



Przeróbka kopalin siarki

Siarka (łac. *sulfur* – S) – pierwiastek należący do głównej rodziny tlenowców (6b – O, S, Se, Te, Po). Ma cztery izotopy trwale ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S . Siarka w stanie wolnym występuje w wielu postaciach alotropowych np. siarka rombowa – α , siarka jednoskośna – β , siarka bezpostaciowa – γ . Rozpowszechnienie w skorupie ziemskiej wynosi 0,05% wag. Źródłem siarki są złoża siarki rodzimej, kwaśny gaz ziemny (zawartość H_2S), ropa naftowa zasiarczona, gazy przemysłowe. Kopalinami siarki są: siarka rodzima, siarczki żelaza w ograniczonym zakresie anhydryt i gips (tab. 1).

Tabela 1. Siarka – kopaliny

| Nazwa | Wzór chemiczny | Teor. zaw. S [%] | Ukł. kryst. | Twardość | Gęstość |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------|-------------|----------|-----------|
| Siarka rodzima | S | 100 | romb. | 1,5–2,0 | 2,0–2,1 |
| Pirotyn (piryt magnetyczny) | FeS | 36,47 | heks. | 3,5–4,0 | 4,58–4,65 |
| Pirotyn | FeS ₂ | 53,45 | reg. | 6,0–6,5 | 5,0–5,2 |
| Markasyt | FeS ₂ | jak pirit | romb. | 5,0–6,0 | 4,88 |
| Anhydryt | CaSO ₄ | | romb. | 3–3,5 | 2,9–3,0 |
| Gips | CaSO ₄ · 2H ₂ O | | jedn. | 1,5–2,0 | 2,3–2,4 |

Przeróbka mechaniczna

Metody przeróbki urobku siarkowego, stosowane w przemyśle lub znajdujące się w stadium badań i produkcji doświadczalnej, wykorzystują:

- hydrofobowość siarki przy równoczesnej hydrofilności skały pónnej występującej wspólnie z siarką rodzimą,
- niską temperaturę topnienia siarki oraz stosunkowo małą lepkość w temperaturze 133–157°C,
- dużą prężność par siarki przy stosunkowo niskiej temperaturze,
- łatwą rozpuszczalność siarki w wielu rozpuszczalnikach,
- właściwości elektryczne.

W zależności od wykorzystywanych właściwości można podzielić metody przeróbki siarki rodzimej na:

- metody termiczne,
- metody wykorzystujące różnicę w zwilżalności siarki i skały pónnej,
- metody wykorzystujące łatwą rozpuszczalność siarki,
- metody elektrostatyczne.

Do grupy metod termicznych należą technologie polegające na:

- częściowym spalaniu siarki i wytapianiu pozostałej części ciepłem uzyskanym ze spalania, np. są to wytapianie w mielerzach, w piecach jedno- i wielokomorowych, w piecach połączonych z instalacją produkującą kwas siarkowy,
- wytapianiu w temperaturze odpowiadającej naj-

- nizszej lepkości siarki: wytapianie w piecach tunelowych, autoklawach i w wytapiaczach – wytapianiu podziemnym,
- destylacji siarki i skraplaniu jej w kondensatorach,
- destylacji w piecach mufowych, retortowych, obrotowych.

Do grupy **metod wykorzystujących różnicę zwilżalności siarki i skały pónnej** należy technologia oparta na flotacji oddzielającej ziarna siarki od ziaren skały pónnej.

Do grupy **metod wykorzystujących łatwą rozpuszczalność siarki** należy m.in. technologia ekstrakcji siarki dwusiarczkiem węgla.

Metody elektrostatyczne wykorzystują elektryczne właściwości siarki rodzimej, pozwalające oddzielać ją od skały pónnej. Podczas swobodnego spadania ziarna siarki w polu elektrycznym odchylają swój tor w kierunku płaszczyzny polaryzacji. Proces wymaga wąskiej klasyfikacji ziaren nadawy. Ziarna zbyt drobne nie nadają się do wzbogacania tą metodą. Istnieją różne konstrukcje wzbogacalników elektrostatycznych, a ich wydajność jest niewielka.

W wielkim przemyśle siarkowym znalazły zastosowanie następujące metody: flotacyjno-autoklawowa, flotacyjno-filtracyjna i podziemnego wytapiania. Z tych, które obecnie są w stadium badań lub na etapie produkcji doświadczalnej, wymienić można metodę destylacji w przepłonowo ogrzewanym bębnie obrotowym. W przypadku, gdy siarka impregnuje w złożu skałę węglanową, technologia ta umożliwia kompleksowe wykorzystanie urobku i daje w efekcie

końcowym czystą siarkę oraz surowiec do produkcji cementu.

Podstawową metodą przeróbki urobku siarkonośnego jest **wzbogacanie flotacyjne**. Siarka występuje w nadawie w postaci wprysnięć i zrostów z minerałami płonnymi. W przypadku bardzo drobnych wprysnięć nadawa musi być odpowiednio rozdrobniona. Zrosty składające się z drobnokrystalicznej siarki rodzimej oraz skały płonnej, są trudne do wzbogacenia, gdyż właściwości flotacyjne poszczególnych ziaren nadawy zależą od powierzchniowych właściwości zrostów. Trafiać one mogą do koncentratu, jak i do odpadów. Wówczas selektywność flotacji zmniejsza się, trudno uzyskać wysoko jakościowe koncentraty i dobre wskaźniki uzysku. Daleko posunięte (w celu uwolnienia siarki rodzimej) rozdrabnianie powoduje powstawanie znacznych ilości mułów, utrudniających jej flotację, gdyż tworzą się pokrycia mułowe, a więc zmniejsza się hydrofobowość powierzchni siarki. Niekorzystnym dla flotacji zjawiskiem jest też agregacja ziaren wapienia (kalcytu) i siarki, występującej tam jako spoiwo. W takich przypadkach siarka trafia do odpadów. Warunki flotacji są korzystniejsze, gdy poddawane są jej większe ziarna siarki i gdy mała jest ilość bardzo drobnych ziaren ($<60 \mu\text{m}$) wapienia. Niekorzystnie na flotację wpływają występujące często w skałach siarkonośnych bituminy, flotujące razem z siarką. Tak więc, mimo dobrych właściwości flotacyjnych siarki, jej wzbogacanie flotacyjne jest trudne.

Powierzchnia ziaren siarki rodzimej charakteryzuje się naturalną flotowalnością, można ją nawet flotować bez dodatku odczynników. W praktyce jednak zawsze stosuje się odczynniki, głównie w celu poprawy selektywności procesu. Siarka wykazuje dużą tendencję do przyczepiania się do cieczy węglowodorowych. Flotację prowadzi się za pomocą zbieraczy apolarnych, takich jak: nafta (zużycie 0,8–1,0 kg/t) i produkty naftopochodne, olej transformatorowy (0,6–1,2 kg/t), aeroflot, mieszanina eterów poliglikolowych i wyższych alkoholi. Zbieraczami, a równocześnie odczynnikami pianotwórczymi, są: alifal, alkohole ciężkie, metyloizobutylokarbinol, krezol, terpentyna. Odczynniki zbierające podawane są często w postaci emulsji przez co zmniejsza się ich zużycie i poprawia rezultaty flotacji, zwłaszcza jej selektywność. Flotację można prowadzić samymi odczynnikami pianotwórczymi, którymi są: olej sosnowy (0,1–0,4 kg/t), T-66 (od 0,02 do 0,225 kg/t), synpinol (0,1–0,25 kg/t), rimi, syntetyczne alkohole wyższe. Przedawkowanie odczynników pianotwórczych jest niekorzystne, gdyż powoduje przechodzenie, na błonkach hydratacyjnych pęcherzyków powietrza, do koncentratu najdrobniejszych ziaren skały płonnej. Depresję skały płonnej (minerały ilaste, kalcyt, bituminy) prowadzi się za pomocą,

polifosforanów – trójfosforanu sodu (0,02 kg/t) i pirofosforanu sodu i sody ze szkłem wodnym (0,2–1,0 kg/t). Wpływ nieorganicznych elektrolitów ma złożony charakter. Dodaje się je w celu peptyzacji glin i hydrofilizacji skały płonnej. Obecność ich, np. NaCl, KCl, NaSO₄, CaCl₂, itd., powoduje wzrost zdolności flotacyjnych siarki, a często także flotacyjne uaktywnienie się powierzchni wapienia.

Siarka flotuje w szerokim zakresie pH. Charakter środowiska nie odgrywa większej roli. Jednak przy obecności wapieni korzystne jest doprowadzenie mętów do pH = 8–9,5, gdyż w takim środowisku wapienie ulegają flotacji w najmniejszym stopniu. Kwarcowe czy opalowe kopaliny siarki obniżają pH roztworu do około 2. W celu obniżenia kwasowości mętów (korozja urządzeń) dodaje się wapienia.

Niekiedy flotację prowadzi się w podwyższonej temperaturze, podając do młynów wodę podgrzaną do temperatury 82°C. Zmniejsza się w ten sposób zużycie odczynników.

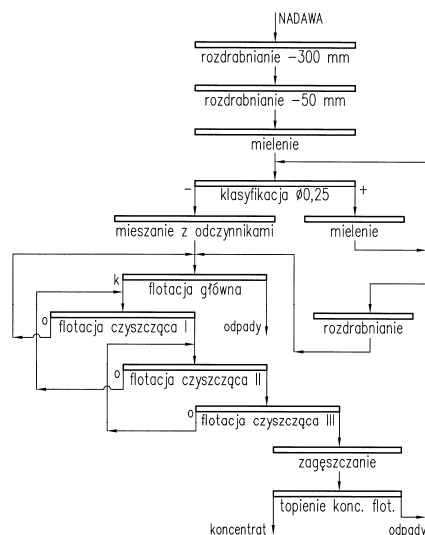
W warunkach przemysłowych wykorzystuje się następujące typy kopaliny siarki rodzimej:

- piaskowcowe, w których siarka jest spoiwem ziaren kwarcowych,
- margliste, w których drobnoziarniste wprysnięcia siarki a czasami gips i kalcyt znajdują się w marglach,
- gipsowe, w których drobnoziarnista siarka impregnuje gipsy, zawierające margiel i kalcyt,
- wapienne, składające się z osiarkowanych wapieni z małymi domieszkami gipsu i kwarcu,
- kalcytowe, składające się z glin, margli, siarki, krystalicznego kalcytu i wapienia oraz czasami z dużymi ilościami bituminów.

W kopalinach tych siarka występuje w postaci zróżnicowanych co do wielkości ziaren – od drobnokrystalicznych, o ziarnie wielkości setnych części milimetra, do grubokrystalicznych 0,1–1,5 mm. Zawartość siarki w urobku waha się od 8 do 40%.

Urobek skały siarkonośnej poddaje się rozdrobnieniu, mającemu na celu uwolnienie i rozluźnienie ziaren siarki i skały płonnej. Ze względu na lepkość i wilgotność nadawy, a także rodzaj domieszek układy rozdrabniania są różnie rozwiązywane. Stosuje się jedno-, dwu-, a nawet cztero-rostadialne rozdrabnianie w układach otwartych (rys. 1) bez przesiewania i klasyfikacji mokrej lub w układach zamkniętych (rys. 2).

Nadawę o ziarnistości do 1000, a nawet 1200 mm kruszy się do 250–300 mm w kruszarkach szczękowych. W II stadium rozdrabnia się ją poniżej 30–50 mm w kruszarkach stożkowych (kopaliny nielepiące się) lub w kruszarkach młotkowych (przy skłonnościach do nalepiania się). III stadium rozdrabnianie ($<5 \text{ mm}$) odbywa się w młynach prę-

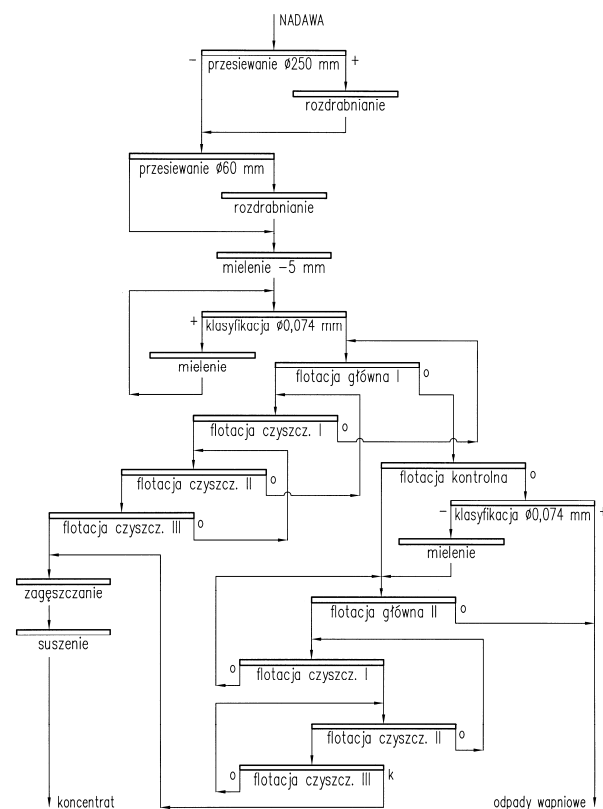


Rys. 1. Schemat wzbogacania urobku skały siarkonośnej metodą flotacji przy stosowaniu kruszenia w układzie otwartym

towych w układzie otwartym, a w IV stadium rozdrabniania – w młynach kulowych, współpracujących z klasyfikatorami zwojowymi lub hydrocyklonowymi. Znane są rozwiązania jednostadialnego kruszenia w kruszarkach szczękowo-wałkowych, a następnie dwustadialnego mielenia. Czasami mieli się nadawę w młynach bezkulowych lub stosuje się samomielenie w młynach typu kaskad. Podczas mielenia dodawane bywają odczynniki peptyzujące gliny i depresujące skałę płonną. Stosuje się to wówczas, gdy odczynniki zbierające podawane są na początku flotacji.

Wielkość największych ziaren nadawy podawanej do flotacji waha się od 0,3 do 0,25 mm dla siarki grubowpryśniętej i do 0,074–0,048 mm dla drobnowpryśniętej. Rozdrabnianiu podlegają także produkty pośrednie, a w niektórych przypadkach kek zawracany z rafinacji do procesów przeróbki mechanicznej.

Przykładowy schemat wzbogacania grubowpryśniętej siarki pokazano na rys. 1. Nadawa rozdrabniana jest w cyklu otwartym. Wylew młynów prętowych poddawany jest klasyfikacji przy ziarnie podziałowym 0,25 mm. Ziarna grubsze rozdrabniane są w młynie kulowym, a drobniejsze kierowane do mieszalnika, gdzie dodawane są odczynniki flotacyjne (nafta 0,3 kg/t, szkło wodne 2,5 kg/t). Do flotacji głównej podaje się olej sosnowy (0,1 kg/t). Flotacja główna prowadzona jest przy zawartości 20% części stałych. Koncentrat poddawany jest trójrotnemu czyszczeniu z dodatkiem nafty. Koncentrat z trzeciej flotacji czyszczącej zawiera 70–75% S i po zagęszczeniu kierowany jest do topienia w autoklawach, w których otrzymuje się produkt o zawartości 98–99,5% S. Odpady flotacyjne zawierają 3 do 5% siarki – kek z autoklawów o za-

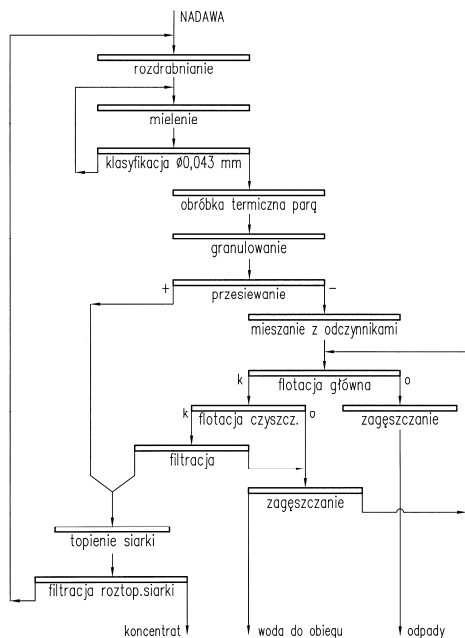


Rys. 2. Schemat wzbogacania urobku skały siarkonośnej metodą flotacji przy stosowaniu kruszenia w układzie zamkniętym

wartości 30–40% S po rozdrobnieniu zawracany jest do flotacji głównej. Uzysk siarki wynosi 90–95%.

Przykładowy schemat wzbogacania drobnowpryśniętych kopalin siarko-nośnych pokazano na rys. 2. Nadawa rozdrabniana jest w cyklach zamkniętych. Do flotacji podaje się produkt o uziarnieniu 50% ziaren poniżej 0,074 mm. Odczynnikami są: nafta (0,1 kg), T-66 (0,25–0,3 g/t), oraz szkło wodne 0,5 kg/t. Koncentraty flotacji głównej poddawane są trzykrotnej flotacji czyszczącej. Ze względu na drobnowpryśniętą siarkę produkt nieflotujący w flotacji głównej kierowany jest do flotacji kontrolnej, a następnie – po klasyfikacji i domieleniu – kierowany do II flotacji głównej. Koncentrat tej flotacji jest również trzykrotnie czyszczony. Z urobku o zawartości 22–23,5% S otrzymuje się koncentrat o zawartości 65–70% siarki przy uzysku powyżej 90%. Koncentrat po zagęszczeniu kierowany jest do rafinacji. Odwodnione odpady wapienne wykorzystuje się w rolnictwie.

Kopaliny bardzo drobnowpryśnięte wzbogaca się też metodą kombinowaną (rys. 3). Nadawa rozdrabniana jest poniżej 0,043 mm, a następnie poddawana jest obróbce termicznej parą o temperaturze 120–135°C. Siarka topi się, a po dodaniu wody i ochłodzeniu granulkuje. Granulki wydziela się na przesiewaczu wibracyjnym. Drobne granulki wraz z pozostałym materiałem kieruje się do flotacji. Przed flotacją

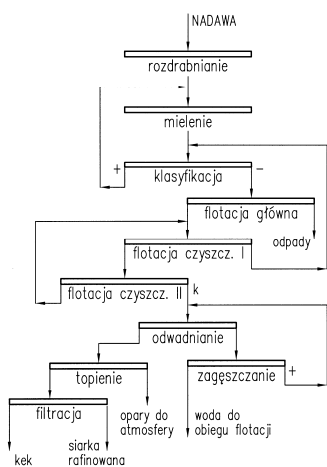


Rys. 3. Schemat wzbogacania bardzo drobnowpryśniętych kopalni siarkonośnych metodą kombinowaną

główną nadawę mieszaną jest z odczynnikami. Koncentrat poddawany jest flotacji czyszczącej.

Produkt czyszczenia o zawartości 90% S łączony jest po odwodnieniu z gruboziarnistymi granulami siarki i razem produkty te kierowane są do wytapiania siarki. Końcowy produkt zawiera 99,5% S przy uzysku około 90%. Kek z filtracji roztopionej siarki, zawierający 40–50% S, zawracany jest do rozdrabniania razem z surową kopalinią. Odpady końcowe zawierają 2 do 3% siarki. Proces ten jest drogi, gdyż cały urobek poddawany jest obróbce termicznej.

Kopaliny siarki rodzimej wzbogacane są metodą flotacji również według schematu pokazanego na rys. 4. Nadawa rozdrabniana jest do ziarnistości poniżej 40 mm w kruszarkach szczękowych, a następnie



Rys. 4. Schemat wzbogacania siarki rodzimej ze złóż polskich metodą flotacji

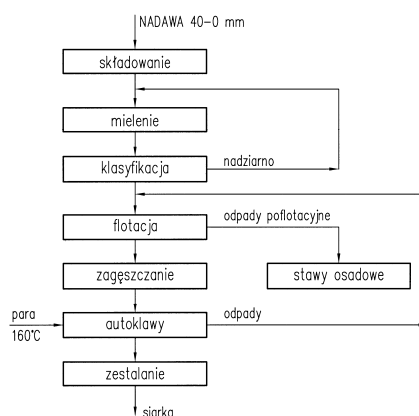
mielona w młynach prętowych do uziarnienia poniżej 0,3 mm. Młyny pracują z klasyfikatorami zwojowymi i hydrocyklonowymi. Produkt zmielony poddawany jest flotacji wstępnej oraz flotacjom czyszczącym. Odczynnikami flotacyjnymi są olej napędowy i flo-tanol. Koncentrat flotacyjny zawiera około 80% siarki i jest poddawany, po stopieniu, filtracji ciśnieniowej; Końcowy produkt zawiera 99,98% S.

Wyniki wzbogacania flotacyjnego kopalni siarki rodzimej różnią się znacznie między sobą. Wynika to z właściwości wzbogaczanych kopalni. Koncentraty zawierają 65–75% S, 70–80% S, a niekiedy nawet i 90%. Uzyski też są różne: 90% S, 80% S, a w niektórych przypadkach tylko 50%.

Flotacja zanieczyszczeń stosowana jest do oczyszczania flotacyjnych koncentratów siarkowych. Polega na ich stopieniu w temperaturze 120–125°C, a następnie mieszanii z roztworem chlorku magnezu w rozdzielniku. Chlorek magnezu dysperguje wówczas na krople zwilżające i wychwytyjące hydrofilne cząstki skały płonnej. Agregaty takie, jeżeli jest wystarczająca ilość wody, wypływają (flotują) na powierzchnię siarki. Granulki o większej gęstości wydziela się w wirówkach.

Przemysłowe metody kombinowane polegają na połączeniu metod obróbki termicznej i flotacji zanieczyszczeń z klasyczną flotacją siarki.

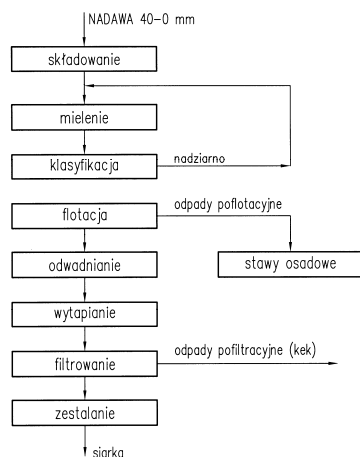
Metoda flotacyjno-autoklawowa (rys. 5). Urobek zostaje pokruszony i zmielony do wielkości ziarna średniego 0,13 mm, a następnie z odpowiednią ilością wody w postaci pulpy, kierowany jest do flotacji. Koncentrat o około 80% S, odprowadzany z maszyn flotacyjnych po zagęszczeniu, doprowadzany jest do autoklawów. Odpady poflotacyjne odprowadzane są na stawy osadowe. Autoklawy, po napełnieniu ich koncentratem i dodaniem odpowiednich reagentów (pirofosforan sodu, soda kalcynowana, nafta), zostają zamknięte i wprowadzana jest do nich para wodna pod ciśnieniem 4,90–5,88 MPa. Wytopiona siarka zbiera się w dolnej części auto-



Rys. 5. Schemat metody flotacyjno-autoklawowej

klawu, skąd odpowiednim zaworem, po wyrównaniu ciśnienia, kierowana jest do zbiornika pomiarowego. Zebrane ponad siarką odpady, po ich odprowadzeniu z autoklawu i schłodzeniu, doprowadzane są powtórnie do maszyn flotacyjnych. Uzyskany tą metodą produkt zawiera około 98% S; czystość produktu zależy od przebiegu wytopu.

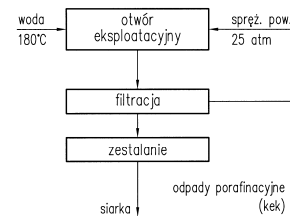
Metoda flotacyjno-filtracyjna (rys. 6). Urobek siarkonośny pokruszony i zmielony do wielkości ziarna średniego 0,13 mm, kierowany jest w formie pulpy wodnej do maszyn flotacyjnych, które dostarczają koncentrat siarkowy zawierający około 80% S, kierowany następnie do wirówek odwadniających. Odpady poflotacyjne odprowadzane są na stawy osadowe. Odwodniony koncentrat z wirówek kierowany jest do wytapiaczy, w których w temperaturze około 150°C wytapiana jest siarka. Roztopiona siarka, zawierająca ziarna skały płonnej w ilości około 20%, pompowana jest do filtrów typu Kelly, w których przy ciśnieniu około 4,90 MPa poddawana jest filtracji. Przefiltrowana siarka (99,98% S) kierowana jest do zbiornika pomiarowego. Pozostały na siatkach filtracyjnych tzw. kek, zawierający około 40% siarki, traktowany jest jako półprodukt i kierowany do dalszej przeróbki.



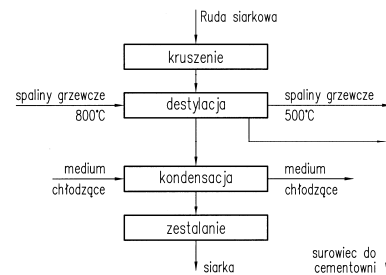
Rys. 6. Schemat metody flotacyjno-filtracyjnej

Metoda podziemnego wytapiania (rys. 7). Proces przeróbki skały siarkonośnej rozpoczyna się w złożu. Metoda polega na doprowadzeniu do złoża ciepła, wytopieniu siarki, a następnie wypompowaniu jej na powierzchnię. Ciepło doprowadzane jest do złoża za pośrednictwem wody przegrzanej o temperaturze około 180°C, wtłaczanej przez odpowiednio uzbrojony otwór wiertniczy. Tym samym otworem, za pomocą sprężonego powietrza, roztopiona siarka wypompowywana jest na powierzchnię.

Metoda destylacji w przeponowo ogrzewanym bębnie obrotowym (rys. 8). Urobek siarkonośny pokruszony do ziaren 20–0 mm i osuszony, doprowa-



Rys. 7. Schemat metody podziemnego wytapiania



Rys. 8. Schemat metody termiczno-destylacyjnej

dzany jest do urządzenia destylacyjnego w kształcie bębna, w którym znajdują się wiązki rur połączonych z obu stron komorami. Przez rury przeprowadzane są gazy spalinowe, o temperaturze około 900°C, powodujące destylację siarki z urobku znajdującego się wewnątrz bębna. Pary siarki po odpyleniu przechodzą do kondensatora, gdzie zostają skroplone. Siarka płynna kierowana jest do zbiornika pomiarowego. Ziarna skały płonnej wskutek nachylenia bębna przemieszczają się i odprowadzane są za pośrednictwem odpowiedniej śluzy na zewnątrz. W przypadku, gdy siarka rodzima związana jest ze skałą węglanową, odsiarczona skała płonna wykorzystana może być jako surowiec do produkcji cementu. Stosowanie tej metody pozwala na kompleksowe wykorzystanie urobku. Bilans materiałowy, masowy i procentowy opisanych metod podaje tabela 2, a tabela 3 przedstawia wskaźniki zapotrzebowania na media.

Otrzymywanie handlowych produktów siarki

Przedstawione metody przeróbki urobku siarki rodzimej doprowadzają do otrzymania siarki technicznej, którą kieruje się do zbiornika pomiarowego. W zależności od potrzeb rynku finalnym produktem przeróbki jest: siarka płynna, kawałkowa, granulowana, płatkowana lub siarka mielona. Otrzymanie takich produktów wymaga przeprowadzenia dodatkowych działań.

Siarka płynna jest surowcem do dalszej produkcji np. kwasu siarkowego najekonomiczniejszym dla odbiorcy. Unika się bowiem ponownego jej topienia. Dostawa siarki w postaci płynnej wymaga posiadania:

- zbiorników u dostawcy siarki, umożliwiających szybki jej załadunek,

Tabela 2. Bilans materiałowy

| Parametr | Metoda | | | |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Flotacyjno-autoklawowa | Flotacyjno-filtracyjna | Podziemnego wytopiania | Termiczno-destylacyjna |
| Ilość urobku, t | 1000 | 1000 | – | 1000 |
| Zawartość siarki w urobku (złożu), % | 27 | 27 | 27 | 27 |
| Ilość siarki w urobku, t | 270 | 270 | 270 | 270 |
| Uzysk wydobywania, % | 96 | 96 | 55 | 96 |
| Uzysk flotacji, % | 80 | 89 | – | – |
| Ilość odpadów poflotacyjnych, t | 802 | 729 | – | – |
| Zawartość siarki w odpadach poflotacyjnych, % | 7,6 | 3,8 | – | – |
| Ilość siarki w odpadach poflotacyjnych, t | 64 | 28 | – | – |
| Uzysk filtracji lub autoklawów, % | 18 | 88 | 91 | – |
| Ilość odpadów pofiltracyjnych (keku), t | – | 69 | 22 | – |
| Zawartość siarki w keku, % | – | 42 | 60 | – |
| Ilość siarki w keku, t | – | 29 | 13 | – |
| Uzysk destylacji, % | – | – | – | 95 |
| Ilość odpadów podestylacyjnych, t | – | – | – | 754 |
| Zawartość% | – | – | – | 0,6 |
| Ilość siarki w odpadach podestylacyjnych, t | – | – | – | 4,5 |
| Ilość czystej siarki, t | 198 | 202 | 135 | 246 |
| Ogólny uzysk siarki czystej, % | 73 | 75 | 50 | 91 |

Tabela 3. Wskaźniki zapotrzebowania na media

| Medium | Metoda | |
|---|------------------------|------------------------|
| | Flotacyjno-filtracyjna | Podziemnego wytopiania |
| Para technologiczna, t/t S | 0,750 | – |
| Woda przemysłowa, m ³ /t S | 26,000 | 10÷15 |
| Energia elektryczna, kWh/t S | 0,025 | 70÷105 |
| Węgiel, t/t S | – | 0,46÷0,69 |
| Sprężone powietrze, m ³ /t S | – | 50 |

- specjalnego taboru samochodowego lub kolejowego złożonego z cystern mających izolację termiczną i zaopatrzonych w urządzenia grzewcze, uruchamiane u dostawcy w okresie załadunku i u odbiorcy przed wyładunkiem,
- odpowiedniej wielkości zbiorników u odbiorcy, zezwalających na szybki wyładunek.

W przypadku transportu wodnego, konieczne jest posiadanie baz magazynowych (zbiorników) w porcie załadunkowym i wyładunkowym, np. znajdują się one w porcie gdańskim. Transport prowadzony jest tankowcami dostosowanymi do przewozu siarki płynnej.

Siarka kawałkowa (kruszona). Najprostszym sposobem zestalania siarki jest wylewanie jej cienkimi warstwami do ograniczonych przestrzeni i tworzenie przyzmy siarkowych, które urabia się koparkami.

Urobiona siarka po skruszeniu do odpowiedniej wielkości ziaren załadowywana jest do wagonów lub samochodów. Zestalenie siarki może odbywać się również na stalowych taśmach przesuwnych, z których otrzymuje się produkt w postaci kostek lub łamanych bloków.

Siarkę granulowaną otrzymuje się najczęściej w wieżach granulacyjnych, w których u szczytu zainstalowane jest urządzenie rozpryskujące siarkę płynną w formie kropelek 1–2 mm. Kropelki te w przeciwprądzie chłodnego powietrza zestalają się w locie i spadają na dno wieży jako granulki. Z dna wieży transporter taśmowy odprowadza produkt do zbiorników magazynowo-załadunkowych.

Siarka płatkowana produkowana jest na bębnach zestalających, które zanurzone w płynnej siarce obracając się, zabierają na zewnętrznej powierzchni jej ciekłą warstwę. Bębny te chłodzone są od

wewnątrz wodą tak, aby warstewka siarki zestaliła się przed dojściem do noża, który ją zeszkrobuje. Zeszkrobana, zestalona siarka w formie płatków o grubości około 0,5 mm i wymiarach około 5×5 mm, odprowadzana jest do zbiorników magazynowo-załadowniczych.

Siarka mielona. Postacią wyjściową do jej produkcji jest siarka płatkowana po okresie leżakowania (dojrzwiania). Jest kierowana do zamkniętego układu mieląco-klasyfikującego, z którego odprowadzany jest, poprzez śluzę, produkt o ustalonej z odbiorcą wielkości ziaren. Układ pracuje w atmosferze gazu obojętnego, zazwyczaj CO₂.

Przeróbka rud zawierających siarczki żelaza

Siarczki żelaza jako surowiec do produkcji kwasu siarkowego straciły na znaczeniu od czasu kiedy rozpoczęto odzysk siarki w procesie oczyszczania ropy naftowej i gazu ziemnego.

Rudy zawierające siarczki żelaza wzbogaca się metodami flotacyjnymi. Spowodowane jest to głównie faktem, że minerały składników użytecznych są z reguły drobno- lub bardzo drobnopryśnięte, a siarczki żelaza łatwo ulegają flotacji. Ze wzrostem utlenienia ich właściwości flotacyjne szybko ulegają obniżeniu. W przypadku rud polimetalicznych wydzielane są one na końcu procesu. Z tego powodu ich powierzchnia poddawana bywa działaniu wielu odczynników w kolejnych cyklach przeróbki, zwłaszcza działaniu odczynników depresujących. Po depresji flotowane są trudno, wymagają dodatku aktywatorów, często przez długi okres kontaktu, ich powierzchnie trzeba oczyszczać kwasami lub flotować w środowisku kwaśnym. Zabiegi te podrażniają proces. Z tych też powodów obecnie coraz rzadziej wydziela się koncentraty siarczków żelaza, jeżeli nie zawierają cennych pierwiastków rozproszonych są traktowane jako odpad.

Piryt flotowany jest za pomocą takich zbieraczy, jak ksantogeniany, aerofloty, kwasy tłuszczowe w środowisku kwaśnym. Odczynnikami pianotwórczymi są: olej sosnowy, aerofloty, dowfroth 250, odczynniki OPSB i OPSM; depresorami NaCN, CaO, Na₂S, Na₂Cr₂O₇, KMnO₄, K₂CrO₄, Na₂HAs₃, eterki celulozy, p-amidofenol, fenolosulfokwasy, żelatyna, taniny; aktywatorami Na₂S, Na₂CO₃, H₂SO₄, Na₂SiF₄.

Markasyt flotowany jest takimi samymi zbieraczami jak piryt, odczynnikami pianotwórcze są podobne; depresorami są: NaCN, CaO, Na₂S, Na₂Cr₂O₇, KMnO₄, K₂CrO₄, Na₂HAsO₃, SO₂, Na₂SO₃; aktywatorami są: Na₂S, Na₂CO₃, H₂SO₄. Przy aktywacji pirytu i markasytu stosowany bywa także siarczan miedzi.

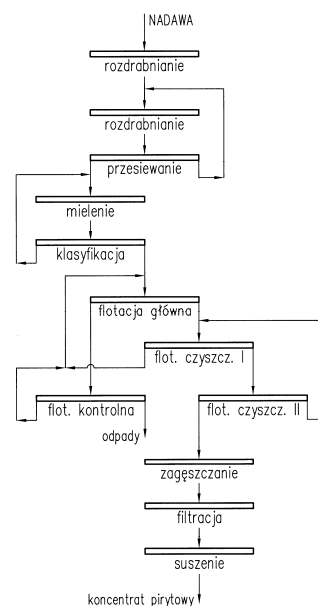
Pirotyn flotowany jest ksantogenianami w środowisku kwaśnym. Innymi zbieraczami są alkilotrójtiowęglany i zmydlone tłuszcze rybne; odczynniki

pianotwórcze to OPBS i OPSM; aktywatorem jest CuSO₄, a depresorami są krochmal, soda kalcynowana, wapno. Duże znaczenie przy flotacji siarczków żelaza ma pH środowiska. Piryt dobrze jest flotowany w środowisku kwaśnym i neutralnym, źle w zasadowym, przy wysokich wartościach pH; pirotyn dobrze jest flotowany do pH = 4,5. Z siarczków żelaza najłatwiej ulega flotacji markasyt, następnie piryt, a w końcu pirotyn.

Koncentraty siarczków żelaza wydziela się wówczas gdy zawierają cenne metale towarzyszące np. złoto.

Wzbogacanie rud pirytu

W zależności od zawartości pirytu rudy są kierowane bądź bezpośrednio do fabryk kwasu siarkowego, bądź do wzbogacania. Pierwszy przypadek zachodzi, gdy zawartość siarki w urobku przekracza 40%, drugi, gdy jest niższa. Rudy pirytu wzbogaca się metodą flotacyjną, stosując podane odczynniki, jeżeli zachodzi konieczność, depresuje się skałę płoną. Z rudy zawierającej około 20% S otrzymuje się koncentraty o zawartości 40% i więcej siarki. Schemat wzbogacania rud pirytu przedstawiono na rys. 9.



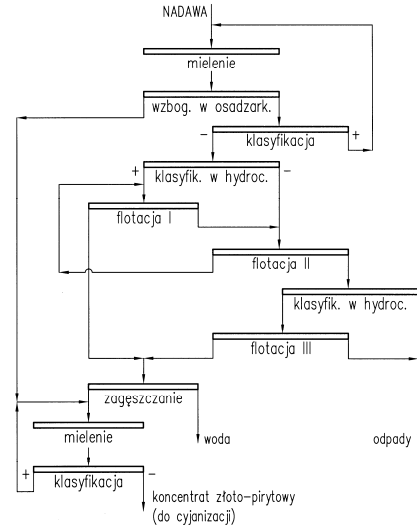
Rys. 9. Schemat wzbogacania rud pirytu

Wzbogacanie pirytów złotonośnych

Rudy te wzbogacane są ze względu na złoto, choć łatwo można z nich otrzymać wysokojakościowe koncentraty pirytu. W tego typu rudach znaczna część drobnopryśniętego złota związana jest z pirytem tak, że nie można rozdzielić ich ziaren wskutek rozdrabniania. Rudy pirytów złotonośnych wzbogaca się metodami flotacyjnymi, przy czym w rudach, w których złoto występuje w postaci uwolnionych ziaren, stosuje się wstępne grawitacyjne wzbogacanie

złota. Flotację siarczkową prowadzi się za pomocą ksantogenianów, dwutiofosforanów, merkaptanów lub soli kwasów tłuszczowych. We flotacjach kontrolnych stosuje się aktywatory: siarczan miedzi i siarczki sodu. Koncentraty poddaje się cyjanizacji bezpośrednio przed lub po prażeniu. Przykładowy schemat wzbogacania pirytów złotoносnych pokazano na rys. 10.

Rudę po zmieleniu często kieruje się bezpośrednio do cyjanizacji (np. cyjankiem potasu). Odpady tego procesu poddaje się uprzedniemu mieszanemu z równoczesnym przepuszczaniem siarkowodoru przez pulpę, a następnie dodaje się siarczanu miedzi i miesza przez dalsze 30–45 minut. Tak przygotowany produkt flotuje się ksantogenianami, kwasem krezylowym i olejem sosnowym. Produkt flotowany jest koncentratem końcowym, kierowanym do prażenia, a następnie cyjanizacji. Produkt komorowy poddawany jest dwukrotnej flotacji czyszczącej. Koncentrat pierwszej flotacji łączony jest z koncentratem flotacji głównej, koncentrat drugiej flotacji, zawracany jest do mieszalników przed flotacją główną.



Rys. 10. Schemat wzbogacania rud pirytów złotoносnych