

Zofia OCIEPA*, Stanisław KASPRZYK**, Alina WŁOCH**

* Zakład Przeróbki Kopalni Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów,
AGH, Kraków

** Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław”, Bukowno

BADANIE FLOTOWALNOŚCI SZLAMÓW Z OBIEGU WZBOGACANIA GRAWITACYJNEGO RUD ZN - PB W ZW „OLKUSZ - POMORZANY”

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań wstępnych, które miały na celu określenie flotowalności zawartych w szlamach minerałów cynku i ołowiu z obiegu wzbogacania grawitacyjnego rud Zn - Pb w ZW „Olkusz - Pomorzany”, przy użyciu klasycznych dla flotacji minerałów siarczkowych odczynników zbierających, jakimi są ksantogeniany. Przedstawiono wyniki wstępnych badań nad kinetyką flotacji minerałów siarczkowych w różnych warunkach flotacji.

INVESTIGATIONS OF THE FLOTATION OF SLIMES FROM THE CIRCULATION OF GRAVITY BENEFICIATION OF ZN-PB ORES OF THE ZW „OLKUSZ-POMORZANY”

Summary. Slimes of grain-size below 0,3 mm contain in average about 7% Zn_c and 1,94% Pb_c (0,53% $Zn_{ut.}$ and 86% $Pb_{ut.}$) and about 6,5% iron. They original in the circulation of gravity benefaction in the Department of Ore Benefaction "Olkusz-Pomorzany". Since this product directed for the flotation disturbs its right course, investigations that could help in the reconnaissance of flotation properties of these slimes have been undertaken. The results of preliminary investigations in the flotation kinetics of sulfide minerals in different conditions have been presented in the paper.

1. Wprowadzenie

Technologia przeróbki rud cynkowo - ołowiowych, prowadzona w ZW "Olkusz - Pomorzany", obejmuje wstępne wzbogacanie rudy w cieczach ciężkich zawiesinowych oraz flotację. Podstawowym zadaniem wzbogacania w cieczach ciężkich jest wydzielenie gruboziarnistych odpadów - kamienia dolomitowego, który jest produktem handlowym. Końcowe koncentraty blendy cynkowej oraz galeny są otrzymywane metodą flotacji. Z flotacji otrzymuje się też zasadniczą, stanowiącą około 57% przerabianej rudy, ilość odpadów

końcowych, zawierających średnio ok. 0,90% Zn_c i ok. 0,55% Pb_c (indeks "c" oznacza "całkowity") [3].

W procesie przygotowania nadawy, odwadniania i zagęszczania produktu "tonącego", uzyskiwanego we wzbogacaniu w cieczach ciężkich zawieszinowych, powstają szlamy o uziarnieniu poniżej 0,3 mm, zawierające średnio ok. 7% cynku, 1,9% ołowiu i 6 - 6,5% żelaza. Szlamy te, z uwagi na wysoką zawartość metali, powinny być poddawane wzbogacaniu i są kierowane do flotacji razem z nadawą "zasadniczą". Ich obecność w nadawie wpływa niekorzystnie na przebieg flotacji, powoduje znaczący wzrost zawartości cynku w odpadach flotacyjnych, a tym samym istotny wzrost strat metalu.

Badania nad efektywnym wzbogacaniem tych szlamów były wielokrotnie podejmowane, ale jak dotychczas problem ten nie znalazł zadowalającego rozwiązania. Stąd omawiany produkt jest przedmiotem badań podjętych przez ZPKOS i UO AGH, we współpracy z ZW "Olkusz - Pomorzany", nad wzbogacaniem surowców bardzo drobnouziarnionych.

W pracy przedstawiono wyniki badań wstępnych, które miały na celu określenie flotowalności zawartych w szlamach minerałów cynku i ołowiu, przy użyciu klasycznych dla flotacji minerałów siarczkowych odczynników zbierających, jakimi są ksantogeniany.

2. Przedmiot i metodyka badań

2.1. Charakterystyka szlamów

Przedmiotem badań były szlamy o uziarnieniu 0 - 0,3 mm, pochodzące z Oddziału wzbogacania grawitacyjnego ZWR "Olkusz - Pomorzany". Próbką do badań była pobrana w okresie od 27 czerwca do 11 sierpnia 1995 r.

Skład granulometryczny szlamów oraz rozkład zawartości: cynku, ołowiu, żelaza oraz cynku i ołowiu utlenionego w poszczególnych klasach ziarnowych podano w tab. 1. Na rys. 1 (krzywa 1) przedstawiono krzywą składu ziarnowego. Z analizy granulometrycznej wynika, że są to szlamy bardzo drobnouziarnione, zawierające powyżej 70% ziarn wielkości poniżej 0,1 mm. Klasa 0 - 0,025 mm stanowi ok. 44,3% materiału. Szlamy te zawierają średnio : 6,96% Zn_c ; 1,88% Pb_c ; 6,16% Fe_c ; 0,59% $Zn_{utl.}$ i 0,94% $Pb_{utl.}$. Średnie, wyliczone z bilansu z doświadczeń flotacyjnych, wykazywały wyższą - do ok. 1,22% - zawartość ołowiu utlenionego. Pozostałe średnie zawartości analizowanych metali były zbliżone do wielkości

Tabela 1

Wyniki analizy sitowej odpadów flotacyjnych oraz rozkład zawartości cynku i ołowiu w poszczególnych klasach ziarnowych

| Klasa [mm] | Wychód γ [%] | $\Sigma \gamma$ [%] | Zawartość, [%] | | | | | Stopień utlenienia | |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|
| | | | Zn _c | Pb _c | Fe _c | Zn _{utl.} | Pb _{utl.} | Zn | Pb |
| + 0,28 | 3,84 | 3,84 | 2,98 | 0,29 | 2,18 | 0,38 | 0,15 | 12,7 | 51,7 |
| 0,28-0,2 | 4,67 | 8,51 | 3,70 | 0,32 | 2,20 | 0,46 | 0,18 | 12,4 | 56,3 |
| 0,2 - 0,1 | 14,12 | 22,63 | 7,84 | 0,74 | 4,20 | 0,61 | 0,35 | 7,8 | 47,3 |
| 0,1 - 0,063 | 12,51 | 35,14 | 11,10 | 1,50 | 5,35 | 0,76 | 0,58 | 6,3 | 38,7 |
| 0,063-0,04 | 12,31 | 47,45 | 10,00 | 2,02 | 6,40 | 0,61 | 0,78 | 6,1 | 38,6 |
| 0,04-0,025 | 8,22 | 55,67 | 8,48 | 2,30 | 7,15 | 0,57 | 0,94 | 6,7 | 40,9 |
| -0,025 | 44,33 | 100,00 | 5,08 | 2,54 | 7,52 | 0,58 | 1,42 | 11,4 | 55,9 |
| Nadawa | 100,00 | | 6,96 | 1,88 | 6,16 | 0,59 | 0,94 | 8,5 | 50,0 |

charakteryzujących próbkę wyjściową. Analizując rozkład zawartości Zn, Pb i Fe w poszczególnych klasach ziarnowych (tab. 1.) zauważa się, że wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziarna rośnie zawartość ołowiu i żelaza. Zawartości żelaza zmieniają się od 2,18% - w klasie + 0,28 mm - do 7,52% w klasie 0 - 0,025 mm. Podobnie zmieniają się zawartości Pb_c - od 0,29% do 2,45% w klasie 0 - 0,025 mm. Analogicznie do Pb_c zachowuje się ołów utleniony - wzrostowi zawartości Pb_c w danej klasie ziarnowej odpowiada wzrost zawartości Pb_{utl.}. Średnia zawartość Pb_{utl.} w klasie + 0,28 mm wynosiła 0,15%, a w klasie 0 - 0,025 mm 1,42%. Stopień utlenienia w ołowiu (oceniany jako % stosunek zawartości metalu utlenionego do całkowitej) wynosił średnio dla badanych szlamów ok. 50%, a dla klasy +0,2 mm i 0 - 0,025 mm był wyższy i wynosił odpowiednio ok. 54,3% i 55,9%. Rozkład zawartości cynku w klasach ziarnowych jest mniej regularny niż dla ołowiu i żelaza. Najwyższe zawartości cynku od ok. 11,1% do 8,48% stwierdzono w klasach 0,1 - 0,025 mm, najniższą - ok. 3,4% - w klasie + 0,2 mm. Stopień utlenienia w cynku wynosi średnio ok. 8,5%, ale dla klasy + 0,2 mm i 0 - 0,025 mm jest wyższy i wynosi odpowiednio ok. 12,6% i 11,4%.

2.2. Warunki flotacji

Flotacje wykonano w laboratoryjnej maszynie mechanicznego typu o pojemności komory 2 dm³. Gęstość mętów flotacyjnych była stała i wynosiła ok. 350 g części stałych w 1 dm³ mętów dla flotacji "podstawowych" i ok. 150 g/dm³ mętów dla flotacji czyszczących. W doświadczeniach używano wody uzyskanej z odwodnienia szlamów będących przedmiotem badań. Naturalne pH mętów flotacyjnych wahało się w przedziale 7,5 - 7,8. Do flotacji, jako zbieraczy, używano technicznie czystych ksantogenu potasu, takich jak: etylowy, izobutyłowy, amyłowy oraz ich mieszanin (w stosunku 1 : 1). Jako odczynnik pianotwórczy stosowano olej sosnowy w ilości 20 do 30 g/Mg nadawy. Odczynniki podawano porcjami, w miarę zaniku flotacji. Jako modyfikatorów używano chemicznie czystego:

- siarczanu cynku (ZnSO₄) - depresor blendy cynkowej,
- siarczanu miedzi (CuSO₄) - aktywator blendy cynkowej,
- siarczku sodu (Na₂S × 9 H₂O) - aktywator minerałów utlenionych.

Kolejność podawania odczynników oraz ich ilość podano w tabelach zawierających wyniki flotacji. W pracy przedstawiono wyniki doświadczeń najbardziej charakterystycznych dla zachowania się szlamów w badanych warunkach flotacyjnych.

3. Omówienie wyników flotacji

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad flotowalnością omawianych szlamów, mających na celu określenie :

- flotowalności minerałów, szczególnie ołowiu, w obecności różnych ksantogenu (tab.2),
- wpływu dodatku siarczanu cynku, siarczanu miedzi oraz siarczku sodu na wyniki flotacji (tab.3 i 4),
- możliwości uzyskania koncentratu blendy cynkowej o wysokiej zawartości cynku (tab. 4.).

W tabeli 2 przedstawiono wyniki uzyskane po 7 minutach flotacji, przy użyciu różnych ksantogenu (etylowego, izo-butyłowego, amyłowego oraz mieszaniny etylowego i izo-butyłowego w stosunku 1 : 1) i stałej ich dawce około 75 g/Mg nadawy. Uzyskane wyniki potwierdzają znaną prawidłowość, że w obecności zbieracza o wyższej ilości węgla w rodniku węglowodorowym flotowalność minerału na ogół rośnie. Wychody koncentratów oraz uzyski Zn_c , Pb_c , Fe_c są wyższe dla ksantogenu izo-butyłowego i amyłowego niż dla etylowego.

Tabela 2

Wyniki flotacji szlamów przy użyciu różnych ksantogenianów w ilości około 75 g/Mg nadawy, oleju sosnowego - ok. 10 g/Mg nadawy. Czas flotacji 7 min., pH_{flotacji} ok. 7,6-7,8

| Lp. | Rodzaj ksantogenianu | Wychód [%] | Zawartość, [%] | | | | | Uzysk, [%] | | | | |
|-----|------------------------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| | | | Zn _c | Pb _c | Fe _c | Zn _{utl.} | Pb _{utl.} | Zn _c | Pb _c | Fe _c | Zn _{utl.} | Pb _{utl.} |
| 1. | etylowy | 9,65 | 16,62 | 2,66 | 7,48 | 0,68 | 2,08 | 25,67 | 23,58 | 11,52 | 12,15 | 16,73 |
| 2. | izo-butyłowy | 11,71 | 18,10 | 3,12 | 6,39 | - | - | 30,72 | 19,10 | 11,92 | - | - |
| 3. | amyłowy | 12,13 | 16,30 | 2,86 | 6,43 | 0,71 | 2,26 | 28,41 | 18,26 | 12,44 | 15,95 | 22,84 |
| 4. | etylowy+izo-butyłowy (1 : 1) | 15,66 | 16,60 | 2,98 | 9,19 | 0,66 | 1,99 | 37,67 | 23,93 | 23,00 | 19,14 | 25,97 |
| 5. | Nadawa | 100,00 | 6,88-7,05 | 1,88-1,93 | 6,18-6,28 | 0,54-0,59 | 0,99-1,22 | - | - | - | - | - |

Tabela 4

Wyniki flotacji szlamów przy użyciu mieszaniny ksantogenianów etylowego i butylowego i nafty. pH flotacji - naturalne

| Lp. | Warunki flotacji | | Produkt | Wychód [%] | Zawartość, [%] | | | | | Uzysk, [%] | | | | |
|-----|--|------------------------|---------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| | Rodzaj, ilość odczynników [g/Mg] | Czas flot. [min] | | | Zn _c | Pb _c | Fe _c | Zn _{out.} | Pb _{out.} | Zn _c | Pb _c | Fe _c | Zn _{out.} | Pb _{out.} |
| 1. | MX = 50 Nafta = 30 OS = 20 | 7 | konc.1 | 9,52 | 20,50 | 3,14 | 7,33 | 0,50 | 1,74 | 28,20 | 15,84 | 11,24 | 8,18 | 13,77 |
| 2. | CuSO ₄ = 150 MX = 75 OS = 15 MX = 50 | 7 | konc.2 | 13,13 | 29,00 | 2,70 | 8,43 | 0,34 | 1,41 | 55,01 | 18,78 | 17,83 | 7,67 | 15,39 |
| 3. | OS = 5 | 5 | konc.3 | 7,65 | 4,99 | 4,30 | 15,20 | 0,56 | 2,11 | 5,52 | 17,43 | 18,73 | 7,38 | 13,45 |
| 4. | --- | - | odpady | 69,70 | 1,12 | 1,30 | 4,65 | 0,64 | 0,98 | 11,27 | 47,95 | 52,20 | 76,77 | 57,39 |
| 5. | --- | - | Nadawa | 100,00 | 6,92 | 1,89 | 6,22 | 0,58 | 1,20 | 100,00 | 100,00 | 100,0 | 100,0 | 100,00 |

Wyniki flotacji szlamów przy użyciu mieszaniny ksantogenianu etylowego i izo-butyłowego (MX) oraz oleju sosnowego (OS)

| Lp | Warunki flotacji | | PRODUKT | Wychód γ [%] | Zawartość, [%] | | | | | | Suma γ [%] | β, [%] | | |
|---|--|------------------------|-------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Rodzaj, ilość odcz. [g/Mg] | Czas flot. [min] | | | Zn _c | Pb _c | Fe _c | Zn _c | Pb _c | Fe _c | | Zn _c | Pb _c | Fe _c |
| FLOTACJA I - tylko zbieracz i pianowórca, pH ok 7,6 - 7,8 | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | MX=75, OS=20 | 7 | konc.1 | 15,66 | 16,60 | 2,98 | 9,19 | 37,67 | 23,93 | 23,00 | 15,66 | 16,60 | 2,98 | 9,19 |
| 2. | MX = 75 | 10 | konc.2 | 11,23 | 13,60 | 3,58 | 10,30 | 22,13 | 20,62 | 18,48 | 26,89 | 15,35 | 3,23 | 9,65 |
| 3. | MX=50, OS=10 | 6 | konc.3 | 7,60 | 11,60 | 3,44 | 10,30 | 12,78 | 13,40 | 12,49 | 34,49 | 14,52 | 3,28 | 9,89 |
| 4. | --- | 5 | konc.4 | 2,69 | 3,32 | 2,94 | 9,01 | 1,29 | 4,05 | 3,87 | 37,18 | 13,71 | 3,25 | 9,74 |
| 5. | --- | --- | odpady | 62,82 | 2,87 | 1,18 | 4,20 | 26,13 | 38,00 | 42,16 | 100,00 | 6,90 | 1,94 | 6,26 |
| 6. | MX=200, OS=30 | 28 | konc. 1 - 4 | 37,18 | 13,71 | 3,25 | 9,74 | 73,87 | 62,00 | 57,84 | -- | -- | -- | -- |
| FLOTACJA II - naturalne pH mętów, ok. 7,5 - 7,8. | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | ZnSO ₄ =250, MX=75, OS=20, CuSO ₄ =150, | 10 | konc.1 | 17,98 | 14,60 | 3,14 | 9,74 | 36,68 | 28,66 | 27,40 | 17,89 | 14,60 | 3,14 | 9,74 |
| 2. | MX=75, OS=5 | 10 | konc.2 | 13,33 | 26,50 | 2,68 | 6,46 | 49,62 | 18,23 | 13,54 | 31,22 | 19,68 | 2,94 | 8,34 |
| 3. | MX=50, OS=5 | 7 | konc.3 | 6,50 | 4,28 | 3,94 | 14,00 | 3,91 | 13,07 | 14,31 | 37,72 | 17,03 | 3,12 | 9,31 |
| 4. | --- | --- | odpady | 62,28 | 1,12 | 1,26 | 4,57 | 9,79 | 40,04 | 44,75 | 100,00 | 7,12 | 1,96 | 6,36 |
| 5. | ZnSO ₄ =250, CuSO ₄ =150, MX=200, OS=30 | 27 | konc. 1 - 3 | 37,72 | 17,03 | 3,12 | 9,31 | 90,21 | 59,96 | 55,25 | -- | -- | -- | -- |
| FLOTACJA III - pH flotacji ok. 8,6-9 (NaOH) | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | ZnSO ₄ =250, MX=75, OS=20 | 3 | konc.1 | 12,51 | 18,60 | 2,64 | 8,33 | 32,68 | 16,85 | 16,38 | 12,51 | 18,60 | 2,64 | 8,33 |
| 2. | --- | 7 | konc.2 | 14,72 | 8,63 | 2,64 | 9,53 | 17,84 | 19,83 | 22,06 | 27,23 | 13,21 | 2,64 | 8,98 |
| 3. | CuSO ₄ =150, MX=75, OS=5 | 3 | konc.3 | 8,87 | 28,00 | 2,72 | 7,74 | 34,88 | 12,31 | 10,79 | 36,10 | 16,84 | 2,66 | 8,67 |
| 4. | --- | 7 | konc.4 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 5. | MX=50, OS=5 | 4 | konc.5 | 5,86 | 2,63 | 3,24 | 10,00 | 2,16 | 9,69 | 9,21 | 41,96 | 14,86 | 2,74 | 8,86 |
| 6. | --- | --- | odpady | 4,04 | 8,01 | 2,41 | 13,95 | 4,54 | 8,86 | 46,00 | 100,00 | 14,26 | 2,71 | 9,31 |
| 7. | Razem: ZnSO ₄ =250, CuSO ₄ =150, MX=200, OS=30 | 24 | konc.1-5 | 54,00 | 1,04 | 1,32 | 3,85 | 7,90 | 36,35 | 32,70 | 100,00 | 7,10 | 1,94 | 6,28 |
| Flotacja IV - CuSO ₄ = 300 g/Mg nadawy, pozostałe jak we flotacji II | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | ZnSO ₄ =250, MX=75, OS=20 | 8 | konc.1 | 16,65 | 15,90 | 3,24 | 10,90 | 37,18 | 27,52 | 28,54 | 16,65 | 15,90 | 3,24 | 10,90 |
| 2. | CuSO ₄ =300, | 9 | konc.2 | 14,96 | 23,40 | 3,02 | 7,81 | 49,17 | 22,97 | 18,37 | 31,61 | 19,45 | 3,13 | 9,44 |
| 3. | MX=75, OS=5 | 9 | konc.3 | 7,61 | 2,26 | 3,60 | 13,70 | 2,42 | 13,98 | 16,39 | 39,22 | 16,11 | 3,22 | 10,26 |
| 4. | MX=50, OS=5 | 6 | konc.4 | 9,22 | 2,18 | 3,08 | 11,10 | 2,83 | 14,49 | 16,11 | 48,44 | 13,46 | 3,20 | 10,43 |
| 5. | --- | --- | odpady | 51,56 | 1,16 | 0,80 | 2,54 | 8,40 | 21,04 | 20,59 | 100,00 | 7,08 | 1,92 | 6,38 |
| 6. | Razem: ZnSO ₄ =250, CuSO ₄ =300, MX=75, OS=5 | 32 | konc.1-4 | 48,44 | 13,46 | 3,20 | 10,43 | 91,60 | 78,96 | 79,41 | --- | --- | --- | --- |

Najefektywniejsza okazała się mieszanina ksantogenu etylowego i izo-butyłowego. Przy jej użyciu otrzymano koncentraty, w których zawartości cynku i ołowiu są porównywalne z pozostałymi wynikami, natomiast wychód koncentratu wzrósł o ok. 3,5 do 6%. Należy podkreślić, że uzyskane produkty pianowe są właściwie koncentratami blendy cynkowej - zawartości cynku wahają się od ok. 16,3% - 18,1%, w zależności od rodzaju ksantogenu. Zawartości ołowiu w tych produktach są niskie i wynoszą 2,86% do 3,12%, przy uzysku Pb_c ok. 18,3% do 23,9%. Uzyski $Zn_{utl.}$ wynoszą 12,15% - 19,14%, a dla $Pb_{utl.}$ od ok. 16,7% do 26%.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki flotacji uzyskane przy użyciu mieszaniny ksantogenu etylowego i izo-butyłowego podawanej w ilości 75 g/Mg nadawy na początku flotacji, oraz etylowego ksantogenu potasu dozowanego w dalszym etapie flotacji. Flotację wykonano bez dodatku modyfikatorów (flotacja I) oraz z dodatkiem $ZnSO_4$ i $CuSO_4$. Flotację I - bez modyfikatorów - traktowano jako flotację zerową, porównawczą dla pozostałych. Podając do niej tylko ksantogeniany, w ilości ok. 175 g/Mg nadawy i olej sosnowy (tab. 3, flot. I, konc. 1-3), po 23 minutach flotacji otrzymano produkt pianowy o wychodzie ok. 34,5%, zawierający ok. 14,5% Zn_c ; 3,28% Pb_c i ok. 9,9% Fe_c , przy uzyskach odpowiednio: 72,6%; 58% i 54%.

Zwiększenie ilości ksantogenu o około 50 g/Mg nadawy i wydłużenie czasu flotacji do 33 minut pozwoliło uzyskać odpady zawierające ok. 1,2% Zn_c i 0,92% Pb_c , przy wychodzie odpadów ok. 51,3%.

Podanie do flotacji siarczanu cynku w ilości ok. 250 g/Mg (tab. 3, flot. II i IV) nie miało istotnego wpływu na jakość produktu pianowego (koncentratu). Koncentraty otrzymane w pierwszych 7 do 10 minutach flotacji zawierały do 3,24% Pb_c i ok. 13,2% do 15,9% Zn_c i pod względem zawartości analizowanych metali były zbliżone do koncentratu uzyskanego bez dodatku $ZnSO_4$ (tab. 3, flot. I).

Dodatek siarczanu miedzi, w ilości 150 lub 300 g/Mg nadawy, spowodował istotny wzrost flotowalności blendy cynkowej. Uzyskane koncentraty (tab. 3, flot. II - IV, poz. 2) zawierały ok. 23,4 - 26,5% Zn, przy uzysku cynku w tych frakcjach powyżej 49% (bez $CuSO_4$ uzysk cynku wynosił ok. 22,1% - tab. 3, flot. I, poz. 2). Obecność $CuSO_4$ nie miała istotnego wpływu na zawartość i uzysk Pb w analizowanej frakcji, natomiast zawartość żelaza zmalała z ok. 10,3% (bez $CuSO_4$) do ok. 7,8% - przy dodatku $CuSO_4$ w ilości 300 g/Mg nadawy.

W tab. 4, przedstawiono wyniki flotacji wykonanej przy użyciu mieszaniny ksantogenu etylowego i izo-butyłowego i nafty. Do tej flotacji $ZnSO_4$ nie był podawany.

Z opracowań literaturowych [2] jak również z własnych badań wykonanych dla rud magnetytowo-ilmenitowych [1,4] wiadomo, że przy wzbogacaniu surowców drobno-uziarnionych, bardzo często dobre wyniki uzyskuje się stosując mieszaninę zbieraczy jonowych i apolarnych. Obecność zbieracza apolarnego może powodować aglomerację (łączenie się) drobnych ziarn, na których powierzchni zaadsorbował się zbieracz jonowy.

Porównując wyniki tej flotacji z wynikami flotacji I i II, podanymi w tab.3, zauważyła się, że dodatek nafty spowodował wzrost jakości (ocenianej na podstawie zawartości analizowanych metali) produktu pianowego, skrócenie czasu flotacji do 19 minut i zmniejszenie zużycia ksantogenu o ok. 25 g/Mg rudy. Po 19 minutach flotacji otrzymano koncentrat, o wychodzie 30,3%, zawierający średnio ok. 20,3% Zn_c , 3,24% Pb_c i ok. 9,8% Fe_c , przy uzysku cynku ok. 88,7%, ołowiu 52% i żelaza 47,8%. Odpady zawierały, 1,12% Zn_c , 1,30% Pb_c i 4,65% Fe_c .

3.1. Wyniki flotacji czyszczącej

Do zbadania możliwości otrzymania koncentratów blendy cynkowej wysokiej jakości wykonano flotację szlamów z jednym czyszczeniem produktu pianowego. Flotacje "podstawowe" wykonano bez dodatku $ZnSO_4$ w ten sposób, że dwa pierwsze produkty pianowe - bez i z dodatkiem $CuSO_4$ - łącznie (tab.5, flot. I i II) lub oddzielnie (tab.5, flot. III) poddawano czyszczeniu. Do pozostałości z flotacji "podstawowej" dodawano siarczek sodu ($Na_2S \times 9 H_2O$) w ilości 100 do 300 g/Mg nadawy, zbieracz i olej sosnowy i prowadzono dalej flotację przez 8 do 10 minut. Flotacje czyszczące wykonano bez dodatku odczynników flotacyjnych, przy naturalnym pH mętów.

W tab. 5 podano przykładowo wyniki flotacji I i II, uzyskane gdy do czyszczenia kierowano łączny produkt pianowy flotacji "podstawowej". Wyniki flotacji czyszczących wykazują, że można z tych produktów otrzymać koncentraty blendy cynkowej zawierające powyżej 48% cynku. Jakość i ilość koncentratu zależały od jakości nadawy kierowanej do czyszczenia i czasu trwania flotacji czyszczącej.

Z produktu zawierającego ok. 22,3% Zn_c (tab.5, flot.I) po 4 minutach flotacji uzyskano koncentrat zawierający 53% Zn_c ; 1,66% Pb_c i 3,81% Fe_c , przy uzysku cynku w stosunku do nadawy surowej ok. 66,1%.

Z produktu zawierającego ok. 19,9% Zn_c (tab.5, flot.II) po 5 minutach flotacji otrzymano koncentrat zawierający 48,3% Zn_c ; 2,3% Pb_c i 5,05% Fe_c , przy uzysku cynku ok. 77,4%.

W tab.5, flot.III, podano przykład, gdy produkty pianowe flotacji "podstawowej" czyszczono oddzielnie. Z produktu pierwszego, zawierającego ok. 14,4% Zn_c (uzyskany bez dodatku $CuSO_4$), po 2 minutach czyszczenia otrzymano koncentrat zawierający ok. 34,2% Zn_c . Z produktu drugiego, zawierającego ok.24,4% Zn_c , po 3 minutach flotacji uzyskano koncentrat zawierający ok.50,3% Zn_c . Sumując koncentraty, uzyskuje się koncentrat o wychodzie ok.10,85%, zawierający ok. 42,75% Zn_c ; 1,88% Pb_c i 4,18% Fe_c , przy uzysku cynku w stosunku do nadawy surowej ok. 68,1%.

Przedstawione wyniki wskazują, że z badanych szlamów można produkować wysokiej jakości koncentraty blendy cynkowej.

W tab.5 podano także wyniki flotacji uzyskane po dodaniu siarczku sodu. Porównując te wyniki (poz.3) z wynikami flotacji II przedstawionymi w tab. 3 można wnioskować, że dodatek siarczku sodu w ilości do 300 g/Mg nadawy nie spowodował poprawy końcowych wyników flotacji. Straty cynku w odpadach wynoszą nadal ok. 10 - 12,1%; ołowiu ok.40,3 - 42,2%, przy wychodzie ok. 62,8 - 65,5%.

Wprowadzenie do flotacji siarczku sodu i szkła wodnego, w ilości odpowiednio 200 i 100 g/Mg nadawy (tab.5, fl.III,poz.3) spowodowało, w porównaniu z wynikami flotacji I (tab.5) wyraźny wzrost flotowalności minerałów ołowiu. Produkt otrzymany po 8 minutach flotacji zawierał 6,23% Zn_c i 5,29% Pb_c , przy uzysku odpowiednio ; 9,19 i 29% - wychód produktu ok.10%. Nie wpłynęło to jednak w sposób istotny na jakość odpadów końcowych.

W wyniku przeprowadzonej analizy można wnioskować, że trudności w obniżeniu zawartości ołowiu w odpadach są związane z wysokim stopniem utlenienia. Dla potwierdzenia tej tezy w tab.6 przedstawiono wyniki analizy sitowej oraz rozkład zawartości analizowanych metali w poszczególnych klasach ziarnowych dla odpadów uzyskanych w różnych warunkach flotacji i są to:

- próbka I - odpady flotacji II, której wyniki podano w tab.3 (krzywa 2),
- próbka II - odpady flotacji wykonanej przy użyciu ksantogenianów i nafty, tab.4 (krzywa 3),
- próbka III - odpady flotacji II, wykonanej z dodatkiem Na_2S , tab. 5 (krzywa 4).

Tabela 6

Wyniki analizy sitowej odpadów flotacyjnych oraz rozkład zawartości cynku i ołowiu w poszczególnych klasach ziarnowych

| Lp. | Odpady | Klasa [mm] | Wychód [%] | Zawartość, [%] | | | | Stopień utlenienia | |
|------|--|-------------|------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|
| | | | | Zn _c | Pb _c | Zn _{utl.} | Pb _{utl.} | Zn | Pb |
| I | tab.3 - z flot. II | + 0,2 | 20,70 | 1,23 | 0,40 | 0,53 | 0,35 | 43,1 | 87,5 |
| | | 0,2 - 0,1 | 25,16 | 1,00 | 0,84 | 0,70 | 0,57 | 70,0 | 67,8 |
| | | 0,1 - ,045 | 26,11 | 1,10 | 1,44 | 0,74 | 1,02 | 67,3 | 70,8 |
| | | - 0,045 | 28,03 | 1,28 | 1,80 | 0,60 | 1,64 | 47,0 | 91,0 |
| | | | 100,00 | 1,15 | 1,17 | 0,65 | 0,94 | 56,5 | 80,3 |
| II. | tab.4 - z flotacji z naftą | + 0,2 | 15,80 | 1,03 | 0,38 | 0,45 | 0,22 | 26,0 | 78,6 |
| | | 0,2 - 0,1 | 29,20 | 1,09 | 0,76 | 0,71 | 0,46 | 65,1 | 77,0 |
| | | 0,1 - ,045 | 28,92 | 1,05 | 1,32 | 0,80 | 0,94 | 69,6 | 71,2 |
| | | - 0,045 | 26,08 | 1,37 | 2,10 | 0,62 | 1,77 | 42,2 | 84,3 |
| | | | 100,00 | 1,14 | 1,21 | 0,67 | 0,90 | 58,8 | 80,36 |
| III. | tab. 5 - flotacja II z dodatkiem Na ₂ S | + 0,2 | 17,25 | 0,80 | 0,16 | 0,51 | 0,12 | 63,8 | 75,0 |
| | | 0,2 - 0,1 | 34,00 | 1,02 | 0,92 | 0,68 | 0,56 | 66,7 | 60,9 |
| | | 0,1 - 0,045 | 22,82 | 1,12 | 1,62 | 0,77 | 1,05 | 68,8 | 64,0 |
| | | - 0,045 | 25,93 | 1,37 | 2,04 | 0,58 | 1,70 | 42,3 | 83,3 |
| | | | 100,00 | 1,10 | 1,23 | 0,89 | 0,89 | 59,1 | 72,4 |

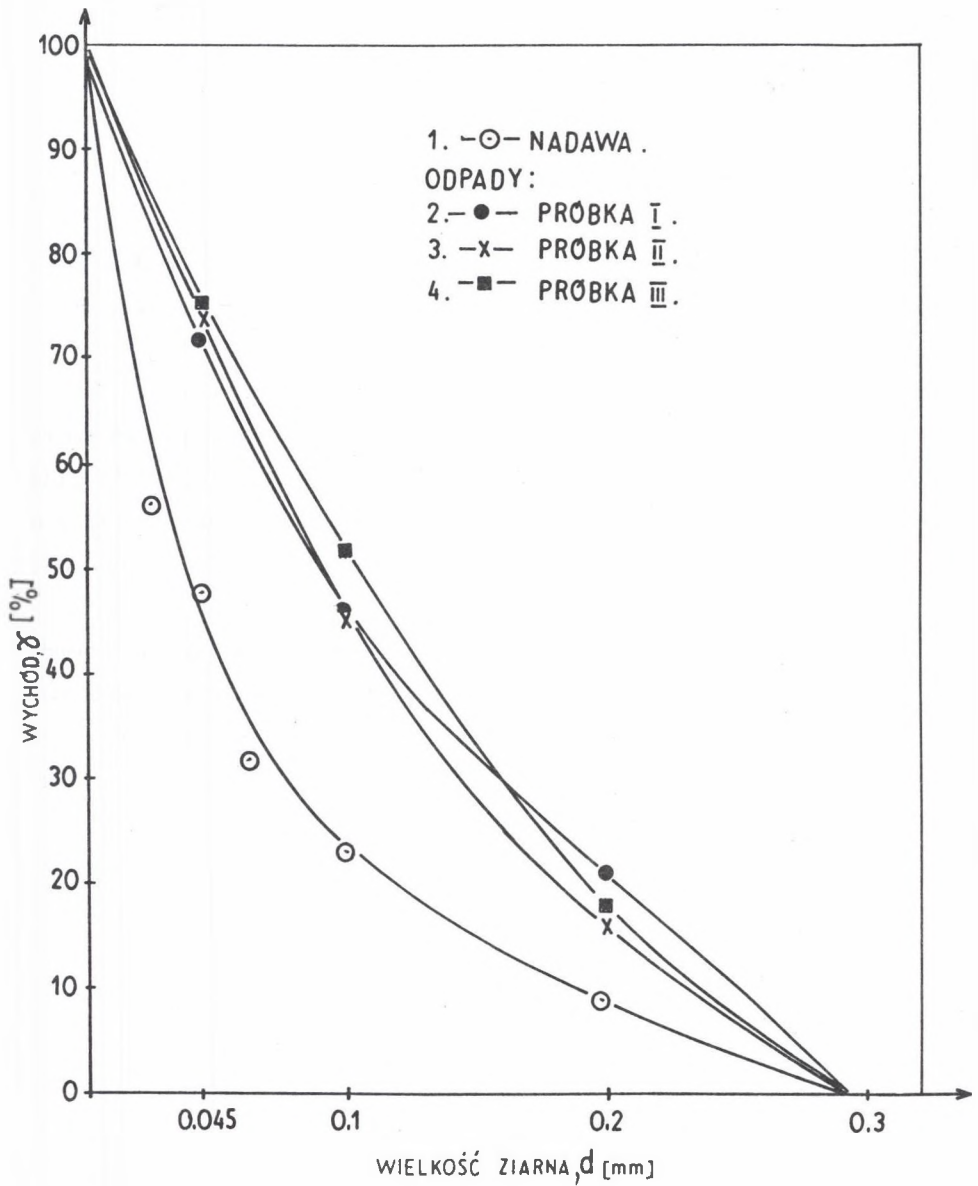
Na rys. 1 (odpowiednio krzywe: 2, 3, 4) podano wykresy krzywych składu ziarnowego tych odpadów. Wyniki analizy sitowej wskazują, że analizowane odpady, w porównaniu z nadawą - krzywa 1 (rys. 1) - są produktami grubouziarnionymi. Wychód klasy 0 - 0,045 mm wynosi ok. 26 - 28%, przy ok. 52,5% w nadawie. Dużo wyższy jest też stopień utlenienia metali i wynosi :

- dla cynku średnio ok. 56,5 - 59,1%, przy ok. 8,5% dla nadawy,
- dla ołowiu średnio ok. 72,4 - 80,3%, dla nadawy ok. 50%. W poszczególnych klasach ziarnowych wahał się od ok. 61 - 91% (tab.6).

Wyniki flotacji szlamów (przy użyciu różnych ksantogenianów) z jednym czyszczącym produktem pianowego z flotacji "podstawowej". Oznaczenia: MX - mieszanina ksantogenianu etylowego i izo-butyłowego, EtXK - etylowy ksantogenian potasu, AmXK - amyłowy ksantogenian potasu, OS - olej sosnowy. pH flotacji - naturalne

| Lp. | Warunki flotacji | | Produkt | Wychód [%] | Zawartość, [%] | | | | | Uzysk, [%] | | |
|-----|--|----------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Rodzaj, ilość odczynników [g/M] | Czas flotacji [min.] | | | Zn _c | Pb _c | Fe _c | Zn _{ud.} | Pb _{ud.} | Zn _c | Pb _c | Fe _c |
| 1. | I FLOTACJA PODSTAWOWA ===== MX = 50 OS = 20 CuSO ₄ = 150 EtXK = 150 OS = 10 | 7 | konc.1 do flotacji czyszczącej | 25,93 | 22,77 | 2,79 | 7,74 | -- | -- | 83,45 | 38,49 | 31,98 |
| 2. | | 14 | | | | | | | | | | |
| 3. | | 21 | | | | | | | | | | |
| 4. | Na ₂ S = 300 MX = 75 OS = 10 ---- Nadawa | 10 | konc.2 odpady Nadawa | 8,52 | 3,58 | 4,26 | 14,74 | -- | -- | 4,43 | 19,30 | 20,00 |
| 5. | | -- | | 65,55 | 1,28 | 1,21 | 4,60 | -- | -- | 12,12 | 42,21 | 48,02 |
| 6. | | ---- | | 100,00 | 6,92 | 1,88 | 6,28 | -- | -- | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 7. | FLOTACJA CZ. ===== ----- | 4 | konc. odpady | 8,63 | 53,00 | 1,66 | 3,81 | -- | -- | 66,10 | 7,62 | 5,24 |
| 8. | | -- | | 17,30 | 6,94 | 3,35 | 9,70 | -- | -- | 17,35 | 30,87 | 26,74 |
| 9. | | --- | | 25,93 | 22,77 | 2,79 | 7,74 | -- | -- | 83,45 | 38,49 | 32,98 |
| 10. | II FLOTACJA PODSTAWOWA ===== AmXK = 75 OS = 20 CuSO ₄ = 150 EtXK = 150 OS = 10 | 7 | konc.1 do flotacji czyszcz. | 30,75 | 19,93 | 3,00 | 9,40 | 0,46 | 1,73 | 87,80 | 48,55 | 46,73 |
| 11. | | 12 | | | | | | | | | | |
| 12. | | 19 | | | | | | | | | | |
| 13. | Na ₂ S = 300 AmX+EtX=50 OS = 10 | 8 | konc.2 | 6,48 | 2,48 | 3,27 | 11,78 | 0,46 | 1,88 | 2,30 | 11,15 | 12,33 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|--|------|---------------------------|--------|-------|------|-------|------|------|--------|--------|--------|
| 4. | ----- | --- | odpady | 62,77 | 1,10 | 1,22 | 4,04 | 0,65 | 0,81 | 9,90 | 40,30 | 40,94 |
| 5. | ----- FLOT. CZYSZCZ. ----- | --- | Nadawa | 100,00 | 6,98 | 1,90 | 9,19 | 0,58 | 1,16 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 6. | ----- | 5 | konc. | 11,19 | 48,30 | 2,30 | 5,05 | | | 77,43 | 13,55 | 9,13 |
| 7. | ----- | --- | odpady | 19,56 | 3,70 | 3,40 | 11,90 | | | 10,37 | 35,00 | 37,60 |
| 8. | ----- | --- | konc. I. | 30,75 | 19,93 | 3,00 | 9,40 | 0,46 | 1,73 | 87,80 | 48,55 | 46,73 |
| | III FLOTACJA PODSTAWOWA | | | | | | | | | | | |
| 1. | MX=75, OS=20 | 8 | konc. I, do fl.cz. "a" | 15,80 | 14,26 | 2,46 | 7,13 | -- | -- | 33,08 | 20,38 | 18,22 |
| 2. | CuSO ₄ =150, MX=100, OS=10 | 10 | konc. 2, do fl.cz. "b" | 13,39 | 24,38 | 2,31 | 6,98 | -- | -- | 47,93 | 16,23 | 15,12 |
| 3. | szkło w.=100, Na ₂ S=200, MX=75, OS = 10. | 8 | konc. 3. | 10,05 | 6,23 | 5,29 | 15,57 | -- | -- | 9,19 | 29,00 | 25,32 |
| 4. | ---- | ---- | odpady | 60,76 | 1,15 | 1,14 | 4,40 | -- | -- | 9,80 | 34,39 | 41,34 |
| 5. | ---- | ---- | Nadawa | 100,00 | 6,84 | 1,92 | 6,18 | -- | -- | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| | FLOT. CZYSZCZ. | | | | | | | | | | | |
| | "a"- nadawa-konc. 1 | | | | | | | | | | | |
| 6. | ----- | 2 | konc. | 5,09 | 34,20 | 2,26 | 4,97 | -- | -- | 25,56 | 6,02 | 4,09 |
| 7. | --- | --- | odpady | 10,71 | 4,78 | 2,56 | 8,15 | -- | -- | 7,52 | 14,36 | 14,13 |
| 8. | ----- | --- | konc. I | 15,80 | 14,26 | 2,46 | 7,13 | -- | -- | 33,08 | 20,38 | 18,22 |
| | "b"- nadawa-konc. 2. | | | | | | | | | | | |
| 9. | | 3 | konc. | 5,76 | 50,30 | 1,54 | 3,49 | -- | -- | 42,54 | 4,64 | 3,25 |
| 10. | | | odpady | 7,63 | 4,81 | 2,90 | 9,61 | -- | -- | 5,39 | 11,59 | 11,87 |
| 11. | | | konc. 2 | 13,39 | 24,38 | 2,31 | 6,98 | -- | -- | 47,93 | 16,23 | 15,12 |
| 12. | Suma konc. "a"+"b" | | | 10,85 | 42,75 | 1,88 | 4,18 | -- | -- | 68,10 | 10,66 | 7,34 |



Rys. 1. Krzywe składu ziarnowego szlamów i odpadów flotacyjnych
 Fig. 1. Granulation curve slug's and flotation wastes

4. Podsumowanie i wnioski końcowe

Szlamy, będące przedmiotem badań, charakteryzowały się bardzo drobnym uziarnieniem. Zawierały powyżej 70% ziarn wielkości poniżej 0,1 mm, w tym ok. 44% stanowiła klasa 0 - 0,025 mm.

Szlamy te zawierały średnio ok.: 7% Zn_c ; 1,9% Pb_c ; 6,3% Fe_c ; 0,59% Zn_{utl} i 0,94% Pb_{utl} .

Stopień utlenienia, oceniany na podstawie zawartości metali, wynosił dla cynku średnio ok. 8,5%, dla ołowiu ok. 50%, z tym że w klasach najdrobniejszych był wyższy i dla cynku wynosił ok. 11,4%, a dla ołowiu ok. 55,9%.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono:

- Z badanych ksantogeanów najefektywniejszym zbieraczem była mieszanina ksantogeanu etylowego i izo-butyłowego. Przy jej użyciu w ilości ok. 200 g/Mg nadawy (bez modyfikatorów), po czasie flotacji 28 minut otrzymano koncentrat o wychodzie ok. 37,2%, zawierający ok. 13,7% Zn_c , 3,25% Pb_c i ok. 9,74% Fe_c . Jakość i ilość produktu pianowego zależała od ilości zbieracza i czasu flotacji.
- Podawanie do flotacji szlamów siarczanu cynku ($ZnSO_4$) jako depresora blendy cynkowej jest zbędne. Wyniki flotacji uzyskane w obecności $ZnSO_4$ i bez jego udziału wykazały, że dla tej nadawy obecność $ZnSO_4$ nie wpływa na poprawę selektywności flotacji. Koncentrat uzyskany bez dodatku $ZnSO_4$ zawierał ok. 16,6% Zn_c ; 2,89% Pb_c i 9,19% Fe_c , przy uzysku cynku ok. 37,7% i ołowiu 23,9% (czas flotacji 7 min.). Podając do flotacji $ZnSO_4$ w ilości ok. 250 g/Mg nadawy, otrzymano koncentraty zawierające ok. 14,6 - 15,9% Zn_c ; 3,14 - 3,25% Pb_c i 9,74 - 10,9% Fe_c , przy uzysku cynku ok. 36,7 - 37,2%, ołowiu ok. 28,5%.
- Dodatek siarczanu miedzi ($CuSO_4$) w ilości ok. 150 do 300 g/Mg nadawy, powodował wzrost flotowalności minerałów cynku. Uzysk metalu we frakcji otrzymanej po dodaniu $CuSO_4$, w porównaniu z odpowiadającą jej frakcją bez siarczanu miedzi, wzrósł o ok. 27%, przy równoczesnym wzroście zawartości cynku w tej frakcji o ok. 13%.

Wyniki badań wskazują, że zużycie $CuSO_4$ powinno wynosić ok. 150 do 200 g/Mg nadawy.

- Prowadząc flotację przy użyciu ksantogenianów w ilości ok. 200 - 225 g/Mg nadawy, oleju sosnowego do ok. 30 g/Mg i CuSO_4 ok. 150 g/Mg, można otrzymać odpady o wychodzie ok. 62,3 - 51,6%, zawierające odpowiednio: ok. 1,12 - 1,16% Zn_c ; 1,26 - 0,8% Pb_c i 4,6 - 2,6% Fe_c .

Stopień utlenienia metali zawartych w odpadach wynosił średnio: ok. 56,5 - 59,1% dla cynku i ok. 80,3 - 72,4% dla ołowiu, przy średniej w nadawie ok. 8,5% dla cynku i ok. 50% dla ołowiu.

- Wprowadzając flotację czyszczącą otrzymano, w zależności od jakości nadawy i czasu flotacji, koncentraty blendy cynkowej zawierające ok. 48,3 - 53% Zn_c ; 2,30 - 1,66% Pb_c ; 5,05 - 3,8% Fe_c , przy uzysku cynku odpowiednio ok. 77,4 - 66,1%.

Uzyskane wyniki badań upoważniają do wysunięcia następujących propozycji co do wzbogacania omawianych szlamów:

Wariant I - Bezpośrednie kierowanie szlamów do flotacji blendy cynkowej, a nie jak dotychczas do flotacji galeny. Jak wykazano w pracy, produkty flotacji "podstawowej" wykazują stosunkowo niskie, do ok. 3,3%, zawartości Pb_c .

Zawartość ołowiu w koncentraty flotacji czyszczącej wynosiła ok. 1,66 - 2,3%.

Wariant II - Wstępna klasyfikacja szlamów w hydrocyklonach, w celu usunięcia z nadawy do flotacji części ołowiu i skierowanie przelewu do flotacji blendy cynkowej.

Wariant ten powinien być brany pod uwagę w przypadku, jeżeli rzeczywiście w wyniku klasyfikacji obniżono by zawartość minerałów ołowiu, szczególnie utlenionego.

Wariant III - Oddzielna flotacja szlamów z wydzieleniem odpadów końcowych i kierowanie produktu pianowego tej flotacji do flotacji czyszczącej blendy cynkowej.

LITERATURA

1. Badania nad wzbogacaniem rud ilmenitowo-magnetytowych złoża "Krzemianka" dla uzyskania koncentratu: magnetytowego, ilmenitowego i siarczkowego. - Prace bad. IPiWSM AGH, Kraków, (1972 - 1975), praca nie publ.
2. Bogdanov O.S.: Teoria i technologia flotacji rud. Wyd. Nedra, Moskwa 1980.

3. Kasprzyk S., Wenzel H., Borkowski J., Półtorak A: Stan i perspektywy przeróbki rud Zn - Pb z rejonu olkuskiego. XXVI Krakowska Konf.Nauk.-Techn. Przeróbki Kopaliny, Ustroń, 7 - 9 września 1994.
4. Pilch W., Sztaba K. i inni : Investigations of the Magnetite Titanium Ore Benefication. XI Międzynarod. Kongres w Cagliari 1975.

Recenzent: Dr hab.inż. Andrzej Ślącza
Profesor Politechniki Śląskiej

Wpłynęło do Redakcji 20.09.1996 r.

Abstract

Slimes of grain-size below 0,3 mm contain in average about 7% Zn_c and 1,94% Pb_c (0,53% $Zn_{ult.}$ and 86% $Pb_{ult.}$) and about 6,5% iron. They original in the circulation of gravity benefaction in the Department of Ore Benefaction "Olkusz-Pomorzany". Since this product directed for the flotation disturbs its right course, investigations that could help in the reconnaissance of flotation properties of these slimes have been undertaken. The results of preliminary investigations in the flotation kinetics of sulfide minerals in different conditions have been presented in the paper. The wastes of the lowest metal contents contained about 1,16% Zn_c , 0,80% Pb_c and 2,54% Fe_c , the yield of wastes being about 52%. The concentrates of zinc blende obtained after one cleaner flotation are qualitatively different of the "primary" flotation. They contain from about 48,5 to 53% Zn_c and about 2,3 - 1,56% Pb_c and 5,05 - 3,5% Fe_c respectively, the yield of the concentrate being 11,2 - 6,3% in relation to the feed of the "primary" flotation.