

Vergleichende Versuche zur Schwimmaufbereitung eines Graphits.

Von Dr.-Ing. W. GROSS, Breslau, Dipl.-Bergingenieur,

Dozent an der Technischen Hochschule.

(Eingeg. 3./9. 1922.)

Am Ende meines Aufsatzes über das „Ausschäumen sulfidischer Erze im Laboratorium“¹⁾ hatte ich die Absicht ausgesprochen, den Gang einer systematischen Untersuchung über die Schwimmaufbereitung eines Minerals zu veröffentlichen.

Im folgenden handelt es sich um die Flotation von Graphit, der gewählt wurde, weil an ihm mit Sicherheit das gezeigt werden konnte, was Zweck der vergleichenden Versuche sein sollte. Graphit ist auch für Deutschland das klassische Flotationsmaterial.

Die in Frage kommende Graphitlagerstätte befindet sich bei dem Dorfe Sacrau, Kreis Münsterberg in Schlesien, und wurde bis zum Jahre 1919 im Tagebau ausgenutzt. Die Gerechtsame trägt den Namen Graphitbergwerk „Glückauf“. Das Vorkommen ist von Traube in seinem Buche: „Die Minerale Schlesiens“ beschrieben. Demnach soll es sich um Lettenschichten handeln, die über Gneis lagern und den Graphit in 2–4 m mächtigen Flözen enthalten. Der Graphit sei teils erdig, teils feinkörnig und blättrig. Bei einer persönlichen Befahrung der Anlage hatten wir den Eindruck, daß es sich im Gegensatz zu Traubes Ausführungen um eine pneumatolytisch metamorphe Umwandlung des Gneises handelt durch in der Nähe befindliche Granitintrusive, mit einer Kaolinisierung der Feldspate bei gleichzeitiger Einwanderung des Kohlenstoffs. Unsere Untersuchungen waren allerdings so kurz und so primitiver Natur, daß hiermit nur eine Ansicht ausgesprochen werden soll, ohne daß ich mich auf diese Theorie festlegen möchte. Die mikroskopische Untersuchung des Graphits ergab indessen mit Sicherheit, daß es sich keinesfalls um erdigen, amorphen Graphit, sondern um Blättchen handelt, welche durchschnittlich eine Größe von 0,04 mm aufweisen. Über die Lagerstätte selbst wäre noch zu bemerken, daß nach Angaben des Besitzers durch Bohrung etwa 50 000 t Rohgraphit nachgewiesen sind, dieser enthält etwa 30% Kohlenstoff. Das Material liegt in nahezu völlig aufgeschlossener Form vor und zerfällt beim Aufrühren in Wasser, abgesehen von einer geringen Menge kleiner, unzersetzter Stückchen nahezu vollständig in einen gleichmäßigen Schlamm. Hiervon hat man bei der früheren Gewinnung Gebrauch gemacht, und man hat das Rohmaterial durch ein einfaches Schlämverfahren auf 45–50% Kohlenstoff angereichert. Das Produkt ging dann an Gießereien, in der Hauptsache aber nach Angaben des Besitzers als Schmiermittel an die Berliner Straßenbahn.

Die Aufgabe war nun, zu untersuchen, wie weit sich der Sacrauer Graphit durch irgendeines der Schaumswimmverfahren anreichern läßt. Ehe ich indessen auf diese Untersuchungen eingehe, muß eine Vorfrage erledigt werden, nämlich die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Graphit, der für dessen Bewertung nahezu allein ausschlaggebend ist. Da zeigt es sich nun, daß zwar in der Literatur, insbesondere in E. Donath, „Der Graphit“ und A. Haenig, „Der Graphit“, eine ganze Reihe von Kohlenstoffbestimmungen aufgeführt sind, andererseits aber für die Zwecke eines Aufbereitungslaboratoriums nur wenige Anwendung finden können. Wir müssen bestimmte Voraussetzungen machen, um eine Analysenmethode als Betriebsprobe für das Aufbereitungslaboratorium annehmen zu können. Eine der ersten Forderungen, die vielfach zum Schaden des Betriebes in den Aufbereitungslaboratorien nicht erfüllt ist, ist die Schnelligkeit der Methode, damit die Ergebnisse sobald als möglich dem Betriebe nutzbar gemacht werden können. Es soll ferner die Untersuchung möglichst billig sein und von angelernten Kräften ausgeführt werden können. Über die Genauigkeit der gewählten analytischen Methode wäre zu sagen, daß sie sich in solchen Grenzen halten soll, die den Möglichkeiten und Erfordernissen des Betriebes entsprechen. Im vorliegenden Falle erscheint mir eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ als ausreichend für die Überwachung des Betriebes. Welche Anforderungen an Verkaufsanalysen zu stellen sind, steht hier zunächst nicht zur Diskussion.

Wir haben nun eine ganze Reihe von Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs untersucht. Zunächst die Bestimmung nach Wittstein, sie erstrebt durch Schmelzen mit Alkalien und Lösen mit konzentrierter Salzsäure den Graphit von allen Beimengungen zu befreien, den erhaltenen Kohlenstoff dann als solchen auszuwiegen. Da das Verfahren weder einfach noch genau genug erschien, Unsicherheiten bis zu 6% stellten sich ein, wurde es verworfen. Den Vorteil technischer Einfachheit und Schnelligkeit hat die sogenannte Berthiersche dozimatische Brennstoffprobe, die bekannt sein dürfte. Aber auch für diese Probe konnten wir uns nicht entscheiden, fällt doch der Verbrauch an reiner Bleiglätte und an Tutten bei der

großen Anzahl der im Betriebe vorzunehmenden Untersuchungen bei den heutigen Materialpreisen recht ins Gewicht. Ähnlich verhält es sich mit der Kohlenstoffbestimmung nach Gintl, die gute Ergebnisse liefert, aber durch den Verbrauch an schwer schmelzbarem Glas und reiner Bleiglätte wiederum unwirtschaftlich erscheint. Ein billiges und einfaches Verfahren, das sehr wohl in Erwägung gezogen werden kann, ist dann die Verbrennung im Muffelofen und Berechnungen der flüchtigen Substanz durch Wägung des Rückstandes. Die Genauigkeit der Bestimmungen läßt aber manches zu wünschen übrig. Bei sehr reinem Graphit erhält man zwar genügend genaue Ergebnisse, Rohgraphit und Berge indessen lieferten Zahlen mit bis 5% Fehler. Die Erklärung hierfür ist einfach. Sehr leicht entsteht eine backende Schlacke, welche noch Kohlenstoffteilchen, trotz der Vorschrift des Umrührens, enthält, und dann verflüchtigen sich bei der Verbrennung auch die Kohensäure aus den Carbonaten, sowie schweflige Säure aus den Sulfiden. Noch weitere Verfahren wurden von uns untersucht, wir blieben aber dann nach Erwägen aller Umstände bei der Verbrennung des Kohlenstoffs im Sauerstoffstrom nach Art der organischen Elementaranalyse stehen. Ohne alle Feinheiten der wissenschaftlichen analytischen Methoden, wie doppelte Sauerstoffzuführung, Tropfenzähler, Einschaltung von Palladiumchlorid zur Feststellung etwa sich entwickelnden Kohlenmonoxyds, anzuwenden, erhielten wir Resultate, die untereinander um nicht mehr als 0,5% abwichen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf einen hierzu ganz besonders geeigneten Verbrennungssofen hinweisen, einen sogenannten Silundofen der Firma Ströhlein & Cie., Düsseldorf, der sich mit allen Sondereinrichtungen glänzend bewährt hat. Er ist ein elektrischer Widerstandsofen, bei dem zwei Silundstäbe als Heizwiderstände dienen. Temperaturen bis zu 1100° sind mühelos zu erreichen, und bei den von uns benötigten von 6–800° zeigten nach 50 Betriebsstunden die Silundstäbe keinerlei Veränderungen. Ebenso gut bewährte sich das zur Verbrennung benutzte Porzellanrohr, das nach dem Ströhleinschen Patent außer den beiden zur Achse des Rohres normalen Öffnungen, einseitig einen besonderen Tubus zur Einführung des Sauerstoffs, am anderen Ende eine Linsen- und Spiegelvorrichtung, von der Firma „Periskop“ genannt, trägt. Dieses gestattet sehr erwünschterweise die Beobachtung des Verbrennungsgeschehens und seiner Temperatur. Eine Verbrennung dauert 30–45 Minuten. Die entstehende Kohensäure wird schließlich in bekannter Weise durch Natronkalk aufzufangen und gewogen. Das Verfahren entspricht in allen Teilen, ich wiederhole nochmals, der Schnelligkeit, Billigkeit und Einfachheit in der Ausführung dem, was man für eine Analysenmethode im Aufbereitungslaboratorium voraussetzen muß.

Wir kommen nun zu dem eigentlichen Thema der vergleichenden Versuche, wobei ich sofort die Einschränkung mache, es werden nur zwei charakteristische Verfahren und ganz wenige Flotationsmittel zum Vergleich herangezogen. Die beiden Verfahren unterscheiden sich in der Art der Schaumerzeugung: 1. wurde die gasförmige Phase durch Einpeitschen von Luft mittels schnelllaufendem Rührwerk erzeugt, d. h. es ist eine maschinelle Einrichtung vom Typus der allbekannten Minerals Separation Standard-Maschine. 2. Die gasförmige Phase gelangt durch Einblasen von Druckluft durch einen porösen Boden in das Flotationsgemisch. Typus der Maschine nach Art der Callow-Zelle und des Gröndal-Patentes. Als Flotationsmittel kamen Hartholzdestillate der Holzverkohlungsindustrie Hannover in Betracht. Das Graphitrohmaterial bestand aus drei verschiedenen Sorten, die wir weiterhin als Rohgraphit I, II und III bezeichnen wollen, und die in ihrer Zusammensetzung weitgehende Übereinstimmung zeigten. So ergab eine Analyse des Rohgraphits I: C 31,5, SiO₂ 31,15, Al₂O₃ 24,6, Fe 1,8, CaO + MgO 5,2, S 0,82, TiO₂ 1,26, zusammen 96,33, Rest Hydratwasseralkalien.

Die Versuche gingen nun dahin, bei einem Minimum von Verbrauch an Flotationsmitteln, wie üblich ein Maximum an Ausbringen, bei möglichst reinen Konzentraten zu erhalten. Die angenommene Arbeitsweise läßt sich einteilen in vorbereitende, in Vorversuche und in abschließende Untersuchungen. Die vorbereitenden Versuche sollten einerseits zur endgültigen Wahl eines Flotationsmittels aus den vier bereitgestellten Holzteerölen führen, andererseits den Entscheid über die Anwendung neutraler, saurer oder alkalischer Trübe treffen. Es folgten sodann die genannten Vorversuche, bei denen es darauf ankam, die Menge des gewählten Flotationsmittels zu begrenzen, bei gleichzeitigem Erhalt eines zufriedenstellenden Resultats, und daran schließen sich dann die Enduntersuchungen an, hauptsächlich zum Vergleich der beiden Schaumerzeugungsarten für das zur Untersuchung stehende Mineral.

1. Vorbereitende Versuche.

Schüttelversuche im Reagensrohr, wie ich sie früher beschrieben habe¹⁾, ergaben, daß zunächst, wie zu erwarten, eine Anreicherung des Graphits im Schaum stattfindet, die Gangart im flüssigen Dispersionsmittel niedersinkt. Ganz auffallend zeigte der einfache Reagensrohrversuch die geringe Eignung von reinem Leitungswasser. Es entstand ein geringer, unbeständiger Schaum, der nur wenig Graphit enthielt.

¹⁾ Metall und Erz 18, Heft 19 [1921].

Alkali- und Säurezusatz verbesserten sofort seine Eigenschaften, ein haltbarer tiefschwarzer Schaum war dann das Ergebnis. Die vorbereitenden Schüttelversuche brachten uns ferner die Ausscheidung des als Holzgeist bezeichneten Teeröls, das sich zur Schaumerzeugung hier als ungeeignet erwies.

Wesentlich mehr konnte bei den Schüttelversuchen im Reagensglas nicht erreicht werden, ihnen folgten als weitere vorbereitende Versuche orientierende Flotationen in den beiden von mir in meinem früheren Aufsatz²⁾ als „Janney-Maschine“ und „Glasrohrapparat nach Gröndal“ bezeichneten Einrichtungen. Bei jedem einzelnen Versuch wurde ein Konzentrat, ein Mittelprodukt, sowie reine Berge zu erhalten, angestrebt. Die einzelnen Austräge wurden auf einer Nutsche entwässert, bei 120° getrocknet, gewogen, und zwei bis drei Durchschnittsproben wurden im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Einwäge hierzu betrug jedesmal 0,2 g. Aus sieben solchen vorbereitenden Versuchen will ich nur die wichtigsten Ergebnisse erwähnen. Auf der Janney-Maschine wurde dabei festgestellt, daß eine anfänglich benutzte Trübe-konzentration von 1:8 ungünstig, dagegen von 1:4 als günstig angesehen werden mußte. Jetzt erwies sich auch das sogenannte Buchenholz-Neutralöl als ungeeignet und wurde ausgeschaltet. Die Konzentrate enthielten stets beträchtliche Mengen feiner Quarzteilehen, die aber im allgemeinen gröber waren, als das eigentliche Flotationsmaterial. Wir entschlossen uns daher das Rohhaufwerk einer Verschlämmung zu unterziehen, die ja im Betriebe leicht durch eine Läutertrommel vorgenommen werden kann. Bei allen drei Rohgraphiten schieden wir auf diese Weise etwa ein Viertel der Einwäge mit 8–10% Kohlenstoff aus. Dabei wurden die Rohgraphite auf 35–45% Kohlenstoff angereichert. Der dritte bis siebente Versuch brachte einmal die Ausschaltung alkalischer Trübe, welche stets Kieselsäure in das Konzentrat führte, ferner eine geringe Umänderung der Druckluftzelle. Es erwies sich nämlich als vorteilhaft, wie ja längst bekannt, die Druckluft in möglichst zahlreichen und feinen Strahlen in die Trübe einzuführen.

2. Vorversuche.

Die nun folgenden Versuche 8–13 möchte ich als Vorversuche zusammenfassen. Wie eingangs gesagt, sollen sie die Menge an Flotationsmitteln und Schwefelsäure begrenzen, und sie führten zur Verwendung von 10 Tropfen Buchenholz-Teeröl Nr. 3, einer schwarzbraunen ziemlich viscosen Flüssigkeit, von der auf 500 g Einwäge 10 Tropfen bei drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur Verwendung gelangten. Vor Abzug des zweiten Konzentrates wurden erneut drei Tropfen Buchenholz-Teeröl zugesetzt. Der entscheidende Versuch auf der Rührwerksmaschine hatte folgendes Ergebnis: Einwäge 500 g Rohgraphit II; es wurden erhalten ein erstes Konzentrat 84,5 g mit 84,32% C, ein zweites Konzentrat 59,5 g mit 78,94% C.

3. Abschließende Versuche.

Es folgen nun die abschließenden Versuche Nr. 14–20. Ihr Ergebnis ist für die Frage der Aufbereitung des Sacrauer Graphits nach dem Schaumschwimmverfahren durchaus ermutigend. Alle drei Graphitsorten lassen sich recht weitgehend anreichern, Rohgraphit I auf 90% Kohlenstoff, bei relativ größtem Verbrauch an Flotationsmitteln. Die Rohgraphite II und III enthalten im ersten Konzentrat ungefähr 80% C, im zweiten 60%. Dafür ist die Menge an ausgebrachtem Gut größer, so daß sich ein Gesamtausbringen von 70–80% des im Rohhaufwerk enthaltenen Kohlenstoffs ergibt. Berechnet man das Ausbringen auf das der Flotation zugeführte Material nach Abschlämmen der groben Berge, so steigt das Ausbringen auf 75–90%. Der Verbrauch an Flotationsmitteln bewegt sich dabei in den Grenzen des üblichen und errechnet sich auf 0,486 kg für 1 t Rohgraphit. Im Betriebe dürfte indessen diese Zahl durch Wiederverwendung der benutzten Flotationswässer um 25–30% sinken. Der Aufwand an verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,5) beträgt 0,233 kg für 1 t Haufwerk. Nähere Angaben über das Ergebnis der Versuche 14–20 sind aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Ein Urteil über die Eignung des einen oder anderen Verfahrens in bezug auf die maschinelle Einrichtung hier auszusprechen, will ich unterlassen, da man mir mit Recht vorhalten könnte, daß diese Laboratoriumsversuche in kleinem Maßstab und in einer einzigen Zelle vorgenommen, niemals das exakte Bild des wirklichen Betriebes geben können. Der Zweck meiner Ausführung ist ja auch nur, den Arbeitsgang für vergleichende Untersuchungen auf dem Gebiete des Schaumschwimmverfahrens zu zeigen, so, wie er sich bei uns im Unterricht und bei Gutachten aus langer Erfahrung ergeben hat.

Rührwerksmaschine.

14. Versuch: 500 g R. G. I = 158 g C.

	g	% C	= g C	% d. gesamt. C (158 g)	% bezogen auf flotiert. C nach Abzug d. Berge (136 g)
Berge	129,5	17,11	22,20	14,0	
Abgänge	247,5	14,66	36,26	22,9	
2. Konz.	42,5	85,04	40,80	25,8	61,4
1. Konz.	64,5	87,26	56,25	35,6	
Verluste	16,0		2,5	1,6	

²⁾ a. a. O.

15. Versuch: 500 g R. G. II = 185 g C.

	g	% C	= g C	% d. gesamt. C (185 g)	% bezogen auf flotiert. C nach Abzug d. Berge (174 g)
Berge	114,5	9,82	11,2	6,1	
Abgänge	170,9	13,30	22,6	12,3	
2. Konz.	89,7	73,50	66,5	36,0	81,4
1. Konz.	109,5	76,65	84,0	45,4	
Verluste	15,4		1,2	0,6	

16. Versuch: 500 g R. G. III = 158 g C.

	g	% C	= g C	% d. gesamt. C (158 g)	% bezogen auf flotiert. C nach Abzug d. Berge (144 g)
Berge	123,5	11,57	14,3	9,1	
Abgänge	194,0	10,06	19,5	12,3	
2. Konz.	52,0	50,40	26,2	16,6	77,2
1. Konz.	122,5	78,22	95,7	60,6	
Verluste	8,0		2,3	1,45	

Druckluftflotation.

17. Versuch: 200 g R. G. I = 63 g C.

	g	% C	= g C	% d. gesamt. C (63 g)	% des C-Gewichtes nach Abzug d. Berge (54 g)
Berge	55,0	15,88	8,75	13,85	
Abgänge	93,0	18,50	17,2	27,4	
2. Konz.	18,5	58,46	10,8	17,2	57,5
1. Konz.	32,0	79,40	25,4	40,3	
Verluste	1,5		0,85	1,3	

18. Versuch: 200 g R. G. II = 74 g C.

	g	% C	= g C	% d. gesamt. C (74 g)	% des C-Gewichtes nach Abzug d. Berge (68 g)
Berge	50,0	12,42	6,2	8,4	
Abgänge	71,5	23,02	16,45	22,3	
2. Konz.	37,5	61,30	22,95	31,0	68
1. Konz.	38,5	70,65	27,2	37,0	
Verluste	2,5		1,2	1,6	

19. Versuch: 170 g R. G. III = 62,5 g C.

	g	% C	= g C	% d. gesamt. C (62,5 g)	% des C-Gewichtes nach Abzug d. Berge (58,5 g)
Berge	33,0	9,20	3,0	4,8	
Abgänge	66,5	12,27	8,15	13,0	
2. Konz.	29,0	68,52	19,8	32,0	82,5
1. Konz.	40,5	77,80	31,5	50,5	
Verluste	1,0				

20. Versuch: 250 g R. G. III = 78,5 g C.

	g	% C	= g C	% d. gesamt. C (78,5 g)	% des C-Gewichtes nach Abzug d. Berge (70,1 g)
Berge	80,5	10,42	8,4	10,7	
Abgänge	74,5	8,34	6,23	8,0	
2. Konz.	31,0	40,28	12,5	16,5	77,8
1. Konz.	61,5	77,81	48,0	61,3	
Verluste	2,5		3,5	4,3	