



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.12.77 (P. 203095)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.07.79

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1982

Int. Cl.²

C22B 1/00

B03B 1/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Woźniczko, Danuta Krupkova, Jacek Borkowski, Andrzej Kubiczek, Bogumił Kołaczowski, Marian Świercz, Władysław Pierzchała

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy Cynku i Ołowiu, Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław”, Bukowno k/Olkusza (Polska)

Sposób wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych. Sposób według wynalazku przeznaczony jest, zwłaszcza do wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych, z których uzyskiwany koncentrat blendy cynkowej po przeproszeniu w piecu fluidyzacyjnym jest kierowany do procesu elektrolizy cynku.

Znany sposób wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych z książki St. Blaschke pt. „Przeróbka mechaniczna kopalin” wyd. „Śląsk” 1972 r. str. 479 i 480 polega na tym, że surową rudę kieruje się na przesiewacz rusztowy o otworach 57 mm. Ziarna o wymiarze powyżej 57 mm rozdrabnia się w kruszarkach na ziarna poniżej 100 mm. Produkt dolny z przesiewacza łączy się z otrzymanym kruszywem i kieruje się do dalszego kruszenia w kruszarkach. Całkowitą ilość kruszywa kieruje się na zespół przesiewaczy wirowych wyposażonych w dwa sita robocze górne o otworach 19,5 mm i dolne o wymiarze otworów 19,5 x 6,4 mm. Produkt górny z pierwszego sita rozdrabnia się w kruszarkach na ziarna o wymiarze poniżej 3,2 mm, produkt górny z drugiego sita kruszy się natomiast w kruszarkach również na ziarno o wymiarze poniżej 3,2 mm. W czasie kruszenia powstaje pewna ilość nadziarna, kruszywo z obu zespołów kruszarek podaje się na przesiewacze kontrolne zaopatrzone w sita o otworach odpowiednio 6,4 i 4,8 mm.

2

Nadziarno wraca odpowiednio do kruszarek w celu rozdrobnienia na ziarno 3,2 mm. Produkty dolne z przesiewaczy o uziarnieniu do 6,4 mm i do 4,8 mm kieruje się do kruszarek kulowych pracujących w zespołach z klasyfikatorami mechanicznymi, których zadaniem jest odebranie z kruszywa nadziarna i skierowanie go do wtórnego rozdrobnienia w kruszarkach.

Przelew z klasyfikatorów o otworach większych sływa do klasyfikatorów o otworach mniejszych współpracujących także z kruszarkami kulowymi. Przelew z ostatniego zespołu klasyfikatorów zawiera do 38% wagowych zawiesiny stałej składającej się w 76% z ziarn o wymiarze poniżej 0,043 mm. W materiale tym znajduje się około 90% całkowitej ilości galeny. Przelew z ostatniego klasyfikatora przetłacza się pompami do mieszalników zasilających cztery dwunastokomorowe flotowniki podzielone w następujący sposób: pięć pierwszych komór dla flotacji wstępnej galeny a siedem dalszych dla flotacji głównej galeny.

Produkt flotujący z pierwszej części flotowników sływa do mieszalnika na następnie wzbogacany jest wtórnie w kolejnych siedmiu flotownikach. Produkt flotujący z flotacji głównej sływa do kolejnego mieszalnika do którego podaje się także produkt nieflotujący z wtórnego flotowania. Całość mętów flotacyjnych zawracana jest z tego mieszalnika do flotowania wstępnego. Produkt flotujący z flotownika do wtórnego

flotowania przekazuje się do zbiornika przejściowego a następnie do flotownika kontrolnego. Produkt flotacyjny w tym flotowniku stanowi czysty koncentrat ołowiowy. Produkt nie flotujący z tego flotownika zawraca się do obiegu flotacji galeny

Materiał nie flotujący z wtórnego flotowanie galeny splywa do mieszalnika a następnie do flotacji wstępnej blendy cynkowej. Produkt flotujący w pierwszej części flotowników splywa do zbiornika przejściowego, skąd jest nadawany do flotacji głównej. Produkt flotujący z drugiej części flotowników wstępnej flotacji i produkt nie flotujący z flotacji głównej zawraca się do obiegu pierwszej części flotacji wstępnej. Produkt nie flotujący w drugiej części flotowników flotacji wstępnej odprowadzany jest jako odpady. Produkt flotujący z flotacji głównej podaje się przez mieszalnik do wzbogacania wtórnego. Produkt flotujący z tego flotownika odprowadza się przez zbiornik do flotacji kontrolnej a produkt flotujący z tego flotownika stanowi czysty koncentrat cynkowy. Produkt nie flotujący z flotacji kontrolnej zawraca się do obiegu przez flotację wtórną a z kolei produkt nie flotujący z flotacji wtórnej zawraca się do flotacji głównej.

We flotacji galeny stosuje się odczynniki: kwas krezolowy, ksantogemian etylowo-potasowy, siarczan cynku, aerofloat 31 a we flotacji blendy cynkowej: kwas krezolony, sodę ksantogemian etylowo-potasowy, aerofloat 31, siarczan miedzi i aerofloat sodowy.

Znany sposób usuwania magnezu z koncentratu cynku z artykułu Gordon J. i Nenninger E. pt. „Preleaching zinc concentrates at AMAX Sauget refinery” opublikowanego w miesięczniku Engineering and Mining Journal nr 8 z 1976 strona 65 do 69 polega na tym, że koncentraty cynku ze składowiska kieruje się przenośnikiem do zbiorników, przy czym przed zmagazynowaniem koncentratu odłamki metali usuwa się separatorem magnetycznym. Ze zbiorników magazynowych podajnikiem taśmowym z wagą koncentrat kieruje się do mieszalnika, w którym miesza się koncentrat cynku z wodą ze skrubera myjącego w prażalni tak aby uzyskana pulpa zawierała 80% części stałych.

Wytworzoną zawiesinę w mieszalniku przez przelew kieruje się na sito a następnie z sita grawitacyjnie do drugiego zbiornika-mieszalnika, skąd pompą zawiesinę koncentratu kieruje się do zbiornika retencyjnego, zaopatrzonego w mieszadło. Ze zbiornika retencyjnego zawiesina jest pompowana do zbiornika naporowego usytuowanego na podwyższeniu, skąd jest dozowana do odpowiedniej sekcji dozującej, a jej nadmiar przelewem grawitacyjnie splywa ze zbiornika naporowego do zbiornika retencyjnego. Zawiesinę w sekcji dozującej rozcieńcza się do wymaganej gęstości świeżą wodą lub wodą zwrotną ze skrubów myjących w prażalni. Z kolei zawiesinę koncentratu kieruje się do mieszalnika ługownika. Kwas siarkowy jest dodawany do pierwszego i drugiego zbiornika ługującego, w takiej ilości, aby zawartość kwasu siarkowego w filtracie była minimalna. Do pierwszego mieszalnika kieruje się

w sposób ciągły odczynniki do zbijania piany, na bazie silikonów. Mieszalniki-ługowniki pracują trzy połączone szeregowo a czwarty służy jako zbiornik rezerwowy. W tych mieszalnikach transport zawiesziny z jednego do drugiego, odbywa się przelewem u góry zbiorników, ustawionych kaskadowo. Ze zbiornika rezerwowego odprowadza się pulpę przez dno pompą, która podaje zawiesinę do korytka filtra. Mieszalniki są zamknięte i wentylator wytwarza w nich podciśnienie. Nadmiar zawiesziny z korytka filtra przelewem splywa do zbiornika rezerwowego. Na filtrze, przeważnie bębnowym oddziela się wsad a filtrat kierowany jest do zbiornika klarującego. Osadzone części stałe, które przeszły przez tkaninę są pompowane do zbiornika retencyjnego a przelew ze zbiornika klarującego podaje pompa do obiegu wody zwrotnej.

Przedstawiony sposób usuwania magnezu prowadzi się przy dużym stężeniu fazy stałej, wynoszącym przeważnie 60% części stałych. Sposób ten przy nominalnym obciążeniu ługowników umożliwia usunąć 90% wagowych Mg zawartego w koncentracie cynku.

Niedogodnością znanego sposobu wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych, a zwłaszcza usuwania magnezu z koncentratu poflotacyjnego blendy cynkowej jest przede wszystkim fakt, że postępowanie to dokonuje się z wysuszonego koncentratu i cały koncentrat poddaje się procesowi odmagnezowania. Powoduje to niedogodności w procesie prażenia w piecu fluidyzacyjnym, bowiem powstają znaczne narosty zawierające siarczan cynku i wapnia. Główną przyczyną powstawania narostów w procesie prażenia jest fakt nieusuwania w procesie odmagnezowania siarczamu wapnia (gipsu), który już w procesie filtracji pulpy i w dalszych operacjach działa jako lepiszcze, bowiem w procesie prażenia w zasadzie nie ulega dysocjacji. Ponadto proces filtracji prowadzi się z kwaśną pulpą, co powoduje znaczną korozję urządzeń technologicznych.

Celem wynalazku jest usunięcie wad i niedogodności znanego sposobu wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych przez opracowanie ulepszonoego sposobu wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych, umożliwiającego odmagnezowanie koncentratu poflotacyjnego blendy cynkowej oraz otrzymanie korzystnych własności koncentratu blendy cynkowej dla następnych operacji jej przerobu, zwłaszcza prażenia w piecu fluidyzacyjnym.

Sposób wzbogacania według wynalazku polega na tym, że w ostatnim etapie wzbogacania siarczkowej rudy cynkowo-ołowiowej poflotacyjnej koncentrat blendy cynkowej zawierający do 70% wagowych części stałych w ilości od 700 do 850 części wagowych kieruje się do maszyny flotacyjnej, do której dodaje się w sposób ciągły roztworu kwasu siarkowego, zawierającego od 400—500 g/dm³ H₂SO₄ w ilości do 250 g na kg koncentratu blendy cynkowej i utrzymując pH = 1,0—2,0 miesza się gęstwą do 2,5 godzina. Powstałą pianę w maszynie flotacyjnej niszczy się w korycie strumieniem wody, po czym pulpę

kieruje się do mieszalnika w którym łączy się ją z 150 do 300 częściami wagowymi poflotacyjnego koncentratu blendy cynkowej o $\text{pH} = 9-12,5$. Następnie po zabojeńnieniu pulpy kwasnej całą zawartość mieszalnika kieruje się do filtracji, po czym uzyskany na filtrach placek poddaje się repulpacji wodą, a z kolei utworzoną pulpę zagęszcza się.

Roztwór po filtracji zobojeńnioną pulpy kieruje się do odpadów poflotacyjnych albo do mieszalnika z zagęszczonym koncentratem poflotacyjnym galeny, który z kolei poddaje się filtracji a powstały filtrat kieruje się do zagęszczenia poflotacyjnego koncentratu galeny.

Sposób wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-olowiowych według wynalazku umożliwia usunięcie magnezu w granicach do 95% wagowych, pomimo nie poddawania całej ilości produktu poflotacyjnego procesowi ługowania w kwasie siarkowym. Nieoczekiwanie efekt ten uzyskuje się przy niewielkiej ilości strat cynku nie przekraczających 0,5% wagowych Zn. Ponadto dzięki zmieszaniu koncentratu poflotacyjnego kwaśnego z koncentratem alkalicznym i repulpacji placaka poflotacyjnego koncentratu blendy cynkowej uzyskuje się „głębokie” odmagniezowanie to jest usunięcie resztek magnezu ale także usunięcie znacznej ilości części wapnia w postaci CaSO_4 (gipsu). Dodatkową zaletą tego sposobu jest także fakt, że postępowanie technologiczne prowadzi się już w procesie filtracji z pulpą prawie obojętną, nie powodując tym samym korozji urządzeń technologicznych. Dalszy przerób prążonki z koncentratu blendy cynkowej uzyskanym sposobem według wynalazku na elektrolizie cynku powoduje przede wszystkim znaczne zwiększenie odzysku cynku z elektrolitu.

Przykład. Siarczkową rudę cynkowo-olowiową rozdrabnia się do uziarnienia 50 mm. Rozdrobnioną rudę klasyfikuje się na frakcje o uziarnieniu do 14 mm i od 14 do 50 mm. Klasę ziarnową do 14 mm kieruje się do klasyfikatora zwojowego gdzie następuje oddzielenie frakcji poniżej 0,3 mm. Szlamy z przelewu klasyfikatora kieruje się do zagęszczenia, skąd podawane są z kolei na flotację. Frakcję od 0,3 do 14 mm, kieruje się na osadzarki mechaniczne gdzie następuje oddzielenie koncentratu galeny osadczey, który spływa do klasyfikatora zwojowego w celu odwodnienia. Pozostały po wydzieleniu koncentratu galeny produkt kierowany jest na przesiewacz odwadniający, skąd transportuje się go z kolei do zbiorników młynów kulowych. Przelew klasyfikatora, oraz produkt dolny przesiewacza ociekowego kierowany jest do zagęszczenia a następnie do klasyfikatora młyna kulowego.

Klasę ziarnową rudy od 14 do 50 mm kieruje się do wzbogacania w cieczkach ciężkich gdzie produkt pływający stanowi kamień odpadowy a produkt tonący frakcję wzbogaconą. Produkt wzbogacony poprzez sito ociekowe kierowany jest do dalszego rozdrabniania a dalej poprzez sito kontrolne do zbiorników nad młynami kulowymi. Rudę o uziarnieniu do 24 mm poddaje się młeleniu na mokro. Po zmieleniu rude kieruje się do

klasyfikatora. Przelew klasyfikatora zawierający ziarna poniżej 0,3 mm kieruje się do flotacji a zawrót klasyfikatora ponownie do młyna kulowego.

Zmieloną rudę w postaci mętów o zawartości od 40 do 50% części stałych kieruje się do flotacji galeny, prowadzonej w trzech stadiach: flotacja wstępna, główna i oczyszczająca. Do flotacji stosuje się olej flotacyjny, siarczek sodu i ksantogeniam amyłowy. Po flotacji wstępnej odpady kieruje się na flotację główną galeny. Po odflotowaniu reszty galeny odpady stanowią nadawę do flotacji blendy cynkowej. Produkt pianowy czyli półkoncentrat galeny odbierany jest zarówno z flotacji wstępnej i głównej do wspólnego zbiornika skąd podaje się go do flotacji oczyszczającej. Koncentrat galeny kierowany jest do zagęszczenia a następnie do filtracji. Odpady z maszyn flotacyjnych zawraca się do flotacji wstępnej.

Flotację blendy cynkowej przeprowadza się w czterech stadiach: flotacja wstępna, flotacja główna, flotacja uzupełniająca oraz flotacja oczyszczająca. Odczynniki flotacyjne stanowią: olej flotacyjny, siarczan miedzi, wapno hydratyzowane i ksantogeniam etylowy.

Odpady po flotacji głównej galeny kieruje się do wstępnej flotacji blendy cynkowej. Po wstępnym odflotowaniu półprodukt kieruje się do flotacji oczyszczającej a odpady kierowane są do flotacji głównej blendy, gdzie następuje dalsze flotowanie blendy, odbieranej w postaci półkoncentratu podawanego z kolei do oczyszczania. Odpady z flotacji głównej spływają grawitacyjnie do maszyn flotacji kontrolnej z których otrzymuje się półkoncentrat oraz odpady końcowe flotacji. Półkoncentrat z flotacji kontrolnej kierowany jest do nadawy zasilającej flotację główną. Półkoncentrat z flotacji wstępnej i głównej kierowane są do flotacji oczyszczającej. Odpady z maszyn czyszczących kierowane są do flotacji wstępnej a koncentrat poddaje się zagęszczeniu.

Koncentrat blendy flotacyjnej po zagęszczeniu zawiera 66% wagowych części stałych, a reszta stanowi woda. Sam koncentrat zawiera w procentach wagowych: 52,70% Zn, 1,72% Pb, przy czym w skład Zn wchodzi 0,27% ZnO a w skład Pb 0,59% PbO , oraz 4,60% Fe, 9,20% FeS_2 , 0,50% SiO_2 , 1,20% CaO , 0,94% MgO , 0,14% Al_2O_3 i 31,05% S. Zagęszczony koncentrat w ilości 820 części wagowych kieruje się na maszynę flotacyjną, zawierającą dwa koryta po 18 zestawów wirnikowych. Jednocześnie do pierwszej komory jednego i drugiego koryta maszyny flotacyjnej kieruje się w sposób ciągły roztwór kwasu siarkowego. Kwas siarkowy dozuje się także w sposób ciągły do czwartej komory koryta maszyny flotacyjnej. Roztwór kwasu siarkowego zawiera od 400—500 g H_2SO_4 na dcm^3 . Kieruje się go w ilości 200 g na kg blendy flotacyjnej, aby pH gęsty w maszynie flotacyjnej wynosiło średnio od 1,2—1,6 a po wyjściu z maszyny nie przekraczało powyżej 2,0. Proces ługowania w maszynie flotacyjnej prowadzi się średnio do 2 godzin, przy czym powstałą pianę w maszynie flotacyjnej przelewa się do

koryta, w którym następuje jej zniszczenie silnym strumieniem wody.

Całą pulpę z ostatniej komory maszyny flotacyjnej kieruje się do mieszalnika; w którym łączy się ze 180 częściami wagowymi pulpy koncentratu blendy flotacyjnej nie poddawanej odmagnezowaniu o $\text{pH} = 10-12$. W mieszalniku dokonuje się zubożenia pulpy kwaśnej z odmagnezowania po zetknięciu z pulpą alkaliczną do pH ok. 5. Zubożoną pulpę poddaje się filtracji w filtrach bębnowych. Uzyskany placek na filtrach bębnowych poddaje się repulpacji wodą a następnie utworzoną pulpę kieruje się na zagęszczacz. Roztwór po filtracji pulpy w filarach bębnowych zawierający do 5 g/dcm^3 Zn, do 25 g/dcm^3 MgO oraz do $1,5 \text{ g/dcm}^3$ CaO, kieruje się do rzepia odpadów poflotacyjnych, gdzie następuje ich końcowa neutralizacja a następnie kieruje się wraz z odpadami poflotacyjnymi na staw osadowy. Korzystniej jest jednak skierować filtrat z filtrów bębnowych do mieszalnika z zagęszczonym koncentratem poflotacyjnym galeny. Nastąpi w tym mieszalniku pełna neutralizacja roztworu pofiltracyjnego oraz wytrącenie siarczynu cynku przy $\text{pH} =$ powyżej 6. Pulpę koncentratu galeny z kolei poddaje się filtracji na filtrze bębnowym a powstały filtrat kieruje się do mieszalnika-zagęszczacza koncentratu poflotacyjnego galeny w którym przelew to jest woda zrzutowa kierowana jest do ścieków.

Koncentrat blendowy po zagęszczeniu po operacji filtracji kieruje się do kolejnego zagęszczenia gdzie osiąga się 66% wagowych części stałych. Pulpę tą kieruje się na prażalnię do pieca flu-idyzacyjnego. Przelew z pierwszego zagęszczacza

koncentratu blendowego kieruje się do rzepia odpadów flotacyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wzbogacania siarczkowych rud cynkowo-ołowiowych złożony z operacji rozdrabniania rudy, wzbogacania grawitacyjnego, mielenie rudy, flotacji selektywnej galeny i blendy cynkowej, zagęszczania oraz filtrowania koncentratów i odmagnezowania uzyskanych koncentratów, **znamienny tym**, że poflotacyjny koncentrat blendy cynkowej zawierający do 70% wagowych części stałych w ilości od 700 do 850 części wagowych kieruje się do maszyny flotacyjnej do której dodaje się w sposób ciągły roztworu kwasu siarkowego zawierającego od 400—500 g/dcm^3 H_2SO_4 w ilości do 250 g na kg blendy cynkowej i utrzymując $\text{pH} = 1,0-2,0$ miesza się gęstą do 2,5 godzin a powstałą pianę w maszynie flotacyjnej niszczy się w korycie strumieniem wody, po czym pulpę kieruje się do mieszalnika w którym łączy się ją z 150 do 300 częściami wagowymi poflotacyjnego koncentratu blendy cynkowej o $\text{pH} = 9-12,5$ a następnie po zubożeniu pulpy kwaśnej całą zawartość mieszalnika kieruje się do filtracji, po czym uzyskany na filtrach placek poddaje się repulpacji wodą a z kolei utworzoną pulpę zagęszcza się.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór po filtracji zubożonej pulpy kieruje się do odpadów poflotacyjnych albo do mieszalnika z zagęszczonym koncentratem poflotacyjnym galeny, który poddaje się z kolei filtracji a powstały filtrat kieruje się do zagęszczenia poflotacyjnego koncentratu galeny.