednim po wprowadzeniu mieszaniny o temperaturze 130-135°C do wody zimnej,
 - uzyskana w procesie modyfikacji mieszanina przesyłana jest rurociągiem do flotacji w celu oddzielenia ziarn siarki od skały pływnej.
- W zależności od rodzaju chłodzenia gorącej mieszaniny wodno-kekowej modyfikacja może być prowadzona dwoma sposobami.

S p o s ó b I

Po wymieszaniu roztopionego keku z gorącą wodą w autoklawie w podwyższonym ciśnieniu następuje powolne schładzanie mieszaniny poniżej temperatury topienia siarki, przy ciągłym mieszaniu. Powstaje produkt w postaci ziarn siarki zestalonej i skały pływnej.

Jakość otrzymanego produktu zależy od zawartości siarki w keku, czasu trwania procesu oraz intensywności mieszania i schładzania mieszaniny keku i wody gorącej w autoklawie.

Cykl pracy instalacji przebiega następująco:

- wygrzewanie zbiornika autoklawu,
- napełnianie autoklawu kekiem rozgrzanym,
- wytworzenie odpowiedniego ciśnienia w autoklawie przez zadanie pary technologicznej w celu zabezpieczenia się przed rozprężaniem się wody gorącej w pierwszej fazie dopełnienia autoklawu,
- uzupełnienie pojemności autoklawu wodą gorącą,
- schładzanie mieszaniny poniżej temperatury topienia siarki,
- odprężanie autoklawu,
- spust mieszaniny do zbiornika pośredniego,
- przepompowanie mieszaniny keku zmodyfikowanego do flotacji.

W całym okresie trwania cyklu mieszanina keku z wodą w autoklawie jest mieszana z różną intensywnością.

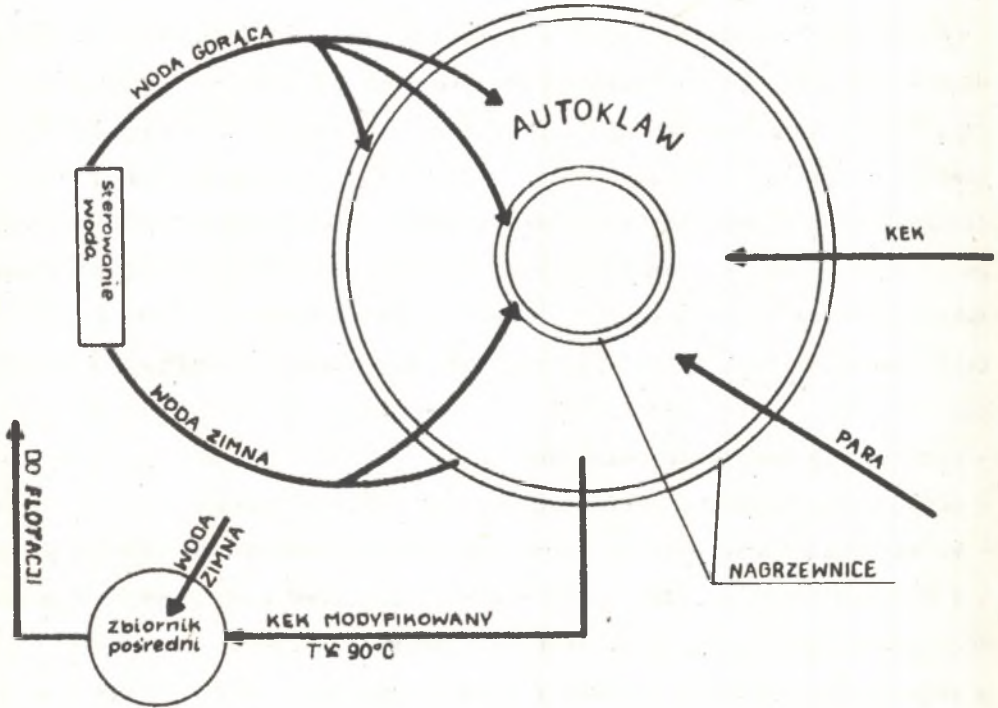
S p o s ó b I I

Po zatłoczeniu całej porcji rozgrzanego keku z jednego cyklu filtra do autoklawu następuje dopełnienie autoklawu parą technologiczną i gorącą wodą o temperaturze 135°C przy ciągłym mieszaniu. Podgrzana mieszanina keku i wody gorącej zostaje po kilku minutach wprowadzona pod ciśnieniem panującym w autoklawie do drugiego zbiornika z wodą o temperaturze otoczenia, gdzie zachodzi proces modyfikacji. Powstaje produkt w postaci bardzo drobnych ziarn siarki zestalonej i skały płonnej. Cykl pracy instalacji przy tym sposobie modyfikacji przebiega następująco:

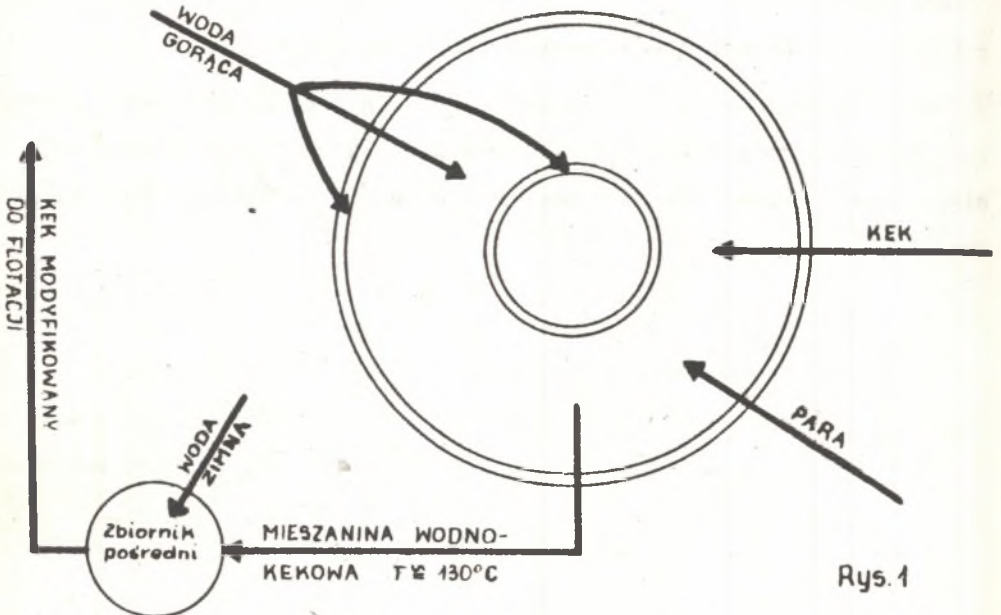
- wygrzewanie zbiornika autoklawu,
- napełnianie autoklawu kekem z jednego cyklu filtracji,
- wytworzenie odpowiedniego ciśnienia w autoklawie przez zadanie pary technologicznej w celu zabezpieczenia się przed rozprężeniem się wody gorącej w pierwszej fazie dopełniania autoklawu,
- uzupełnienie pojemności autoklawu wodą gorącą,
- wprowadzenie mieszaniny keku rozgrzanego i wody gorącej do drugiego zbiornika z wodą zimną pod lustro wody pod ciśnieniem panującym w autoklawie,
- transport mieszaniny keku zmodyfikowanego do flotacji.

W trakcie podawanie keku gorącego, pary technologicznej i wody gorącej, oraz opróżnianie autoklawu mieszaniną w autoklawie jest intensywnie mieszana. Schemat ideowy obydwóch sposobów modyfikacji pokazano na rys. 1.

SPOSÓB I MODYFIKACJI



SPOSÓB II MODYFIKACJI



Rys. 1

2.3. Wyniki techniczno-technologiczne badań w skali przemysłowej

Skład ziarnowy, osiarkowanie i uzysk siarki w wydzielonych frakcjach keku modyfikowanego sposobami I i II przedstawiono w tabelicy 1.

Tabelica 1

Frakcja /mm/	Sposób I modyfikacji			Sposób II modyfikacji		
	%	% S	%	%	% S	%
+0,3	14,3	87,8	27,0	2,8	36,2	2,2
0,3 - 0,2	27,8	47,2	28,2	17,1	28,8	10,6
0,2 - 0,06	22,3	44,2	21,2	28,2	42,7	26,1
- 0,06	35,6	30,9	23,6	51,9	54,4	61,1
	100,0	46,5	100,0	100,0	46,2	100,0

Jak widać z powyższego zestawienia, przy drugim sposobie modyfikacji siarka w odróżnieniu do sposobu pierwszego w keku modyfikowanym znajduje się w przeważającej ilości we frakcji najdrobniejszej.

Uzysk siarki we frakcji + 0,06 mm wynosi dla sposobu I 76,4 % i jest około dwukrotnie wyższy niż przy II sposobie, gdzie uzysk siarki w tej frakcji wynosi 38,9 %.

Okazuje się, że nie jest to bez znaczenia dla wyników wzbogacania metodą flotacji keku zmodyfikowanego sposobem II, gdzie otrzymano koncentrat flotacyjny średnio o 10 % uboższy w siarkę niż przy flotacji keku zmodyfikowanego sposobem I.

Pozostałe wyniki techniczno-technologiczne zestawiono w tabelicy 2.

Tablica 2

Lp.	Wyszczególnienie wskaźników techniczno-technologicznych	Modyfikacja keku	
		Sposób I	Sposób II
1.	Pojemność autoklawu /m ³ /	10,7	10,7
2.	Ilość keku podawana do autoklawu w jednym cyklu /Mg/	6,0	6,0
3.	Gęstość mieszaniny keku i wody gorącej w autoklawie /%/	37-42	37-42
4.	Temperatura wody gorącej podawana do autoklawu /°C/	130-135	130-135
5.	Ciśnienie w autoklawie /MPa/	0,3-0,35	0,3-0,35
6.	Obroty mieszadła /obr/min/	11/35/11/35	11/35/11/
7.	Czas trwania cyklu /minut/	60	40
8.	Wydajność instalacji dla parametrów maksymalnych Mg kek/rok	38800	56500
9.	Wydajność praktyczna Mg keku/rok	29700	38600
10.	Średnie zawartość siarki w keku /%/	45,0	45,0
11.	Zawartość siarki w koncentracie poflotacyjnym z keku modyfikowanego /%/	80,0	70,0
12.	Uzytek flotacji keku modyfikowanego /%/	80,0	85,0
13.	Zawartość siarki w odpadach poflotacyjnych z keku modyfikowanego /%/	13,3	10,0
14.	Uzytek rafinacji /%/	81,9	75,9
15.	Zużycie ciepła do modyfikacji keku na 1 Mg siarki zawartej w keku zmodyfikowanym /GJ/1 Mg S w keku/	1,75	1,78
16.	Zużycie energii elektrycznej do modyfikacji keku na 1 Mg siarki zawartej w keku zmodyfikowanym /kWh/1MS w keku/	42,0	31,36

2.4. Różnice w budowie i prowadzeniu ruchu instalacji modułowej w skali przemysłowej do modyfikacji keku sposobami I i II

Zasadniczą różnicą jest brak chłodzenia mieszaniny keku gorącego i wody gorącej w autoklawie przy II sposobie modyfikacji. Powoduje to znaczne skrócenie czasu trwania cyklu oraz pozwala na wyeliminowanie wewnętrznej chłodnicy spiralnej z autoklawu i układu sterowania wody zimnej. Zmiany te sprawiają, że autoklaw jest tylko grzany i dlatego nie występują przypadki zestalenia się siarki przy zaworze spustowym, co w znacznym stopniu wpływa na sprawność jego działania. Brak chłodzenia mieszaniny w autoklawie eliminuje również cyrkulacyjny obieg wody gorącej potrzebny do utrzymywania stałych parametrów wody gorącej.

W I sposobie spust schłodzonej mieszaniny keku zmodyfikowanego odbywa się grawitacyjnie przy rozprężonym autoklawie do zbiornika pośredniego, natomiast w II sposobie spust gorącej mieszaniny /135°C/ następuje do zbiornika pośredniego pod lustro wody zimnej, gdzie zachodzi proces modyfikacji keku. Powyższe zmiany powodują uproszczenie instalacji przy II sposobie modyfikacji, zwiększając znacznie zdolność produkcyjną modyfikacji keku dla jednego modułu instalacji. Jednak w procesie wzbogacania flotacyjnego keku zmodyfikowanego II sposobem uzyskuje się koncentraty o niższej zawartości siarki niż dla keku zmodyfikowanego I sposobem, średnio o 10 %.

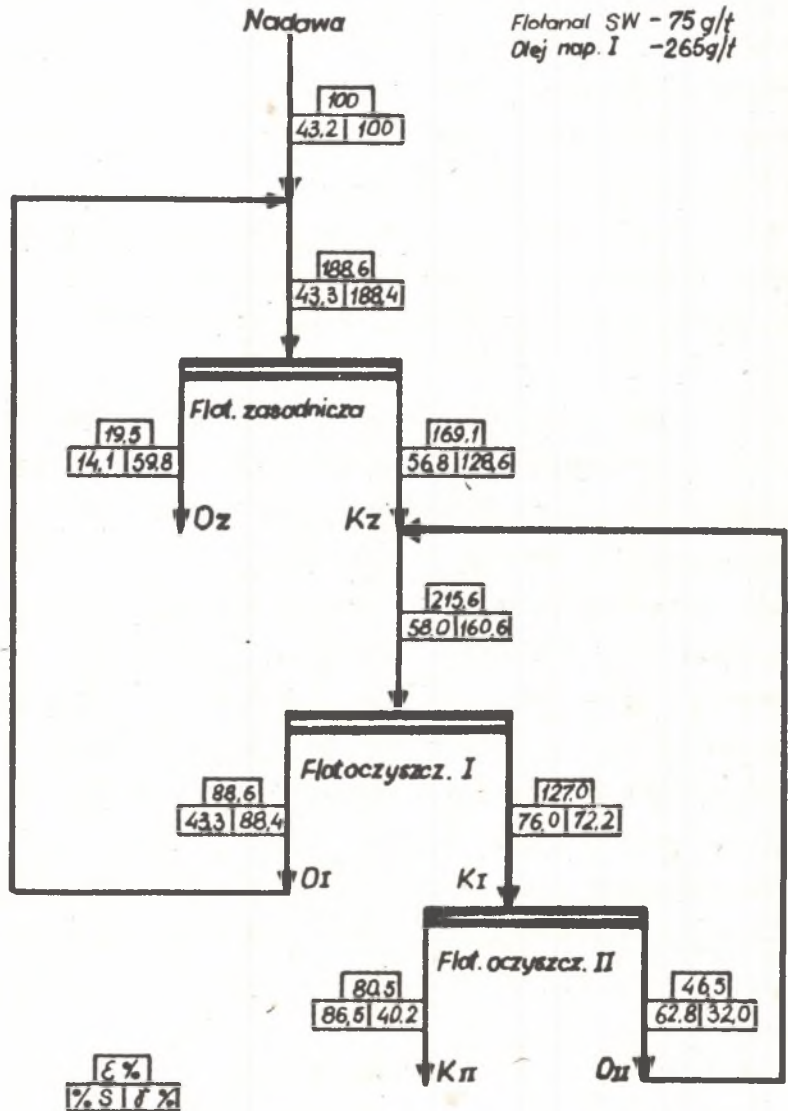
Dla zobrazowania ww. różnic na rys. 2 i 3 przedstawiono przykładowe schematy ilościowa flotacji keku modyfikowanego sposobami I i II, a na rys. 4 i 5 krzywe wzbogacalności keku modyfikowanego i rudy siarki.

Wspólnymi elementami dla obydwóch sposobów modyfikacji keku są:

- przygotowanie wody gorącej,
- podawania pary i wody gorącej do autoklawu,
- mieszanie w autoklawie,
- kontrola stanu opróżnienia autoklawu /przedmuch parą/.

Schemat ilościowy flotacji keku modyfikowanego sposobem I

Próba z dnia 28. 10. 1985r.

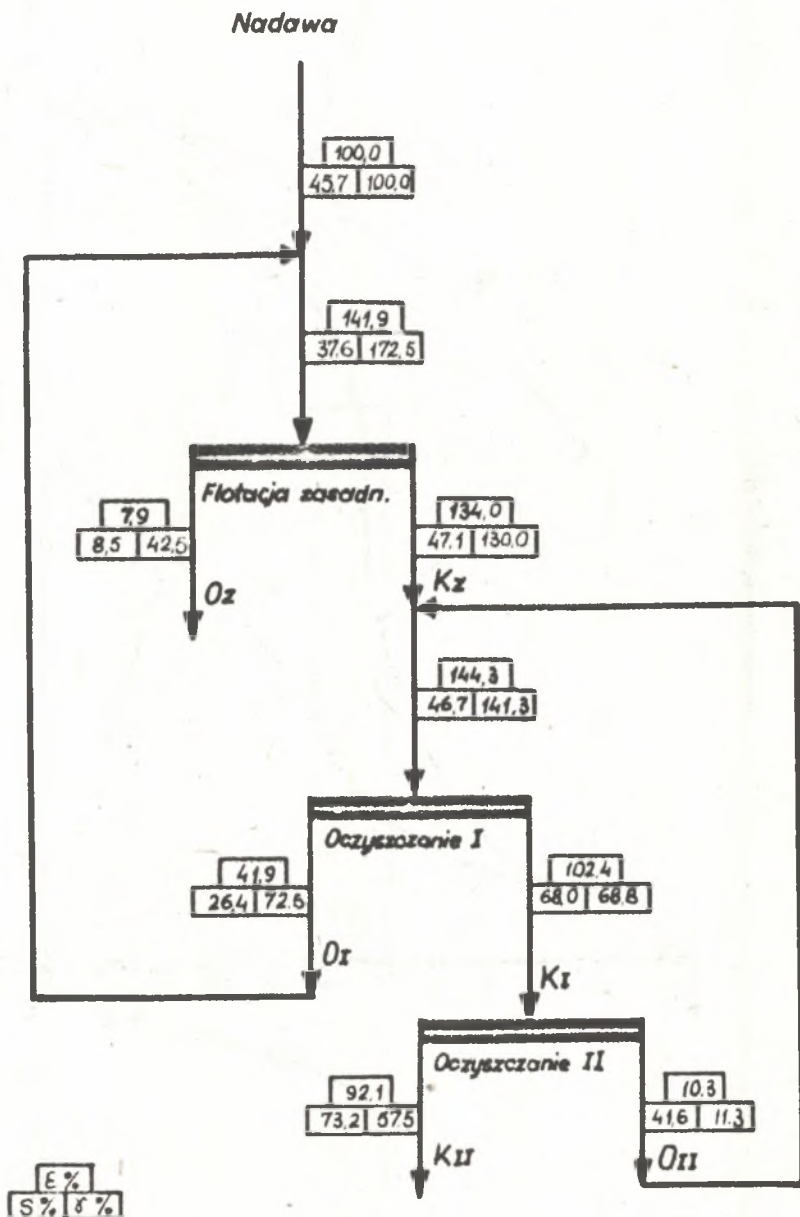


Rys. 2

Schemat ilościowy flotacji keku modyfikowanego sposobem II

Próba z dnia 2.07.1986r.

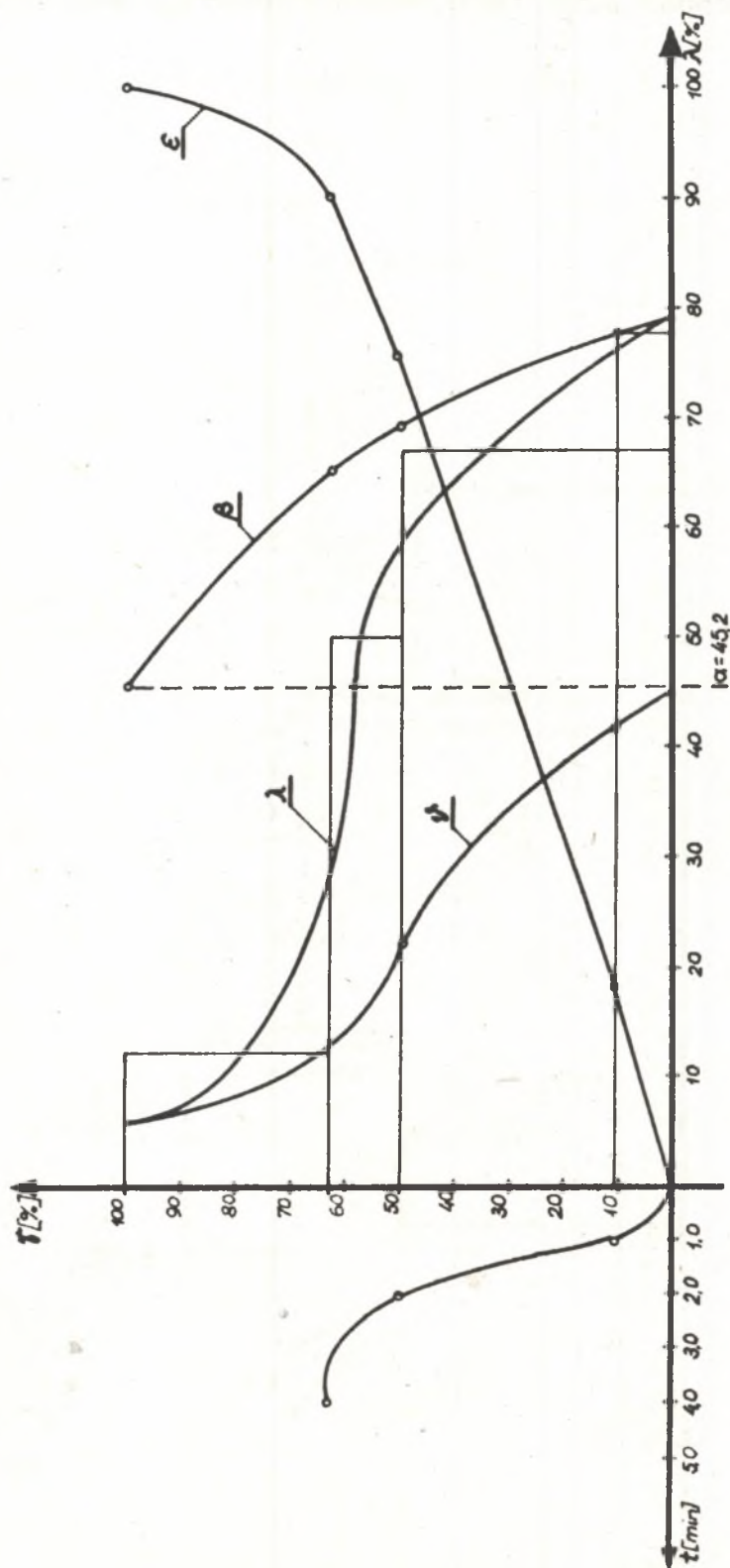
Flotant SW \approx 62 g/t
 Olej nap. I \approx 223 g/t



Rys. 3

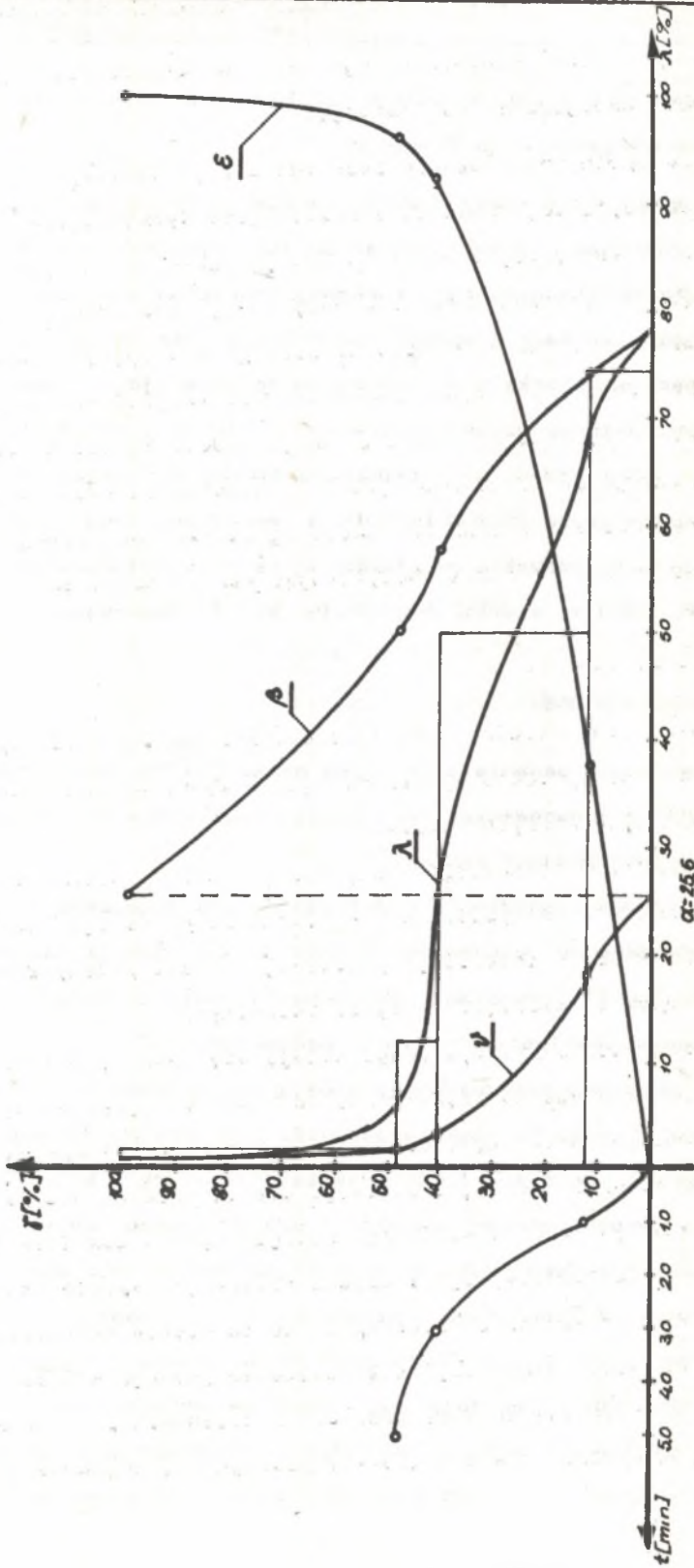
Krzywe wzbogaczości keku modyfikowanego

Próba z dnia 15.01.1986r.



Rys. 4

Krzywe wzbożaczności rudy siarki



Rys. 5.

- transport keku zmodyfikowanego ze zbiornika pośredniego do dalszego procesu wzbogacania na flotację.

Analiza wspólnych i różnych cech instalacji wskazuje, że prowadzenie procesu modyfikacji keku II sposobem jest wydajniejsze, łatwiejsze w obsłudze technologicznej i ruchowej angażując mniejszą ilość obsługi i urządzeń. Natomiast I sposób modyfikacji gwarantuje uzyskanie wyższej zawartości siarki w koncentracie poflotacyjnym z keku zmodyfikowanego przy zbliżonym uzysku całkowitym flotacji i rafinacji dla obydwóch sposobów. Przykładowo, przy produkcji 500000 Mg siarki rafinowanej z rudy powstaje około 200000 Mg keku o zawartości średnio 45 % siarki, z którego można odzyskać ok. 52000 Mg siarki, modyfikując kek I sposobem i ok. 51000 Mg siarki modyfikując kek II sposobem.

3. WNIOSKI KOŃCOWE

- 3.1. Wieloletnie badania prowadzone przez OBR PS "Siarkopol" doprowadziły do opracowania technologii odzysku siarki z odpadów porafinacyjnych zwanych kekami.
- 3.2. Opracowana technologia modyfikacji keku sposobami I i II została sprawdzona na wybudowanej w Zakładzie Produkcji Siarki KIZPS "Siarkopol" instalacji pilotowej w skali przemysłowej w ruchu ciągłym 14-miesięcznym cyklu badawczym.
- 3.3. Do wdrożenia przemysłowego nadają się sposoby I i II modyfikacji keku. Z uwagi na większą zdolność produkcyjną jednego modułu instalacji, mniejszą ilość urządzeń, armatury i aparatury oraz większą pewność ruchową instalacji dla II sposobu modyfikacji keku, pomimo gorszych wyników technologicznych w zakresie jakości koncentratu flotacyjnego i uzysku rafinacji, sposób ten jest preferowany przez KIZPS "Siarkopol" do wdrożenia przemysłowego.
- 3.4. W roku 1987 przewiduje się wdrożenie jednego modułu instalacji do modyfikacji keku II sposobem o zdolności przerobowej ok. 30000 Mg keku/rok. W latach 1987-90 planuje się wybudowanie 5 dalszych

- instalacji modułowych do modyfikacji całej ilości keku powstającego w Zakładzie Produkcji Siarki i odzysku siarki w nim zawartej.
- 3.5. W wyniku zrealizowania pełnego zakresu wdrożenia odzysku siarki z keku uzysk towarowy Zakładu Produkcji Siarki wzrosło z 80 % do 88 %.

LITERATURA

1. Bołd St.: Modyfikacja keku jako operacja przygotowania przed wzbogaceniem. Materiały z seminarium Fizykochemia układów silnie rozdrobnionych - OBR PS "Siarkopol" 1976.
2. Krzemińska Z., Gorylewski E.: Stan przeróbki rudy siarki w Polsce. Opracowania na sesję naukową Górnictwa PAN, Warszawa 1984.
3. Krzemińska Z., Gorylewski E. i inni: Sprawozdanie z badań nad odzyskiem siarki z keku. OBR PS "Siarkopol", sierpień 1986.

Wpłynęło do Redakcji: grudzień 1986 r.

Recenzent:

Doc.dr hab.inż. Janusz Wandrasz

SULPHUR RECOVERY FROM CAKE

S u m m a r y

This paper briefly describes the flotation + refining method of sulphur recovery from ores and points to status, quantity, as well as chemical and mineralogical analysis of waste post - refining product, so-called "cake".

The many years' activity of the research team from the Research and Development Centre of Sulphur Industry results in two methods of cake modification, which makes possible its further dressing and sulphur recovery by flotation + refining method.

The paper presents some technical and technological results, obtained during 14 months of technological tests on commercial scale. The advantageous results of research and commercial tests were ground for a decision about commercial implementation of described method of sulphur recovery from refining wastes namely cake.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ИЗ ОТБРОСОВ ПОСЛЕ РАФИНАЦИИ

Резюме

В статье представлено краткое описание флотационно-рафинированного способа получения серы из руды, а также место, количество, химический и минералогический составы отбросов из рафинации серы - кека.

Многолетние исследования группы работников ОБР ПС "Сяркополь" довели до разработки технологии модификации кека методами, дающими возможность его обогащения и получения серы флотационно-рафинированным способом.

Изложено технико-технологические результаты полученные за 14 месяцев технологических испытаний в промышленном масштабе. Положительные результаты исследований и испытаний в промышленном масштабе дали основание о принятии решения промышленного внедрения разработанного способа получения серы и кека.