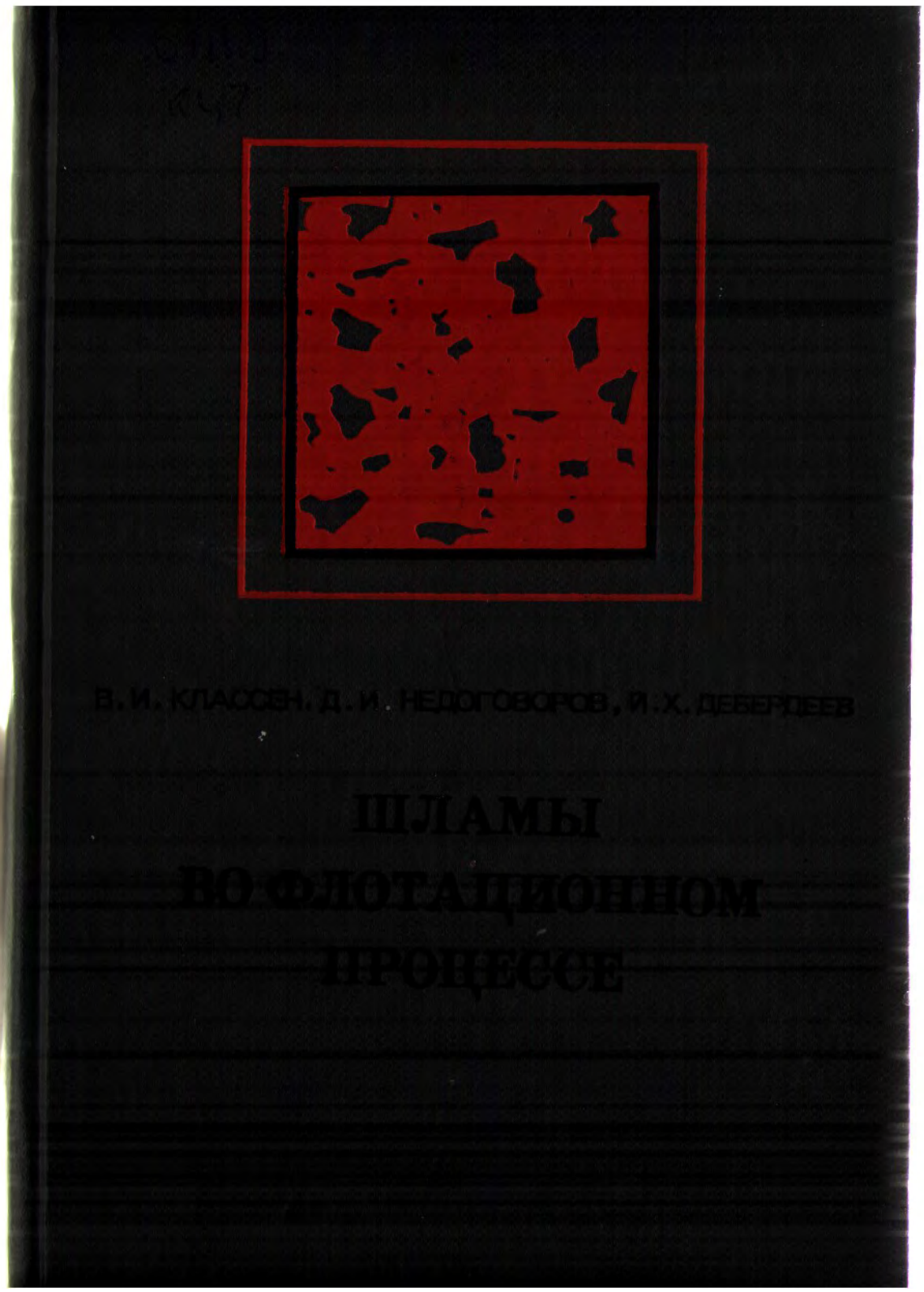

В. И. КЛАССЕН, Д. И. НЕДОГОВОРОВ, Я. Х. ДЕБЕРДЕЕВ
ШЛАМЫ
ВО ФЛОТАЦИОННОМ
ПРОЦЕССЕ

В. И. КЛАССЕН, Д. И. НЕДОГОВОРОВ, И. Х. ДЕБЕРДЕЕВ

6П1.9
К47

ШЛАМЫ ВО ФЛОТАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

ТЕХБИБЛИОТЕКА
Центрального РУ
Шифр
Инв. № 6677

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва 1969

раз-
атри-
ллур-
снове
рвую

ащих

редe-
шин-
еспе-
елом
худ-
пре-
ичи-
ются

пре-
ости,
нко-
ений.
нца,
эле-
ации

ожж-
бы
мов.
ется
и ее
из-
таве
пу-
пу-

УДК 622.765:622.764.3

Шламы во флотационном процессе. Классен В. И., Недоговоров Д. И., Дебердеев И. Х. М., изд-во «Недра», 1969 г., стр. 1—245.

В книге изложены основные проблемы, возникающие при флотации тонкоизмельченных руд в присутствии шламов. Описаны физико-химические свойства поверхности частиц, образующихся в процессе тонкого диспергирования. Рассмотрены особенности взаимодействия шламов с зернами разделяемых минералов и дан анализ причин отрицательного влияния шламов на флотацию. Обобщен опыт флотации материала в присутствии тонких шламов. Особое внимание уделено методам селективной флотации зерен микронных размеров.

Книга предназначена для инженерно-технических работников, занимающихся флотацией тонкоизмельченных полезных ископаемых.

Таблиц 67, рисунков 57, библиография 243 названия.

Рецензент канд. техн. наук *С. В. Дуденков.*

3—7—4
217—69

КЛАССЕН ВИЛЛИ ИВАНОВИЧ, НЕДОГОВОРОВ ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ,
ДЕБЕРДЕЕВ ИЛЬДАР ХАМЗИЧ
ШЛАМЫ ВО ФЛОТАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Редактор издательства *Н. Т. Бащенко* Техн. редактор *Л. Н. Шиманова*

Переплет художника *А. А. Акимова* Корректор *Л. М. Кауфман*

Сдано в набор 25/XI 1968 г. Подписано в печать 22/VII 1969 г. Т-10833.
Формат 60×90¹/₁₆. Печ. л. 10. Уч.-изд. л. 10,52. Бумага № 1. Индекс 1-3-1. Заказ 59/1804-11.
Тираж 2200 экз. Цена 74 коп.

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
Ленинградская типография № 8 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, Прачечный пер., д. 6.

ВВЕДЕНИЕ

Директивами XXIII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966—1970 гг. предусматривается развитие быстрыми темпами черной и цветной металлургии. Поставленная задача может быть успешно решена на основе дальнейшего совершенствования процессов обогащения и в первую очередь флотации полезных ископаемых.

В связи с этим изыскание путей обогащения шламсодержащих руд становится одной из актуальных проблем.

Эффективность флотационного обогащения во многом определяется крупностью частиц разделяемых минералов. Для большинства руд имеется оптимальный интервал крупности зерен, обеспечивающий максимальную селективность флотации. За пределом этой крупности наблюдается падение извлечения и резкое ухудшение показателей разделения. В настоящее время нижний предел удовлетворительной флотации мелких минералов ограничивают крупностью 0,01—0,04 *мм*, более тонкие минералы разделяются значительно хуже.

Тонкие частицы шламов плохо флотируют, и, кроме того, препятствуют флотации зерен нормальной флотационной крупности, ограничивая возможность промышленного использования тонковкрапленных и легко шламующихся руд многих месторождений. К ним относятся руды, содержащие охристые минералы свинца, вольфрама и молибдена, многие руды редких и рассеянных элементов (обогащение которых при современной технике флотации малоэффективно) и др.

Флотационное обогащение шламистых руд становится возможным лишь после принятия комплекса специальных мер, хотя бы частично снижающих степень отрицательного воздействия шламов. Наиболее распространенной мерой борьбы со шламами считается уменьшение их количества в пульпе, достигаемое либо путем ее предварительного обесшламливания, либо подбором режима измельчения. Однако не всегда различие в минералогическом составе и характеристике срастания полезных минералов и минералов пустой породы бывает настолько существенным, чтобы такими пу-

тями можно было достигнуть желаемого эффекта. Часто они оказываются полумерой и приводят к хорошим результатам лишь в сочетании с дополнительными приемами — раздельной подготовкой песковых и шламовых фракций, применением обратной флотации, флотации сильно разбавленных пульп и т. п. В отдельных случаях весьма полезным является отказ от больших расходов активных пенообразователей, применение сульфидизации и других способов активации флотируемых минералов. Однако все эти меры не устраняют трудностей, свойственных флотации шламсодержащих руд, поскольку процесс приходится вести с высокими расходами реагентов, по очень сложным схемам и при малой производительности флотационных машин.

Наиболее трудной частью шламовой проблемы является селективная флотация тонких частиц.

В предлагаемой работе сделана попытка обобщить отечественные и зарубежные исследования в области обогащения шламов.

ГЛАВА I

ХАРАКТЕРИСТИКА ТОНКИХ ШЛАМОВ

1. Источники возникновения тонкодисперсных частиц

Тонкие шламы оказывают отрицательное влияние на процесс флотации, поэтому обогатители стараются свести к минимуму их количество во флотационной пульпе.

Рациональная подготовка полезных ископаемых к флотации, проводимая с учетом петрографических особенностей разделяемых минералов, позволяет регулировать гранулометрический состав пульпы, изменяя его в сторону повышения содержания частиц оптимальных для флотации размеров.

Необходимо различать два вида шламов — первичные и вторичные. Образование первичных шламов зависит от природы рассматриваемого полезного ископаемого (минералогических особенностей ископаемых, наличия в них глин, первичных окислов, хрупких минеральных компонентов и т. п.). Образование вторичных шламов связано с отдельными операциями процесса обогащения, особенно дроблением и измельчением.

Часто хрупкие полезные ископаемые (например, уголь) в результате переизмельчения в процессе добычи содержат 25—30% шламовой фракции.

Возникновение тонкодисперсных шламов непосредственно на фабриках связано главным образом с операциями измельчения. Некоторое количество шламов образуется также в местах перегрузок, в насосах, при прохождении материала по коммуникациям и обогатительным аппаратам.

Наиболее развитые схемы дробления применяются при обогащении рудных ископаемых, отличающихся высокой прочностью и тонким прорастанием. Здесь, как правило, не наблюдается особого переизмельчения материала, поскольку разрушение кусков чаще происходит по естественным нарушениям и микротрещинам, образовавшимся в процессе добычи. Наличие в кусках минеральных включений с различными физическими свойствами облегчает раскалывание под действием деформаций, вызванных ударной

нагрузкой. Конечно, при этом возможно образование осколков самой различной крупности. Однако количество образующейся мелкой фракции не может быть значительным.

Некоторое число тонких частиц выделяется из первичных шламовых включений, высвобождающихся из микротрещин.

Основная масса тончайших зерен получается в процессе тонкого измельчения. У рудных минералов равномерное прорастание извлекаемых компонентов нередко сочетается с весьма малыми размерами полезных включений, достигающими микронов. В таком случае полное раскрытие возможно лишь при условии измельчения всей руды до 0,04—0,02 *мм* [14, 241]. Но даже при флотации руд, содержащих относительно крупные включения полезных минералов, оптимальное измельчение обычно характеризуется содержанием в пульпе 65—70% класса менее 0,074 *мм* [39, 60, 77, 156].

Требуемая высокая степень измельчения достигается при многостадиальных схемах. Некоторые из образующихся частиц по размеру либо сразу же имеют оптимальную флотационную крупность, либо оказываются более мелкими. Другие частицы требуют дополнительного раскалывания. Вовлечение вновь образовавшихся частиц широкого гранулометрического состава в процесс повторного измельчения приводит к разрушению частиц нормальной флотационной крупности, а также более мелких. Поскольку измельчение минеральных зерен в стержневой и шаровой мельницах происходит непрерывно, оно сопровождается симбатным увеличением содержания в пульпе шламовых зерен.

Процесс шламообразования может быть приостановлен своевременным выведением из цикла измельчения минеральных зерен оптимальной крупности и весьма тонких. Обычно это достигается путем увеличения числа стадий измельчения и классификации. Определенный эффект дает подбор условий измельчения: плотности пульпы, скорости вращения мельницы и характеристики мелющих тел. Идеальной схемой, гарантирующей минимальное содержание в пульпе шламов, явилось бы проведение классификации после каждого разрушения. В известной мере этому процессу отвечает измельчение руды в мельницах бесшарового помола на установках типа «Аэрофол» [22, 215, 216].

Хотя чрезмерное увеличение числа стадий измельчения приводит к снижению содержания в пульпе шламов, в целом оно сопровождается падением производительности установки [168].

Значительный эффект достигается при переходе на более мягкие режимы измельчения, исключающие возможность излишнего переизмельчения. Так, замена стальных шаров рудной галей, физические свойства которой близки измельчаемому материалу, способствует смягчению силы удара и увеличению роли периода предразрушения [81, 141].

В результате становится возможным раскалывание кусков руды лишь вследствие многократных ударных воздействий, в процессе

которых происходит постепенное ослабление куска и разрушение его по ослабленным сечениям без откалывания тончайших шламообразующих частиц. Например, переход с шарового на рудногалечное измельчение при обогащении кварцевых золотосодержащих руд, на 6—18% состоящих из глин, позволил снизить выход классов мельче 0,043 *мм* с 43 до 25,6% [86]. Аналогичная картина наблюдается при измельчении относительно хрупких руд. Простой переход при измельчении таких руд (например, пиролюзита) от стержневых мельниц к дробилке ударного действия позволяет снизить выход шламов мельче 0,01 *мм* с 28—35 до 18—20% [49].

Независимо от принятой крупности разделения на практике не удается полностью устранить вредную циркуляцию тонких частиц в цикле измельчения, ведущую к потере ценных компонентов. Более того, в классификаторах в соответствии с законом равнопадаемости происходит накопление в песках зерен полезного минерала, отличающихся большой плотностью, в результате чего процесс шламообразования смещается в сторону переизмельчения минералов, подлежащих флотации [60, 89, 105].

Таким образом, в зависимости от характера перерабатываемой руды, во флотацию обычно поступает пульпа, содержащая от 20 до 50% шламов.

2. Особенности физических и физико-химических свойств тонких частиц минералов

Необычное поведение шламов при флотации в значительной мере вытекает из специфических особенностей тонкоизмельченного материала. При измельчении твердых тел с ростом дисперсности частиц происходит изменение ряда физических и физико-химических свойств вещества, в результате чего материал приобретает свойства, не присущие ему в крупнозернистом состоянии. Установлено, что очень тонкое диспергирование в общем случае способствует резкому повышению реакционной способности вещества, увеличивает его растворимость, вызывает увеличение скорости ряда гетерогенных процессов и т. п. Эффект изменения свойств твердого тела при этом обычно связывают не только с уменьшением крупности частиц и увеличением удельной поверхности порошков. Определенную роль играет также изменение удельной адсорбционной способности вещества и его поверхностной энергии.

Особенности физических и физико-химических свойств тонких частиц минералов являются следствием их малого размера и особых свойств образующейся поверхности.

Поскольку в процессе измельчения разрушение минералов происходит в основном в местах, имеющих макродефекты и дефекты кристаллической решетки, концентрирующиеся на стыках монокристаллических образований [160], тонкие частицы характеризуются увеличением структурной однородности, падением доли

внешних дефектов и ростом вклада поверхностных слоев. С увеличением дисперсности тонких частиц происходит увеличение удельной межфазной поверхности, что усиливает возможность разнообразных адсорбционных явлений. У очень тонких частиц резко возрастает химическая активность, изменение которой описывается уравнением Кельвина

$$\ln \frac{C}{C\infty} = \frac{P}{P\infty} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r},$$

где C и P — соответственно значения растворимости и давления насыщенного пара над частицами;
$C\infty$ и $P\infty$ — то же, над плоской поверхностью (в растворе);
σ — удельная поверхностная энергия границы раздела фаз;
M — молярный вес частицы;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура;
ρ — плотность частицы;
r — радиус частицы.

Уменьшение радиуса частиц вызывает повышение давления пара и растворимости. Подчеркнем, что значительное изменение химической активности частиц, описываемое данным уравнением, можно ожидать только при весьма малом их радиусе, достигающем десятых и сотых долей микрона. Между тем, как это установлено многочисленными опытами, заметное изменение растворения диспергированных материалов наблюдается при значительно большей крупности частиц. Для зерен кварца, практически нерастворимого в воде в крупнозернистом состоянии, оказывается достаточным измельчение его примерно до 4 *мк* [2]. Причину расхождений теоретических данных с результатами опытов обычно стараются найти во влиянии дополнительных факторов, повышающих активность тонких частиц, в том числе в увеличении удельной поверхностной энергии [61, 166, 227] и в образовании на частицах аморфных слоев, толщина которых растет с увеличением дисперсности [30, 165, 184, 212].

Определенную роль играет наблюдаемое в опытах уменьшение в процессе диспергирования плотности поверхностного слоя.

На увеличение удельной поверхностной энергии частиц кварца с ростом тонины помола указывают результаты опытов по определению степени гидратации поверхности порошков различной дисперсности (табл. 1).

Из приведенных данных видно, что частицам меньшего диаметра соответствует более низкая степень гидратации, что влечет за собой увеличение поверхностной энергии. Соответственно для тонких частиц снижается адсорбционная способность единицы поверхности [30]. Аналогичные закономерности были обоснованы для случая полупроводников [85] и прослежены в опытах по закреплению на галените флотационных реагентов-собирателей [134]. Уве-

Таблица 1

Адсорбционные и структурные характеристики дробленого кварца [30] (температура прокаливания 200° С)

Диаметр частиц, *мкк*	Удельная поверхность, $м^2/г$	Содержание аморфной фазы, %	Толщина аморфного слоя, Å	Степень гидратации, $мМ/м^2$	Необратимая адсорбция, $мМ/м^2$
44	50,8	50	45	5,8	0,7
43	53,0	45	39	6,7	0,9
72	31,7	28	40	9,9	1,7
960	2,4	10	190	12,4	—

личение свободной энергии является следствием частичной деструкции поверхности зерен кварца и разупорядочения его кристаллической решетки.

Из табл. 2 видно, что изменение плотности поверхностного слоя тонких частиц начинается уже при весьма непродолжительном измельчении; с увеличением времени измельчения и повышением дисперсности частиц оно достигает значительных размеров. На уменьшение плотности кварца с 2,648 до 2,55 $г/см^3$ при длительном его измельчении в агатовой ступке указывают опыты Клелланда и цитируемые им результаты работ Рея [185]. Рей показал также, что в процессе измельчения при переходе к более тонким фракциям возможно изменение теплоты фазовых превращений. Термодинамический анализ изменения температуры фазовых превращений подтверждает обратную ее зависимость от радиуса сферических частиц [165].

Таблица 2

Влияние измельчения на плотность кварца (горного хрусталя)

Время измельчения, *мин*	Средний размер частиц, *мк*	Плотность, $г/см^3$	
		порошка при 18°С	аморфного слоя
0	250	2,664	—
5	70	2,647	—
60	2,4	2,640	2,590
1020	1,3	2,606	2,551

Резюмируя, можно сказать, что при диспергировании минералов до размера шламовых частиц увеличение химической активности последних происходит вследствие роста удельной поверхностной энергии тонких частиц при переходе к более высоким степеням диспергирования и уменьшения поверхностной плотности частиц в процессе измельчения.

Следует отметить, что рассматриваемые эффекты в определенной степени проявляются и при измельчении каолина, который является составной частью большинства шламов [200].

Изменение ионного состава жидкой фазы пульпы, влияющее на взаимодействие частиц с реагентами, обусловлено растворением шламовых частиц в воде. Скорость растворения твердых частиц при прочих равных условиях зависит от их размеров. Чем мельче частицы, тем быстрее они растворяются. Эта закономерность распространяется на частицы любого материала независимо от способа его получения. Причина увеличения скорости растворения связана прежде всего с увеличением удельной поверхности порошков. У крупных частиц только небольшая часть ионов или молекул (по сравнению с их количеством в объеме частицы) находится в реакционно-активном состоянии на их поверхности.

Другим фактором, объясняющим увеличение скорости растворения тонких частиц, является образование в процессе измельчения на их поверхности слоя, обладающего повышенной равновесной растворимостью. В настоящее время наиболее полно изучены слои, образующиеся на частицах кварца [1, 165, 184, 185], хотя имеются данные и для других минералов (например, для алмаза [224]). По своему структурному составу эти слои отличаются от основной массы частицы, имеют пониженную плотность. Толщина слоев колеблется в широких пределах — от сотых до нескольких десятых долей микрона — в зависимости от способа измельчения, его продолжительности и конечной крупности частиц. При сухом измельчении истиранием такие поверхностные слои достигают значительной толщины, при этом особенно тонкие частицы могут почти полностью изменить свою структуру в сторону аморфной. В общем случае минеральную частицу можно рассматривать как бы состоящую из ядра измельчаемого материала и поверхностного нарушения слоя, скорость растворения которого значительно выше и постепенно уменьшается при переходе к ядру. Поверхностный слой частиц кварца может быть удален путем растворения в боратном буфере при pH=7,5, после чего растворимость частиц резко снижается. Повторное перетирание частиц позволяет вновь восстановить этот слой. На рис. 1 приведена кривая растворимости кварца крупностью 200—520 *мк*, поясняющая влияние нарушенного слоя на кинетику растворения [185]. Видно, что после начального растворения нарушенного слоя (участок кривой *0A*) концентрация кремнезема в растворе в дальнейшем меняется незначительно (участок кривой *AB*) и только повторное восстановление слоя вновь усиливает растворимость кварца (кривая *AD*). Восстановление нарушенного слоя происходит после пунктирной линии *CA*, путем длительного перетирания песка с более тонкой фракцией того же кварца.

С увеличением тонины помола удельное участие нарушенного слоя (рассчитанное на единицу массы зерна) возрастает и, следовательно, растворимость частиц увеличивается. Однако было

бы ошибочным, как это допускают некоторые исследователи, считать стимулирующий эффект аморфизированной поверхности единственным фактором, способствующим растворению тонких частиц, поскольку этим не объясняется причина начального более быстрого растворения тонких кристаллов, выращиваемых искусственным путем. В данном случае вряд ли можно говорить о проявлении поверхностной пластической деформации, вызванной механической полировкой. При исследовании фигур травления на кристаллах было показано, что они по мере растворения покрываются менее растворимыми гранями. Одной из причин высокой начальной растворимости кристаллов принято считать наличие на их поверхности несовершенных граней, удаление с которых в раствор

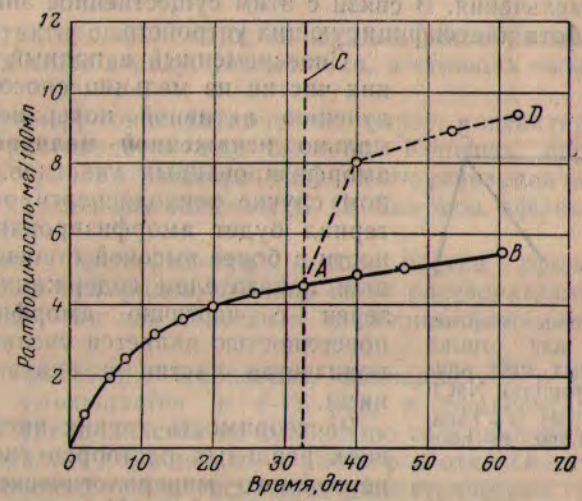


Рис. 1. Растворимость песка до и после полирования его поверхности горным хрусталем. Полировка применялась от пунктирной линии

ионов и молекул происходит при значительно меньших затратах энергии [88].

На рис. 2 приведены расчетные значения энергии, необходимой для отрыва иона от разных мест кристалла NaCl. Наиболее просто ионы уходят с тех мест, где для удаления требуется энергия 0,8738... ибо здесь они слабее всего связаны с кристаллом. По мере растворения нарушенной грани она переходит в более совершенную и ее растворимость падает. Всякое нарушение плоскости грани стимулирует процесс растворения.

По аналогии с правильными кристаллами любые искажения поверхности, возникновение которых в процессе измельчения неизбежно, будут повышать их растворимость. При этом число подобных искажений будет расти пропорционально площади образующейся поверхности. Таким образом, повышенная растворимость

тонкодисперсного материала будет еще более усиливаться эффектами поверхностной деформации частиц, наличием на ней зон высокой растворимости (аналогичных «слою Бейлби») и образованием в процессе диспергирования несовершенных граней. Доля участия перечисленных причин в повышении растворимости частиц зависит от способа измельчения.

Как показывают опыты, путем подбора специального режима измельчения образование на частицах аморфизированного слоя может быть сведено к минимуму [165], так как он возникает при длительном соударении и взаимотрении частиц. По-видимому, содержание в пульпе зерен с частично аморфизированной поверхностью должно возрастать с увеличением плотности пульпы и времени измельчения. В связи с этим существенное значение приобретает работа классифицирующих устройств.

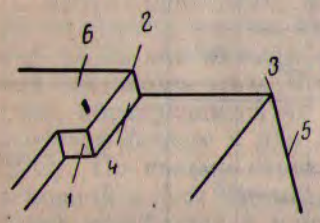


Рис. 2. Значение энергии, необходимой для отрыва иона от разных мест кристаллической решетки NaCl:
1 — 0,8738; *2* — 1,1872; *3* — 1,3456; *4* — 1,5670; *5* — 1,5910; *6* — 1,6814

Своевременный и полный вывод тонких частиц из мельниц способствует получению активной поверхности, минимально искаженной наличием на ней аморфизированных участков. В противном случае тонкодиспергированный материал будет аморфизирован с поверхности в более высокой степени. Визуальным показателем содержания в пульпе зерен с частично аморфизированной поверхностью является увеличение в ней количества частиц с окатанными гранями.

Растворимость тонких частиц в условиях реальных растворов твердой фазы несложного минералогического состава усиливается еще больше за счет изменения pH среды и минералогической неоднородности. Установлено, что кислотная обработка усиливает растворимость частиц кварца, покрытых тонким слоем аморфизированного вещества. Кроме того, для некоторых песков относительно высокой чистоты (содержание SiO_2 99,8%) кислотная обработка также способствует возникновению на частицах слоя повышенной растворимости [184]. Вероятно, в данном случае определенную роль играет присутствие в кварце примесей, увеличивающих его неоднородность.

Процессы растворения частиц усиливаются в реальных пульпах, где имеется контакт между различными минералами. Объясняется это возникновением между ними электрических токов, направленных от минералов с более высоким потенциалом к минералу, обладающему более низким потенциалом, что способствует увеличению скорости растворения последнего. Известно, что сульфиды в чистом виде плохо растворяются в воде, однако при контакте друг с другом растворимость их меняется. Готтшалк и Бючлер [175] на основании определения потенциала сульфидов в дистиллированной воде составили следующий ряд.

Ряд Готтшалка и Бючлера

Минерал	Потенциал, *в*	Минерал	Потенциал, *в*
Марказит	+0,37	Галенит	+0,15
Аргентит	+0,23	Халькозин	+0,14
Халькопирит	+0,30	Никелин	+0,02
Энаргит	+0,23	Домейкит	+0,01
Молибденит	+0,20	Медь	+0,00
Ковеллин	+0,20	Антимонит	от 0,17 до 0,60
Пирит	+0,18		
Борнит	+0,17	Сфалерит	от 0,20 до 0,40

При контактировании этих минералов растворимость сульфидов, стоящих ниже в ряду, усиливается, а стоящих выше — замедляется.

Так, например, тонкоизмельченный пирит, контактируя с халькопиритом, растворяется еще быстрее. Конечно, определенную роль играют природа раствора и степень поляризации поверхности, но и в этом случае, как отмечает С. С. Смирнов, эффект будет сохраняться [150].

Увеличение растворимости тонких частиц происходит не столько за счет сульфидов, сколько из-за растворимости образующихся окислов, так как константа диссоциации последних значительно выше.

Скорость окисления марказита, находящегося в контакте со сфалеритом, уменьшается в 4—6 раз, а сфалерита, наоборот, в 10—14 раз увеличивается по сравнению со скоростью окисления чистых минералов, помещенных в раствор в отдельности.

В. В. Троицкий, пользуясь потенциометрическим методом и сравнивая электродвижущую силу, измеренную для тонких и крупных частиц, показал, что для порошков мельче 10 *мк* она в несколько раз выше, чем для порошков крупностью —74 +40 *мк*. Увеличение электродвижущей силы для тонкоизмельченных порошков свидетельствует в пользу более высокой растворимости тонких классов.

Совокупность всех рассмотренных причин приводит в отдельных случаях к полному растворению тончайших шламовых частиц, а иногда и частиц достаточно крупных. Вероятно, этим можно отчасти объяснить наблюдавшееся С. И. Полькиным отсутствие во флотационных пульпах частиц галенита мельче 10 *мк* [137]. Необходимо также отметить, что на увеличение скорости растворения минералов оказывает большое влияние присутствие в воде растворенных газов.

Тонкое диспергирование минералов сопровождается разрушением кристаллической решетки по плоскостям, рассекающим самые различные элементы их структуры. В отличие от крупных зерен, поверхность которых в большинстве своем образовалась

как собственно поверхность минеральных частиц, сложившаяся геологически и вскрытая при расколе по плоскостям срастания, тонкие частицы образуются вследствие нарушения внутрикристаллических межмолекулярных связей. Число нарушенных связей будет расти с уменьшением размера частиц. Разрушение кристаллической структуры в процессе диспергирования, а также нарушение окристаллизованности на поверхности частиц (способствующее образованию аморфизированных слоев) приводит к накоплению на тонких частицах нарушенных связей и увеличению доли некомпенсированных молекулярных сил. При диспергировании глинистых минералов нарушенные связи образуются на поверхности разлома частиц, перпендикулярных плоскостям спайности.

Характерно, что и в данном случае длительное истирание сопровождается нарушением кристаллической структуры частиц. Как показывают данные рентгенометрических исследований, тонкое диспергирование приводит к полному исчезновению колец дифракции, ранее наблюдавшихся у глины в крупнозернистом состоянии [42].

На образование большого числа нарушенных связей в процессе диспергирования указывает и повышенная способность частиц к ионному обмену.

Для большинства минералов с совершенной кристаллической структурой емкость катионного обмена невелика. Она целиком определяется степенью их диспергирования, в процессе которого увеличивается доля некомпенсированных зарядов, приходящихся на единицу массы вещества. Глинистые минералы отличаются высокой емкостью катионного обмена, определяемой, как указывает Р. Е. Грим [42], помимо общих нарушений связей, замещениями внутри структуры и способностью к катионным замещениям водорода наружного гидроксила. Для монтмориллонитовых и вермикулитовых минералов замещения внутри решетки создают 80% всех их емкости. Но и в этом случае тонкое диспергирование способствует более быстрому проникновению обменных ионов внутрь минерала. В табл. 3 приводятся данные Келли и Дженни по зависимости емкости катионного обмена от продолжительности диспергирования.

Особый интерес представляют биотит и каолинит, для которых изменение емкости катионного обмена целиком определяется

Таблица 3

Зависимость емкости катионного обмена от растирания, *мг·экв* на 100 *г*

Минерал	Крупность 0,15 *мм*	Растирание, ч	
		48	72
Биотит	3,0	62,0	72,5
Каолинит	8,0	57,5	70,4
Монтмориллонит . . .	126,0	—	238,0

наличием на краях частиц нарушенных связей. Как видно из таблицы, для биотита и каолинита число нарушенных связей в процессе истирания увеличилось на порядок.

Именно образованием некомпенсированных поверхностных связей на частицах каолинита в процессе диспергирования объясняется его высокая катионная емкость, поскольку для каждого класса крупности, как это видно из данных Гармона и Фраулини [42], емкость катионного обмена различна.

Изменение емкости катионного обмена каолинита в зависимости от размера частиц

Размер частиц, *мк* . .	10—20	5—10	2—4	1—0,5
Емкость катионного обмена, *мг·экв* на 100 *г*	2,4	2,6	3,6	3,8
Размер частиц, *мк* . .	0,5—0,25	0,25—0,1		0,1—0,05
Емкость катионного обмена, *мг·экв* на 100 *г*	3,9	5,4		9,5

На поверхности измельченного кварца активные центры обнаружены методом парамагнитного резонанса. Вероятно, они, помимо отдельных участков плоскости раскола, концентрируются на участках частичной поверхностной аморфизации. В пользу этого говорит описываемое Н. К. Адамом [1] исчезновение дифракционной картины напыляемого металла на поверхности, покрытой полированным слоем. Процесс «растворения» напыляемого слоя иногда длится секунды. По мере компенсации поверхностных сил растворение замедляется и затем прекращается полностью, и картина дифракции уже не исчезает. Характерно, что рассматриваемый процесс может протекать за счет извлечения в активный слой части вещества, расположенного внутри зерна. На поверхности, лишенной этого слоя, дифракционная картина не исчезает после первого напыления.

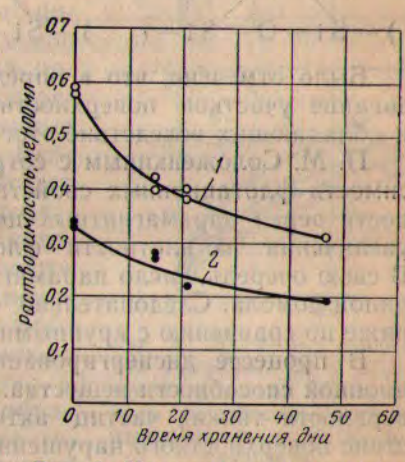


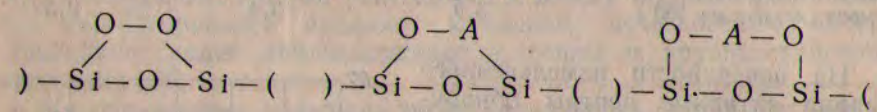
Рис. 3. Изменение растворимости пыли кварцевого песка при хранении:

1 — пески, приготовленные седиментацией в воде; *2* — пески, обработанные кислотой

На рис. 3 показано изменение активности аморфизированной поверхности кварцевых порошков при их длительном хранении [184]. Из рисунка видно, что растворимость кварцевой пыли при хранении ее на воздухе снижается почти вдвое. Это изменение свойства поверхности может быть объяснено только постепенной ее дезактивацией путем адсорбции газов из воздуха или замыканием нарушенных связей. Поскольку технология приготовления

пыли предусматривала предварительную седиментацию ее в воде (для пробы *2*), то уместно предположить, что уменьшение растворимости в большей мере объяснимо компенсацией связей, находящихся внутри слоя. В пользу этого говорит и кинетика изменения растворимости, определяемая в данном случае диффузией молекул.

Образовавшиеся в процессе диспергирования нарушенные связи в обычных условиях не могут существовать долго. При диспергировании в вакууме или атмосфере инертного газа они не компенсируются и длительное время сохраняют свою активность [26, 55]. Падение активности поверхности, как это было рассмотрено на примере кремнезема [56], объясняется либо замыканием свободных радикалов на себя, либо, если диспергирование ведется в атмосфере какого-то газа *A*, путем взаимодействия молекул среды с активными центрами поверхности



Было отмечено, что в определенных условиях возможно образование участков поверхности, содержащих избыток кислорода и обладающих вследствие этого окислительными свойствами.

П. М. Соложенкиным с сотрудниками [151] была изучена зависимость флотационных свойств целестина от наличия на поверхности зерен парамагнитных центров. Было установлено, что при увеличении их плотности флотируемость целестина снижается. В свою очередь, число парамагнитных центров увеличивается с тониной помола. Следовательно, флотируемость тонких частиц будет ниже по сравнению с крупными

В процессе диспергирования происходит увеличение адсорбционной способности вещества. Оно связано с образованием на поверхности тонких частиц активного слоя, возникающего вследствие поверхностного нарушения кристаллической структуры. В зависимости от степени деформации тонких частиц и насыщенности поверхностного слоя нарушенными молекулярными связями, адсорбционная способность порошков одинаковой крупности может быть различной. Чем более длительным было механическое воздействие на частицу, тем активнее ее поверхность при той же крупности. На увеличение удельной адсорбционной способности тонкодиспергированных материалов оказывают влияние способ их измельчения, продолжительность истирания и характеристика среды. Так, тонкие частицы кварца при измельчении с малыми добавками воды имеют более высокую адсорбционную способность.

Об определяющей роли состояния поверхности можно судить по цитируемым Г. С. Ходоковым [165] опытам Гибба и Раги, показывающим, что адсорбционная способность кварца крупностью —0,2 +0,15 *мм* по отношению к красителям заметно уменьшается, если порошок нагреть до 300° С или удалить активный слой путем

растворения. В данном случае удельная поверхность остается постоянной, поскольку принятые авторами способы обработки частиц не влекут за собой сколь-либо ощутимых изменений крупности. Даже при условии полного растворения активного слоя, толщина которого не превышает сотых долей микрона, крупность частиц кварца изменится незначительно.

Увеличение адсорбционной способности тонких частиц происходит до определенного предела крупности, ниже которого рост тонины помола сопровождается снижением степени гидратации частиц и соответствующим падением величины адсорбции.

По данным Ш. М. Когана [85], на основании общей электронной теории хемосорбции для полупроводников следует ожидать заметное уменьшение удельной адсорбционной способности, когда поверхность частиц достигает десятков квадратных метров на грамм. Этой поверхности отвечают порошки дисперсностью менее 1 *мк*. Расчетные данные хорошо согласуются с работами Вейля [240]. В настоящее время отсутствует прямое экспериментальное подтверждение уровня крупности частиц, при котором происходит изменение активности поверхности, но имеются работы, показывающие снижение удельной адсорбционной способности при очень тонком диспергировании [30, 31, 134]. На рис. 4 приведены изотермы первичной *а* и обратимой адсорбции *б* паров воды на частицах кварца, измельченных до крупности 960, 72, 43 и 44 *ммк*. Из рисунка видно, что увеличение степени диспергирования сопровождается снижением адсорбции. Подобные данные приведены в табл. 1, из которой видно, что снижение диаметра частиц с 72 до 44 *ммк* сопровождается уменьшением необратимой адсорбции [30].

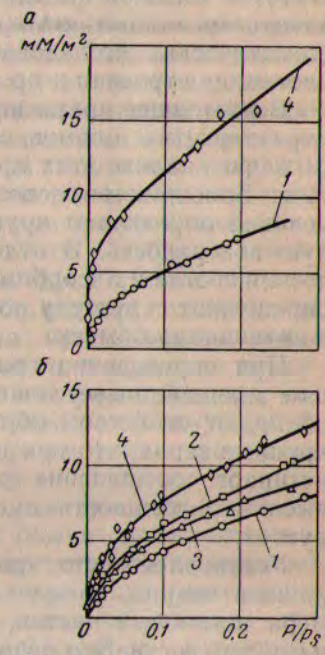


Рис. 4. Изотермы первичной адсорбции (*а*) и обратимой адсорбции (*б*) паров воды на образцах кварца, измельченных до различной крупности:

1 — 44 *ммк*; *2* — 72 *ммк*; *3* — 43 *ммк*; *4* — 960 *ммк*

3. Методы количественного определения основных физических характеристик тонких шламов

Шламы флотационной пульпы представляют собой смесь мельчайших частиц полезных минералов и пустой породы. Определение их количественных характеристик связано с большими трудностями. Оценка таких обычных и простых характеристик

ТЕХБИБЛИОТЕКА
Центрального РУ
Шифр

зернистого материала, как гранулометрический состав и крупность отдельных зерен, при анализе шламов превращается в проблему, решение которой требует большой затраты времени. В общем простая задача определения величины удельной поверхности частиц для шламов почти неразрешима (по крайней мере, с достаточно высокой степенью точности). Сложностью анализа тонкодиспергированных материалов можно объяснить отсутствие систематических исследований по изучению структуры шламовых частиц, их строения и др.

В настоящее время нет единой схемы исследования физических характеристик шламов, не определены параметры, изучение которых при анализе этих продуктов следовало бы считать обязательным. Большинство исследователей в зависимости от конкретных условий определяют крупность частиц шлама, их форму и удельную поверхность. В отдельных случаях определяют минералогический состав и адсорбционную емкость шламов. Значительно реже определяют структуру поверхности, заряд частиц и их способность к катионному обмену.

При определении гранулометрического состава шламов большое значение имеет подготовка пробы к анализу. Тонкие частицы обладают свойством образовывать агрегаты и налипать на более крупные зерна, что при проведении анализа может резко исказить истинное соотношение различных классов крупности. Особенно высоки погрешности анализа в случае исследования сухих продуктов.

Установлено, что кратковременное мокрое доизмельчение порошков кварца, измельченного ранее в сухом состоянии до размера шламовых частиц, способствует многократному увеличению их поверхности. Это возможно только в результате нарушения первичной агрегации шламовых частиц [167].

Налипание шламов на частицы более крупного материала неоднократно наблюдалось и в процессе мокрого измельчения. Образующиеся при этом шламовые покрытия рассматриваются во флотации как одна из важнейших причин отрицательного влияния шламов на этот процесс [57, 189, 196]. Для дезагрегации шламовых частиц и устранения их налипания на другие зерна в пульпу перед анализом добавляют реагенты-пептизаторы. Наиболее универсальными и лучшими из них признаны гексаметафосфат и пирофосфат натрия. Широкое распространение получило использование силиката натрия (хотя он в ряде случаев менее эффективен). При подготовке к гранулометрическому анализу первичных шламов необходимо помнить о возможном присутствии в пробе цементирующих материалов, связывающее действие которых зависит от времени контактирования с водой. В этом случае необходимо предварительное замачивание пробы в воде или активное ее перемешивание. Иногда положительное действие оказывает обработка пробы ультразвуком. Частицы, связанные органическим веществом, могут быть диспергированы обработкой пе-

рекисью водорода или кипячением в течение 1—5 *мин* в 2%-ном растворе соды [142].

Дополнительным фактором, снижающим точность определения гранулометрической характеристики шламов, является присутствие в воде и на поверхности частиц микропузырьков воздуха. Природная гидрофобность анализируемых материалов, а также загрязненность поверхности органическими соединениями способствуют закреплению газовых пузырьков на поверхности отдельных частиц. При определении гранулометрической характеристики шлама методами, базирующимися на различии гравитационных характеристик отдельных классов крупности, прилипшие пузырьки воздуха вызовут изменение скорости оседания отдельных частиц и исказят результаты анализа. Поскольку скорость оседания тонких частиц очень мала и анализ длится несколько суток, возможно искажение скорости оседания и в результате колебания температуры, способствующей изменению объема адсорбированного воздуха и вязкости среды. В связи с этим проба должна подвергаться обязательной дегазации, предпочтительно путем вакуумирования [176]. Дегазация может быть осуществлена в процессе пептизации путем разбавления пробы водой, не содержащей газов, которая может быть приготовлена кипячением или вакуумированием. В этом случае для более полного растворения пузырьков воздуха навеске необходимо дать отстояться.

Определение гранулометрической характеристики шламов с частицами размером менее 74 или 43 *мк* обычно производят методом седиментации. Не останавливаясь на теории и возможных конструктивных решениях методов такого анализа, достаточно полно описанных в ряде практических руководств, отметим, что они обладают общим недостатком — трудоемкостью и длительностью выполнения [110, 142].

Сокращение времени седиментационного анализа шламов достигается путем применения комбинированных классификаторов,

Таблица 4

Гранулометрическая характеристика шламов медной руды

Классы крупности, *мк*	Выход, %	
	от исходного	суммарный
+74	18,80	18,80
—74+40	10,11	28,91
—40+20	25,58	54,49
—20+10	17,27	71,76
—10+5	12,26	84,02
—5	15,98	100,00
Итого . . .	100,00	—

подобных аппарату КазИМС, позволяющих получить весовой выход нескольких продуктов одновременно [11, 213].

В табл. 4 в качестве примера приведена гранулометрическая характеристика шламов медной руды, полученная на аппарате КазИМС.

Кроме вторичных образований, шламы содержат серицит, гидроокислы железа, каолинит и частично монтмориллонит. Можно предположить, что наиболее тонкие классы обогащены глинистыми минералами, а крупные содержат основную массу вторичных шламов. Характерно, что в классах мельче 20 *мк* концентрируется до 40% общего количества меди в руде.

В табл. 5 приведен гранулометрический состав измельченного кварца и флюорита, определенный методом однократного отмучивания по заданному классу.

Таблица 5

Гранулометрический состав проб флюорита и кварца

Классы крупности, *мк*	Флюорит		Кварц	
	Выход, %			
	от исходного	суммарный	от исходного	суммарный
+30	4,9	—	1,1	—
−30 +20	11,9	16,8	3,2	4,3
−20 +15	13,8	30,6	9,7	14,0
−15 +10	14,2	44,8	16,8	30,8
−10 +5	20,6	65,4	29,4	60,2
−5	34,6	100,0	39,8	100,0
Итого . . .	100,0	—	100,0	—

Аналогичным образом определен состав шламов кварца, ильменита, магнетита и глины (рис. 5). В этом случае применялось разбавление до Т : Ж = 1 : 10.

Обращает на себя внимание график, полученный для шламов глины. По аналогии с характером кривой на участке −5 +1 *мк* можно предположить, что класс мельче 1 *мк* содержит значительное количество особо тонких фракций, определение которых методами отмучивания затруднительно.

Вообще переход к столь малым размерам еще более усложняет анализ. Возникают трудности определения размера и формы отдельных частиц. Для крупности 5 *мк* и выше форма зерен определяется с помощью обычного микроскопа. Несколько большую трудность представляет измерение третьего размера частицы — ее высоты. Для этой цели предложен метод измерения базы смещения столика микроскопа при последовательной фокусировке его на вершине частицы и затем предметном стекле. Погрешность метода для частиц крупностью около 75 *мк* составляет 1 *мк*.

Точность метода может быть повышена при использовании в качестве фиксатора смещения специального микрометра [94]. Частицы мельче 5 *мк* измерить значительно труднее. Особую трудность представляют первичные шламы, размеры частиц которых часто оказываются менее 1 *мк*. В этом случае приходится ограничиваться двумя измерениями, поскольку частицы находятся практически за пределами разрешающей способности оптического микроскопа. Правда, имеются данные о возможном применении

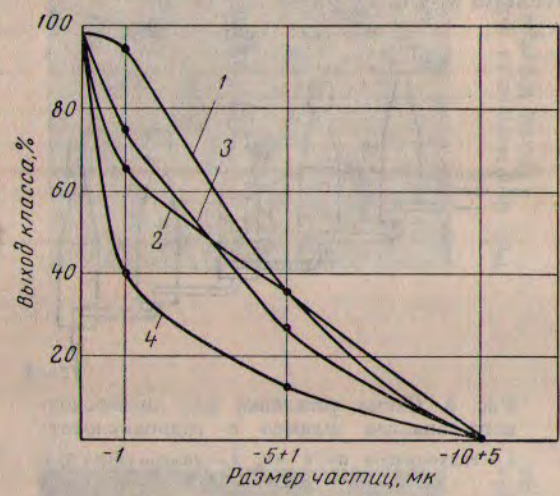


Рис. 5. Гранулометрическая характеристика шламов:

1 — кварц; *2* — магнетит; *3* — ильменит; *4* — глина

для этой цели электронных микроскопов, здесь высоту частиц определяют по тени напыления. По величине отбрасываемой тени и ее углу рассчитывают высоту частички [242].

Помимо прямого определения размера тончайших частиц, осуществляемого также по рассеянию электромагнитных волн, применяют косвенные методы, основанные на зависимости величины рассеивания от объема частиц. Это — рентгеновский метод и световой. Широко используются методы седиментации, селективного разделения, адсорбционный, диффузионный, метод теплопроводности во влажной среде и т. п.

Подробный обзор новейших методов определения размеров частиц приведен в работе Э. Суйто [236].

Гранулометрический анализ шламов может быть выполнен значительно быстрее, если отстаивание вести в центробежном поле. Имеются данные об успешной классификации тонких частиц

крупностью 8—4 *мк* в аппарате, состоящем из пяти циклонов диаметром по 76 *мм*, соединенных по схеме, показанной на рис. 6. Установка позволяет классифицировать до 12 проб в день. При этом каждое определение длится всего 15—35 *мин* в зависимости от минимальной крупности разделения.

Исследования тонких порошков под микроскопом показали, что отдельные частицы при измельчении до 7—10 *мк* характеризуются постоянным соотношением основных размеров: средней длины, ширины и высоты. Независимо от режима и способа измельчения (в шаровой мельнице, стержневой и даже в ступке) это отношение остается постоянным [93, 147], таким же как и для зерен относительно крупных размеров [179].

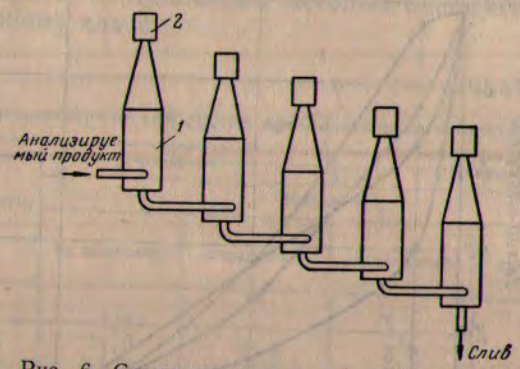


Рис. 6. Схема установки для дисперсионного анализа шламов в гидроциклонах:
1 — гидроциклон *d*=76 *мм*; *2* — камера сбора продукта классификации

По-видимому, форма откалывающихся частиц в значительной мере определяется физико-механическими свойствами дробимого материала, поэтому уместно ожидать для более тонких частиц сохранение постоянной формы зерен. В пользу этого говорят результаты электронно-микроскопического исследования природных фосфатов (рис. 7). Частицы апатита и фосфорита крупностью 1—2 *мк*, так же как и более крупные зерна, имеют угловатое очертание. Местами они изрезаны сколами. На частицах эстонского фосфорита прослеживаются острая зазубренность краев и элементы сквозной ячеистой структуры. В большом количестве отмечено присутствие еще более тонких частиц тоже неправильной формы [29].

При измельчении твердых минералов типа корунда тонкие частицы также по форме мало отличаются от более крупных аналогов (рис. 8) [92].

Определение поверхности шламовых частиц не всегда может быть осуществлено методами, применяемыми при изучении крупнозернистого материала. В частности, оценка общей поверхности

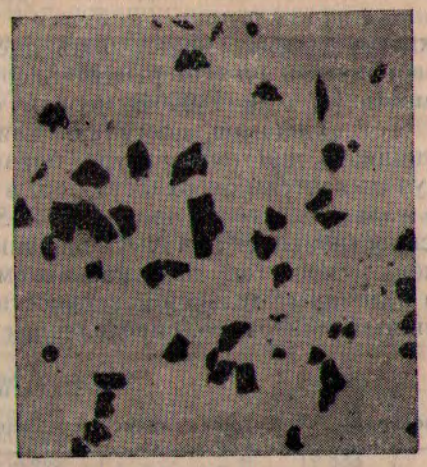


Рис. 8. Электронная фотография тонких частиц корунда (x5000)



Рис. 7. Электронная фотография частиц апатита крупностью 1—2 *мк*

путем измерения частной поверхности, приходящейся на долю отдельной частицы и пересчитанной по кривой распределения на весь продукт, отличается невысокой точностью. Расчетный фактор формы искажает долю поверхности, приходящейся на трещины, впадины и изъяны, только частично видимые в электронном микроскопе.

Удельная поверхность шламов может быть оценена наиболее полно методами, основанными на измерениях адсорбции [17, 214] и воздухопроницаемости [47—49, 110]. В первом случае определяется поверхность частиц шламов, доступная для молекул простых веществ, находящихся при температуре, близкой к точке их кипения. При этом учитывается поверхность пор, в которые молекулы применяемого газа могут еще проникнуть. Этот метод получил широкое распространение при исследовании поверхности дисперсных порошков и известен под названием метода БЭТ. В табл. 6 приведены величины удельной поверхности наиболее распространенных глинистых минералов, определенные путем газовой адсорбции [42].

Таблица 6

Удельная поверхность некоторых глинистых минералов

Минерал	Температура определения, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$
Каолинит (−0,3 *мк*) . . .	30	15,5
Иллит (−0,3 *мк*)	30	97,1
Монтмориллонит	30	15,5
Галлуазит	30	43,2

В отечественной практике обогащения для оценки удельной поверхности получил распространение метод Б. В. Дерягина, основанный на измерении сопротивления тонкодиспергированного материала протеканию разреженного газа. Практически метод более прост и позволяет оценить всю внешнюю поверхность минералов, доступную молекулам реагентов. Полученные нами на приборе Б. В. Дерягина данные (табл. 7) хорошо согласуются с результатами аналогичных измерений других авторов.

Недостатком перечисленных методов является то, что они измеряют внешнюю поверхность шламовых частиц в сухом состоянии. Это несущественное с точки зрения определения поверхности кварцевых и других подобных шламов обстоятельство имеет большое значение при анализе глинистых минералов, набухающих в воде. Например, адсорбционная способность монтмориллонита в воде определяется не только внешней, но и внутренней поверхностью. Поэтому при анализе его поглотительной способности нужно учитывать значительно большую удельную поверхность. Теоретически при длительном диспергировании она равняется $8 \cdot 10^6$ $см^2/г$ [42].

Способность монтмориллонита к набуханию обусловлена его структурой. Вообще структурный анализ при изучении шламовых частиц не получил широкого распространения. Имеющиеся отдельные работы посвящены изучению чистых минералов. Ранее уже говорилось о характерной особенности тонких частиц кварца, выражающейся в образовании на его поверхности в процессе измельчения аморфного слоя. Можно предположить, что и другие минералы в процессе диспергирования покрываются участками нарушенной структуры, сохраняя в остальном свойственную им кристаллическую решетку.

Таблица 7

Удельная поверхность шламов, зернистого кварца и ильменита [116]

Материал	Поверхность, $см^2/г$	Средний диаметр частиц, *мк*
Шламы:		
глинистые	41 600	0,57
цирконовые	35 926	0,36
кварцевые	19 833	1,14
ильменитовые	30 922	0,52
касситеритовые	25 771	0,34
магнетитовые	33 128	0,37
Кварц (зернистый) . . .	135	168,00
Ильменит (зернистый) . .	178	73,00

Изучение атомной структуры порошковых минералов производится методами рентгеноструктурного и электронографического анализа. Теоретические основы этих методов тождественны. Каждое вещество в соответствии со своей структурой при съемке обеспечивает появление определенной дифракционной картины, аналитическое рассмотрение которой позволяет определить местонахождения отдельных атомов. Глинистые минералы образованы хорошо установленной слоистой структурой. На рис. 9 дано схематическое изображение последовательности слоев в некоторых минералах [236]. Монтмориллонит и галлуазит в отличие от каолинита содержат в структуре воду. Наличие слоя воды обеспечивает их набухание и проникновение в межслоевое пространство обменных катионов и молекул органических веществ.

Для монтмориллонита возможна структура с одним, двумя, тремя и четырьмя такими слоями воды. Количество гидратных ионов зависит от характера межслоевых катионов. Как показали опыты [142], молекулы органических жидкостей также могут образовывать до трех молекулярных слоев. В этом случае обменные катионы выполняют ту же роль, что и в комплексах с водой, хотя органические комплексы менее чувствительны к обмену катионов. Для галлуазита больше одного адсорбированного слоя

воды наблюдать не удавалось. По-видимому, адсорбцию реагентов на гидратированных минералах можно рассматривать как суммарный эффект, складывающийся из поверхностной адсорбции, типа каолинитовой, и внутренней, типа адсорбции на монтмориллоните. По характеру увеличения адсорбционной поверхности глинистых минералов их можно расположить в ряд каолинит → галлуазит → монтмориллонит. В соответствии с названным рядом следует ожидать возрастания отрицательной роли шламов, образованных этими минералами. В практике флотации имеются отдельные опыты, подтверждающие это положение [41].

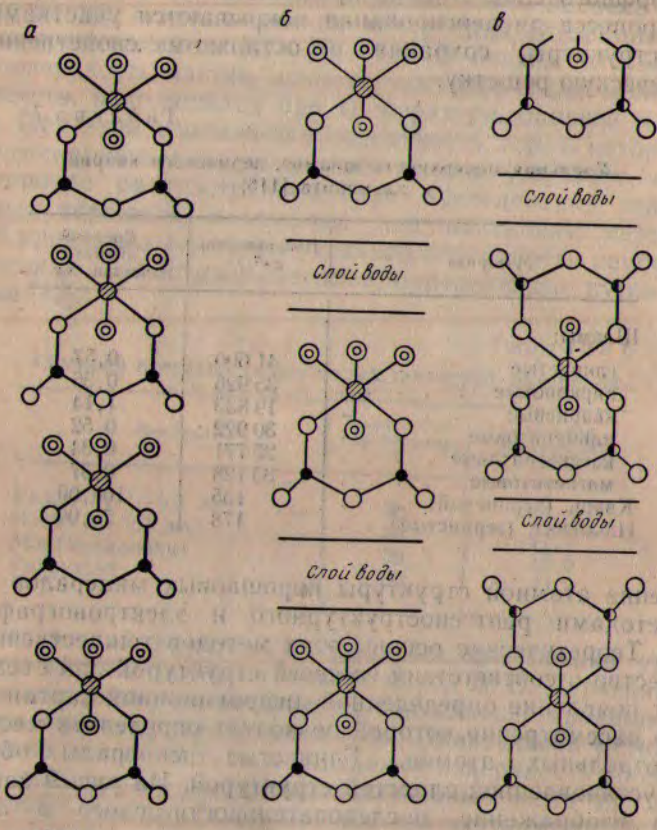


Рис. 9. Схематическое изображение последовательности слоев в минералах:

а — каолинит; *б* — гидратированный галлуазит; *в* — гидратированный монтмориллонит

Из приведенных данных видно также, что и без того высокая удельная поверхность шламов, образующаяся при тонком диспергировании минералов, для глин возрастает еще более.

Адсорбционная способность шламов по отношению к флотационным реагентам может быть определена косвенным путем по флотационной активности фильтрата, полученного из пульпы, содержавшей исследуемые реагенты и шламы. Если фильтрат вследствие контакта со шламами потерял способность вызывать флотацию, то можно допустить, что находившийся в нем ранее реагент в основном поглощен шламами. Варьируя концентрацию реагента, можно определить максимальную поглотительную способность шлама. Однако не следует забывать, что этот метод приемлем только тогда, когда имеется уверенность в том, что в результате контакта не происходит косвенных потерь реагентов, например вследствие выпадения их в осадок при взаимодействии с продуктами растворения шламов.

Относительная количественная оценка адсорбционной способности шламов может быть выполнена перманганатным методом, основанным на окислении по месту двойной связи радикала олеата перманганатом калия [110]. Навеска исследуемого шлама весом 10 *г* загружается в цилиндр, содержащий 50 *мл* раствора олеата натрия концентрацией 50 *мг/л*. Объем навески и количество реагента принимаются исходя из условий реального процесса флотации. После перемешивания в течение 10 *мин* и отстаивания производится декантация. Параллельно определяется количество перманганата калия, необходимое для окисления примесей, содержащихся в растворе без олеата натрия. По разности полученных результатов путем расчета и с помощью градуировочной кривой определяется остаточная концентрация олеата натрия. По разности между содержанием олеата натрия в растворе до и после помещения в него исследуемого шлама устанавливается его относительная адсорбционная емкость по отношению к данному реагенту.

Адсорбция шламами олеата натрия из водного раствора [116]

Шламы	Адсорбция олеата натрия, %
Кварцевые	12
Ильменитовые	52
Цирконовые	48
Касситеритовые	56

Количество адсорбированного реагента может быть определено наиболее точно с помощью радиометрического анализа, основанного на применении меченых атомов [15, 132]. В этом случае, помимо оценки изменения концентрации реагента в пульпе в результате его поглощения, можно непосредственно измерить активность поверхности шламов, определяемую содержанием адсорбированного вещества [133]. Эффективность метода применительно к тонким шламам доказана при изучении адсорбции сульфидами ксантогенатов и аэрофлотов, а также адсорбции глинистыми

шламами и шламами рутила, ильменита и циркона собирателя тридециловой жирной кислоты, содержащей радиоактивный углерод C^{14} [118].

Поскольку тридециловая кислота нерастворима в воде, из нее был приготовлен тридецилат натрия. После контакта с раствором реагента в течение 3—5 *мин* шламы отфильтровывались, подвергались промывке и высушиванию при температуре 50—60° С. Высушенная навеска на кассете из органического стекла вносилась под окошко торцового счетчика для измерения активности. Пересчет активности минеральных порошков из числа импульсов в единицы концентрации реагентов осуществлялся по специальным градуировочным кривым. Тридецилат натрия сильно адсорбируется поверхностью шламов и степень адсорбции растет с увеличением концентрации реагентов. При средней концентрации в растворе тридецилата натрия 14,2 *мг/л* ильменитовые шламы поглощали до 36% собирателя, циркониевые — до 37% и рутиловые — до 46%. Адсорбционная способность глинистых шламов в значительно большей мере зависит от концентрации собирателя в растворе. При малых концентрациях из раствора поглощается до 40% тридецилата натрия, а при более высоких — до 70% *.

Результаты опытов с применением метода радиометрии хорошо согласуются с данными, полученными ранее перманганатным методом.

Концентрация ионов на границе твердое — вода способствует появлению на поверхности раздела фаз заряда, плотность которого обусловливается величиной адсорбции. Для оценки плотности образующегося заряда используется величина электрокинетического потенциала, определяемая по величине потенциала перемещения частиц относительно среды. По величине и знаку электрокинетического потенциала в известной мере можно судить о способности тонких частиц образовывать шламовые покрытия на зернах минералов, подлежащих флотации. Однако было показано, что электрокинетический потенциал далеко не основной и единственный фактор, от которого зависит способность частиц прилипать друг к другу.

Величину электрокинетического потенциала шламовых частиц определяют путем электрофореза. Существует много различных устройств и приемов, позволяющих произвести эти замеры с достаточно высокой точностью. Они основываются на измерении скорости движения тонких частиц в растворе под действием электрического поля. В однородном поле электрокинетическая скорость частиц постоянная. Для относительно крупных частиц шлама определение скорости их движения может быть зафиксировано визуально по перемещению в единицу времени видимой границы оседания (или подъема) суспензии. Для более тонких частиц определение производится по смещению их в поле зрения микроскопа [40, 174].

* Опыты с меченой тридециловой кислотой выполнены в ЦНИГРИ Л. Н. Кузнецовой.

Величина электрокинетического потенциала системы зависит от очень многих факторов — от pH среды, характеристики применяемых реагентов, физико-химических свойств твердой фазы. Электрокинетический потенциал шламов должен исследоваться каждый раз применительно к поставленной задаче и все условия измерения, например при оценке эффекта налипания, должны сохраняться тождественными.

ГЛАВА II

ВЛИЯНИЕ ТОНКИХ ШЛАМОВ НА ФЛОТАЦИЮ

Механизм влияния тонких шламов на флотацию весьма разносторонен. Исследования А. Годэна и П. Малоземова [198] показали, что неудовлетворительная флотация тонких частиц сульфидных минералов зависит от двух факторов — снижения вероятности контакта частиц с пузырьками и влияния неизбежных ионов, адсорбирующихся на поверхности частиц и гидрофилизирующих ее. При этом первый фактор объясняет только малую скорость флотации тонких частиц, но не объясняет низкую избирательность их флотации и ухудшение флотации частиц нормальной флотационной крупности. Второй фактор в некоторых случаях оказывает незначительное влияние (например, в опытах с несульфидными минералами).

А. Годэн, С. И. Митрофанов [111] и другие отмечают, что одной из причин неселективной флотации тонких (мельче —5 *мк*) частиц является малая избирательность адсорбции очень небольших количеств собирателя. Малая масса этих частиц обусловливает столь небольшую величину сил, отрывающих их от пузырьков, что этого небольшого количества собирателя оказывается достаточно для флотации частиц всех минералов данного класса (сульфидных или несульфидных). Следовательно, возможность регулирования избирательности флотации с помощью реагентов у тонких классов резко снижается.

В то же время известны примеры вполне удовлетворительной флотации относительно несложных шламовых комплексов, таких, как барит—кварц [75], ильменит—кварц [116], сфалерит—галенит—кварц [220], с частицами размером менее 10 *мк* (5 *мк*). Хорошие результаты были получены также при флотации более сложных свинцово-цинковых руд одного промышленного месторождения в ФРГ [241], измельченных полностью до 5 *мк*.

Хотя тонкие классы минеральной смеси разделяются хуже, чем крупные, но все же при определенных условиях можно достичь удовлетворительной избирательности процесса (табл. 8). Даже из классов крупности —10 +5 *мк* и мельче можно получить

удовлетворительное извлечение (равное соответственно 72,77 и 78,77%) при достаточном содержании олова в концентратах [116].

Таблица 8

Результаты флотации смеси кварца с касситеритом различной крупности

Продукт	Выход, %	Содержание олова, %	Извлечение олова, %	Крупность питания, *мк*
Концентрат	6,93	51,07	93,14	
Хвосты	93,07	0,28	6,86	—74 +61
Исходный	100,0	3,80	100,0	
Концентрат	41,64	11,26	95,03	
Хвосты	58,36	0,42	4,97	—64 +43
Исходный	100,0	5,00	100,0	
Концентрат	49,58	12,93	97,54	
Хвосты	50,42	0,32	2,46	—43 +30
Исходный	100,0	1,60	100,0	
Концентрат	35,70	4,25	95,17	
Хвосты	64,30	0,12	4,83	—30 +20
Исходный	100,0	1,60	100,0	
Концентрат	31,60	5,40	94,68	
Хвосты	68,40	0,14	5,32	—20 +10
Исходный	100,0	1,80	100,0	
Концентрат	26,70	4,40	72,77	
Хвосты	73,30	0,60	27,23	—10 +5
Исходный	100,0	1,61	100,0	
Концентрат	37,10	2,89	78,74	
Хвосты	62,90	0,46	21,26	—5
Исходный	100,0	1,36	100,0	

Если не касаться механизма рассматриваемых процессов, то на основании приведенного сравнения конечных результатов флотации шламовых частиц может сложиться противоречивое представление о флотируемости тонких зерен. С одной стороны, при малой вероятности соударения тонких частиц с пузырьками воздуха флотация затрудняется, с другой, — при повышенной склонности этих частиц к адсорбции реагентов она растет.

Таким образом, для правильной и всесторонней оценки роли и поведения тонких шламов во флотации необходим комплексный учет по возможности всех факторов, оказывающих влияние на этот процесс. Ниже приведена общая характеристика основных факторов, влияющих на флотацию в присутствии шламов:

1) снижение степени прилипания тонких частиц к пузырькам, вследствие малой вероятности соударения их и недостаточно тонкого гидратного слоя в области контакта;

2) ухудшение флотации частиц нормальной крупности вследствие:

образования на них шламовых покрытий;

блокирования поверхности пузырьков;

взаимодействия шламов с реагентами;

3) ухудшение избирательности флотации частиц малых размеров вследствие:

неизбирательного взаимодействия тонких частиц с реагентами;

увеличения концентрации в жидкой фазе продуктов растворения минералов;

ухудшения условий вторичной концентрации минералов в пене;

возможного увеличения скорости окисления поверхности сульфидных частиц;

возможного возрастания реакций двойного обмена;

4) возрастание расхода реагентов, усложнение транспортирования и обработки пены и др.

Следует отметить, что степень изученности отдельных факторов различна. Одни из них (например, склонность к образованию покровов на других частицах и пузырьках, способность активно поглощать реагенты, малая вероятность надлежащего контакта с пузырьками и др.) изучены сравнительно полно, другие (большая окисляемость, высокая растворимость) — находятся в стадии изучения. О роли некоторых факторов (подверженности реакциям ионного обмена, неизбирательной адсорбции реагентов и др.) пока приходится говорить в предположительной форме.

ГЛАВА III

ШЛАМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЧАСТИЦАХ МИНЕРАЛОВ

1. Механизм образования шламовых покрытий

Важным фактором отрицательного влияния шламов на флотацию является их способность в определенных условиях налипать на поверхность более крупных зерен. Образующиеся таким путем шламовые покрытия могут затруднить флотацию минералов, обычно легко разделяемых в отсутствии шламов.

Опыты Банкофа и Сана показали, что шламовые покрытия во всех случаях препятствуют прилипанию частиц минералов к воздушным пузырькам независимо от того, принадлежат ли шламовые частицы к флотируемым минералам или к минералам пустой породы. Также отмечено отрицательное действие на флотацию шламовых покрытий вне зависимости от химической

природы более крупных частиц [154]. Эти выводы были подтверждены более поздними исследованиями, которыми установлено, что шламы рудных и нерудных минералов в реальных условиях флотации образуют покрытия на всех минеральных частицах, хотя и разной плотности [118, 124, 196, 208, 232]. Однако этими исследованиями показано, что депрессирующее действие шламовых покрытий на флотацию минералов зависит не только от плотности покрытий и природы шламовых частиц, но и от прочности их прилипания к минеральной поверхности. Без учета последнего фактора, например, трудно объяснить механизм рассматриваемого ниже нового процесса флотации шламовых частиц с помощью минералов-носителей.

Значительную роль играет действие шламов при образовании ими шламового барьера, влияние которого неоднозначно в зависимости от характера шламовых покрытий и прочности их прилипания к минеральной поверхности. При соприкосновении с пузырьком воздуха минеральной частицы, покрытой шламом из гидрофобных частиц, шлам может частично отделиться от минеральной поверхности и перейти на пузырек, частица оторвется от пузырька, одновременно часть ее поверхности очистится от шлама.

Очевидно, что это возможно только при условии, если шламовые покрытия непрочно закреплены на минеральной поверхности. Если прочность прилипания достаточно велика и сами шламы гидрофобизированы, то при любой плотности покрытий и независимо от природы шламов они не оказывают депрессирующего действия на флотацию зернистых частиц [118].

Л. И. Стремовский на примере флотации фосфоритных руд оксигидрильными собирателями обосновывает механизм влияния шламов на флотацию также с учетом взаимодействия покрытых шламами минеральных частиц с пузырьками воздуха [154]. Он приходит к выводу, что депрессирующее действие шламов проявляется в задержке флотации нешламовых частиц и имеет временный характер, т. е. депрессия шламами, как следствие образования шламовых покрытий, не является необратимой.

Механизм образования шламовых покрытий разными авторами трактуется неоднозначно, что, несомненно, является следствием сложности происходящих при этом физико-химических процессов.

Сторонники химической гипотезы предполагают, что шламовые частицы пустой породы могут весьма прочно прикрепляться к поверхности сульфидных минералов благодаря химическому взаимодействию между ионами обоих минералов. В частности, кальцитовые шламовые пленки на галените образуются при взаимодействии между ионами свинца поверхности галенита и карбонатными ионами кальцита. В результате образуется почти нерастворимый углистый свинец, который затем действует как цемент между поверхностью галенита и шламовой частицей [147].

С. И. Митрофанов также допускает возможность образования шламовых пленок за счет химических связей, рассматривая шламовые частицы как макроионы или молекулы, которые при наличии ионов, дающих соединения с ионами решетки минерала, как бы достраивают ее [111].

На основании изучения катафореза минеральных суспензий К. Инс [57], С. Сан [233], а позднее А. Доренфельд [189] и Д. Фюрстенау с сотрудниками [196] пришли к выводу, что образование шламовых покрытий определяется знаком и величиной заряда частицы и шлама.

Коагуляционный механизм образования шламовых покрытий изучался Б. В. Дерягиным. Налипание шламов он наблюдал в следующих случаях:

если электрокинетический потенциал минеральных и шламовых частиц высокий и противоположного знака;

если электрокинетический потенциал шламовых частиц значителен, а минеральных частиц мал, но обратного знака;

если электрокинетический потенциал шламовых частиц мал.

Анализируя причины отрицательного влияния на флотацию шламов, В. И. Классен в принципе считает возможным два варианта механизма налипания шламовых частиц на остальные минеральные зерна — вследствие их химического взаимодействия и чисто коагуляционно-флокуляционным путем. При этом второй путь отражает наиболее общий механизм образования шламовых покрытий [77]. Результаты последних исследований, более детально раскрывающие механизм образования шламовых покрытий во времени и с учетом высокой реакционной способности шламовых частиц, в основных чертах подтверждают реальность обоих механизмов образования шламовых покрытий.

В образовании шламовых покрытий определяющая роль принадлежит состоянию поверхности шламовых частиц и крупности зерен разделяемых минералов. Выше обращалось внимание на различие в степени активности отдельных участков зерен флотируемых минералов и на возрастание реакционной способности частиц шламов.

Перемещаясь в пульпе минеральные частицы в зависимости от дисперсности и состояния их поверхности имеют различные скорости и траектории движения. Шламовые частицы сталкиваются с крупными зернами. Отдельные соударения могут оказаться эффективными и привести к прилипанию частиц шлама. Слипание происходит при контактировании тех участков, где гидратная защита слабее.

По П. А. Ребиндеру слипание частиц происходит в результате преодоления энергетического барьера, созданного гидратными оболочками. На его преодоление расходуется кинетическая энергия соударяющихся частиц [140]. Число благоприятных для прилипания соударений зависит от концентрации шламовых частиц, условий перемешивания и состояния поверхности [196].

Увеличение содержания в пульпе шламов способствует повышению вероятности соударения частиц и тем самым вероятности слипания. В этих условиях плотность шламового покрытия будет повышаться (рис. 10). Как и в случае столкновения частиц с пузырьками воздуха, элементарный акт прилипания шламовых частиц к крупным зернам складывается из соударения частиц, утонения гидратной прослойки и формирования площадки контакта. Благоприятным условием для соударения зерна со шламовой частицей является скорость движения, обеспечивающая начальное утонение гидратной прослойки. Если же масса движущихся частиц,

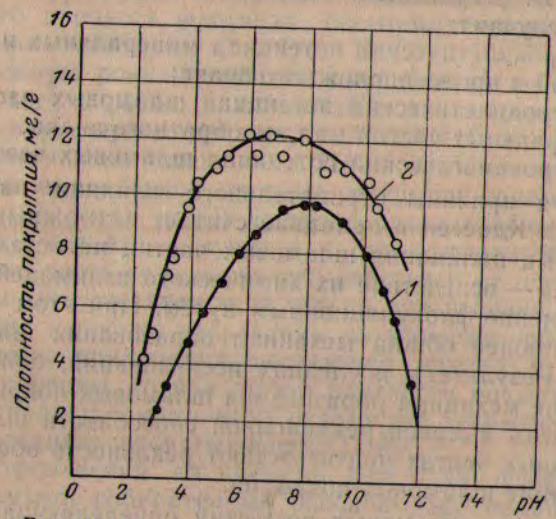


Рис. 10. Влияние концентрации шламов и pH на плотность покрытия кварца шламами Fe_2O_3 без собирателя:

1 — 1 *г/л*; *2* — 2 *г/л*

их скорость или угол встречи окажутся не оптимальными, то закрепления их не произойдет. В первый момент после утонения гидратной прослойки тонкая частица на поверхности зерна находится в состоянии метастабильного контакта, в процессе которого возможен ее отрыв. Было установлено, что при непродолжительном контакте прилипание равно нулю [50]. И только со временем происходит закрепление шламовой частицы, обеспечивающее образование шламового покрытия. С помощью микроскопа удается наблюдать, как тонкая частичка, прилипшая к твердой поверхности в жидкости, некоторое время совершает колебательное движение, после чего либо отрывается, либо застывает [182]. Тончайший слой жидкости между слипшимися частицами иногда можно наблюдать под микроскопом [205]. Как показывают опыты, его толщина зависит от свойств поверхности и среды и достигает 0,1 *мк* [140, 161].

Прилипшие шламы, особенно в первый момент, могут перемещаться, скользить по поверхности крупных зерен. Под влиянием ряда гидродинамических факторов, а также вследствие столкновения крупных минеральных частиц некоторые шламовые частицы вновь отрываются от них. В итоге для каждой пульпы и условий перемешивания устанавливаются некоторые равновесные размеры шламового покрытия.

Подвижность шламового покрытия иллюстрируется данными непосредственных наблюдений, приведенными на рис. 11 *а, б, в* [189]. По мере «старения» контакта подвижность шламовых частиц уменьшается. Было установлено, что коэффициент прилипания

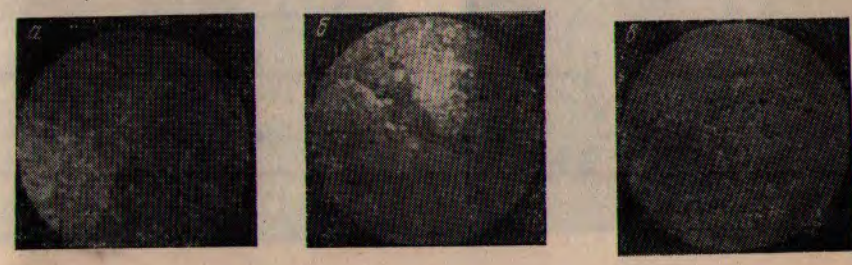


Рис. 11. Смещение шламового покрова на поверхности зерен

продолжает расти даже после 16 *ч* контактирования. При этом влияние времени в значительно большей мере сказывается на особенно тонких частицах. В качестве примера приведем в табл. 9 данные Г. И. Фукса с сотрудниками [163].

Таблица 9

Влияние дисперсности и времени контакта на минимальный коэффициент прилипания частиц кварца к поверхности кварца в воде

Диаметр частиц, *мк*	Время, *мин*		
	10	30	960
0,8	0,287	0,424	3,730
1,5	0,194	0,268	1,000
2,5	0,123	0,167	0,554
5,0	0,088	0,123	0,488

Прочность прилипания шламовых частиц кварца к шлифу кварца увеличивается с ростом дисперсности частиц.

По-видимому, старение промежуточного слоя связано с диффузионным перераспределением ионов в гидратных оболочках слипшихся частиц. Упрочнение связи может длиться до полного изменения структурных свойств промежуточного слоя и перехода

находящейся в нем воды в новое физическое состояние, отличающееся большей плотностью и вязкостью. На строение промежуточного слоя оказывает влияние насыщенность поверхности тонкодиспергированных частиц некомпенсированными молекулярными связями. Не исключено, что в процессе формирования остаточного гидратного слоя высокая реакционная способность тонких частиц

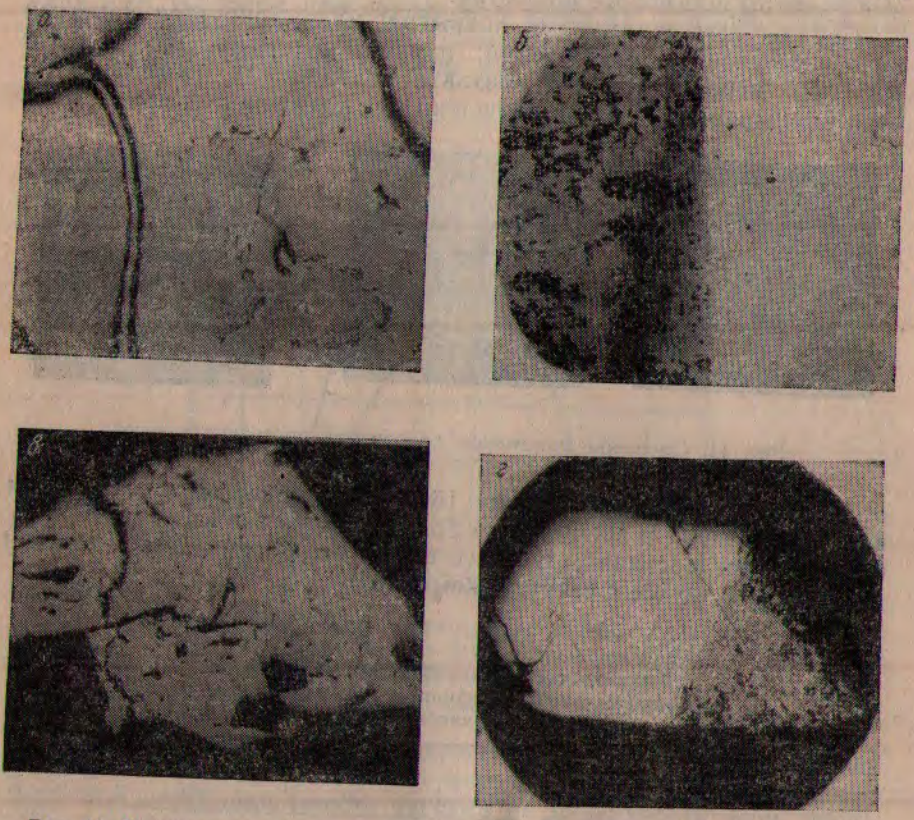


Рис. 12. Характер глинистых шламовых покрытий на зернах кварца (*а* и *б*) и ильменита (*в* и *г*) (×30):

а и *в* — без собирателя; *б* и *г* — в присутствии собирателя

активирует обменные реакции между соприкасающимися частицами.

Определенные поверхностно-активные вещества, введенные в пульпу, оказывают влияние на степень гидратации поверхности минералов. Адсорбируясь на наиболее активных участках поверхности, они увеличивают степень ее неоднородности и способствуют снижению толщины и устойчивости гидратного слоя. В этих условиях соударение частиц значительно чаще сопровождается их слипанием. Плотность образующихся при этом шламовых покрытий резко возрастает. Снижение энергетического барьера делает возможным возникновение контакта при весьма малых энергиях соударения.

Опыты показали, что при отсутствии реагентов плотность шламового покрытия зависит в основном от минералогических свойств

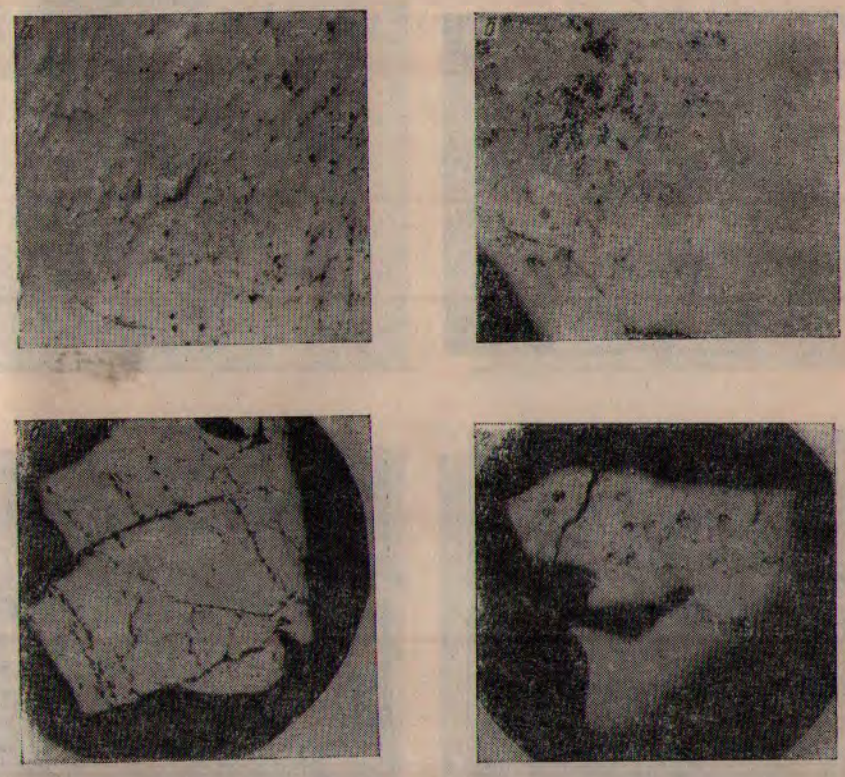


Рис. 13. Характер кварцевых шламовых покрытий на зернах кварца (*а* и *б*) и ильменита (*в* и *г*) (×30):

а и *в* — без собирателя; *б* и *г* — в присутствии собирателя

соприкасающихся частиц и pH среды. Так, например, кварцевые и глинистые шламы без собирателя не образуют видимых шламовых покрытий на зернах кварца и ильменита. В тех же условиях шламы циркона и граната налипают на кварц и ильменит достаточно плотно (рис. 12—15).

В присутствии собирателя характер и структура шламовых покрытий меняются. Происходит нивелирование индивидуальных свойств шламов, обусловленное природой их поверхности.

В присутствии собирателя шламы образуют плотные, хлопьевидные покрытия [118].

Аналогичные шламовые покровы наблюдаются на поверхности угольных частиц. Несмотря на то, что электрокинетический потенциал поверхности угольных зерен, равный 25 *мв*, мало отличался

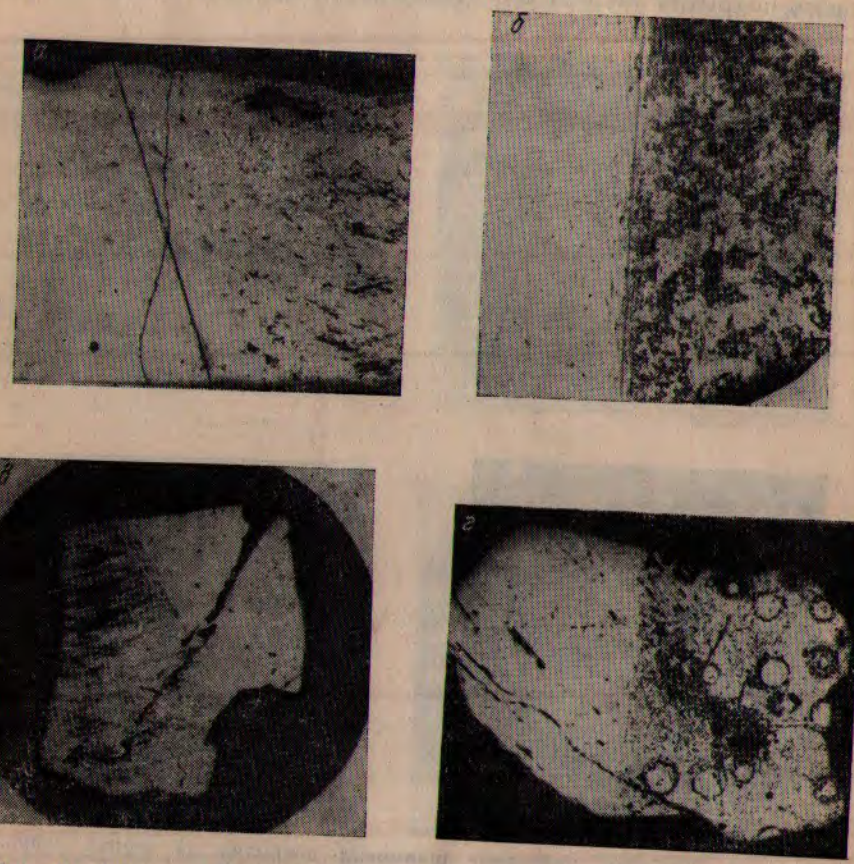


Рис. 14. Характер цирконовых шламовых покрытий на зернах кварца (*а* и *б*) и ильменита (*в* и *г*) (×30):

а и *в* — без собирателя; *б* и *г* — в присутствии собирателя

от потенциала поверхности частиц глинистого шлама (31 *мв*), шламовые покрытия все равно возникали, но сила прилипания частиц была значительно меньшей [208].

Наблюдаемое в отдельных случаях на рудах химическое взаимодействие шламовых частиц с зернами разделяемых минералов следует рассматривать скорее как следствие образования шламового покрытия, а не его первопричину.

Стабилизация пульпы, увеличение степени гидратации поверхности, достигаемое путем применения реагентов-пептизаторов, наоборот, устраняет слипание частиц (рис. 16) [77].

Наиболее устойчивые покрытия могут возникать из частиц шламов, отличающихся высоким зарядом поверхности противоположного знака. В связи с этим мелкие частицы хуже налипают

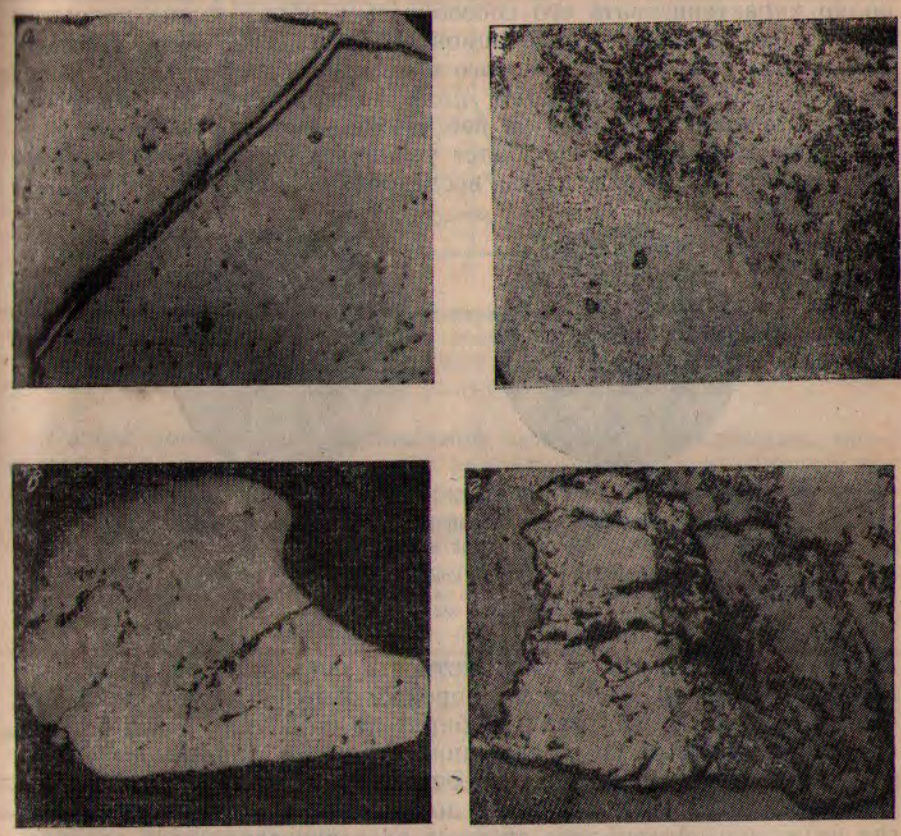


Рис. 15. Характер гранатовых шламовых покрытий на зернах кварца (*а* и *б*) и ильменита (*в* и *г*) (×30):

а и *в* — без собирателя; *б* и *г* — в присутствии собирателя

на крупные частицы этого же минерала, хотя образование небольшого покрова и здесь не исключено [231]. Увеличение концентрации шламов приводит к наиболее полному использованию участков относительно слабой гидратации. Для рудных суспензий, содержащих шламы различных минералов, в образовании шламового покрытия будет наблюдаться определенная селекция в пользу частиц более высоко разнящихся по заряду. Прочность налипания частиц

с помощью ван-дер-ваальсовых сил будет ослабляться развитым остаточным гидратным слоем, поэтому налипание шламовых частиц на более крупные частицы в отсутствии собирателя можно наблюдать в лабораториях только при весьма осторожном препарировании образцов. Высокая же плотность шламового покрытия на полированных поверхностях минералов объясняется высокой активностью поверхностного слоя и не может достаточно полно характеризовать его способность к образованию покрытий в условиях реального флотационного процесса. При введении собирателя плотность шламового покрытия возрастает, что может быть объяснено увеличением доли поверхности благоприятной с точки зрения налипания на нее частиц шлама. Увеличение концентрации собирателя еще более усиливает плотность шламового покрытия [196]. В опытах по исследованию влияния добавления

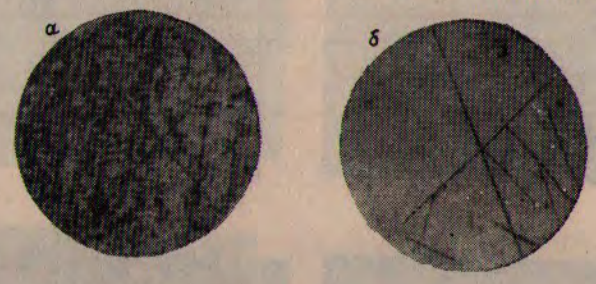


Рис. 16. Микрофотография налипания тонких шламов на поверхность крупной частицы:

а — поверхность галенита, контактировавшая в течение 15 *мин* с тонкими шламами кальцита (×500); *б* — то же, в присутствии жидкого стекла

додецилацетата аммония на плотность покрытия, образованного шламами окислов железа на порошке корунда, было показано, что увеличение концентрации собирателя до 30 *кг/т* почти в 9 раз повышает удельное его содержание. Характер зависимости плотности покрова от pH среды [120] остается прежним (рис. 17). Максимальной плотности покрытие достигает при pH=8, т. е. там, где возможно образование двойных электрических слоев противоположного знака. Нулевая точка заряда для окислов железа и алюминия находится соответственно при pH=8 и pH=9,5. При бóльших значениях pH указанные минералы образуют отрицательно заряженную поверхность.

Увеличение плотности покрытия лимитируется общей величиной поверхности шламовых частиц. В пределе возможно полное покрытие. На рис. 18 показано изменение плотности шламового покрытия на галените [196], обработанном калиевым этиловым ксантогенатом (при концентрации 25 *мг/л* и pH=6,4).

Условия этого опыта благоприятствуют максимальному слипанию частиц. Заряд поверхности частиц разноименный. Максималь-

ная плотность слоя налипающих частиц — около 1,4 *мг* шлама на грамм галенита — достигается при содержании окислов железа в пульпе 0,32 *г/л*.

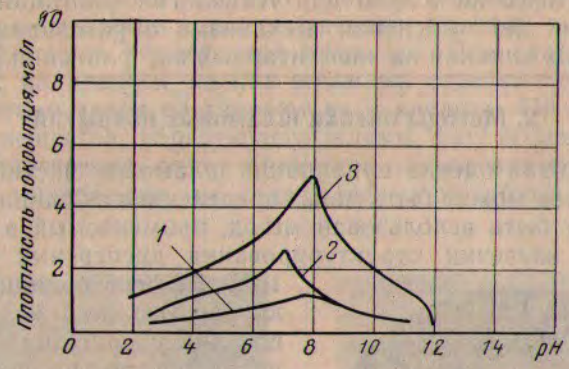


Рис. 17. Влияние концентрации собирателя на плотность шламового покрытия Fe_2O_3 на корунде:

1 — без собирателя; *2* — 12,5 *мг/л*; *3* — 30 *мг/л*

Расчет поверхности, занимаемой шламовыми частицами, проведенный с учетом толщины их гидратной оболочки показывает, что занимаемая ими площадь приближается к расчетной суммарной поверхности частиц галенита данной крупности.

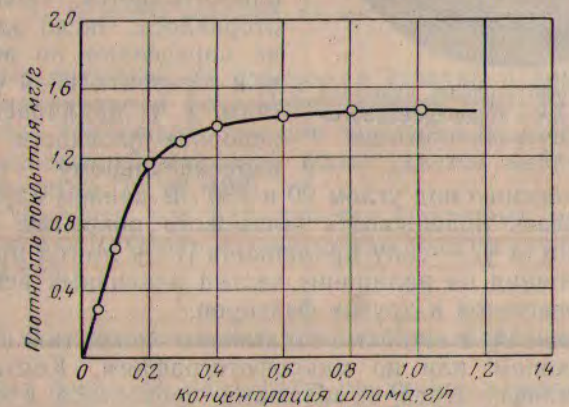


Рис. 18. Плотность покрытия галенита шламами Fe_2O_3 при расходе собирателя 25 *мг/л*, pH=6,4

Шламовые покрытия могут образовываться не только на твердых частицах. Наблюдения показывают, что они возникают также на пузырьках воздуха и на эмульсионных капельках аполярных реагентов. Методы изучения этих покрытий имеют много общего,

хотя специфика рассматриваемых систем (газообразная и жидкая фазы) накладывает определенный отпечаток. Совместное изучение шламовых покрытий на зернах, пузырьках и капельках представляет интерес не только для технологии флотации тончайших частиц, но и для выяснения механизма образования шламовых покровов и их влияния на элементарный акт флотации.

2. Методы оценки шламовых покрытий

Качественная оценка прилипания шламовых частиц к поверхности минералов может быть дана определением их слипаемости. Для этого может быть использован метод, применяемый в коллоидной химии при изучении структурирования дисперсных систем [162, 182]. Эффект прилипания частиц крупностью до 1 *мк* оценивается по числу адгезии — отношению числа частиц, прилипших к поверхности крупных зерен после действия некоторой силы, к общему числу частиц, осевших вначале. С помощью микроскопа подсчитывается число частиц, прилипших к плоскости зерна, затем плоскость постепенно наклоняется и для определенного положения подсчитывается, сколько частиц оторвалось. Число адгезии обычно определяют по вертикальной γ_t и горизонтальной γ_n поверхностям, т. е. прилипаемость после поворота плоскости контакта к первоначальному горизонтальному ее положению под углом 90 и 180°. В данном случае γ_t будет характеризовать подвижность шламового покрытия, статическое трение частиц, а γ_n — силу прилипания [163]. Метод применим при изучении влияния на налипание частиц различных регулирующих добавок и реагентов и других факторов.



Рис. 19. Микрофотография пузырька диаметром 1 *мм*, «бронированного» тонкими шламовыми частицами

Относительная плотность шламового покрытия определяется под микроскопом или по микрофотографиям. Контактирование эталонных шлифов-зерен со шламами проводится в камере флотационной машины в условиях, максимально приближенных к реальному процессу. Обработка поверхности после контактирования заключается в легком промывании поверхности дистиллированной водой и подсушивании образца [110]. Хотя этот метод и является наиболее распространенным, его применение связано с большими допущениями. Полировка поверхности образца не только нивелирует ее свойства, но и изменяет их. Как было показано в главе I, в данном случае приходится иметь дело с искусственно активированным минералом, свойства которого не отвечают действительному состоянию поверхности.

Значительно точнее исследование покрытий, образованных на естественных минералах. Ценность метода возрастает при использовании его в сочетании с количественным методом измерения содержания фракции, образующей покрытие. Для этого минеральные зерна с налипшими на них шламами отделяют от остальной массы пульпы и затем растворяют их в кислоте. По содержанию в растворе вещества, образующего шламы, рассчитывается их количество. Естественно, метод применим для оценки покрытий, образованных минералами, не содержащими подобных химических элементов.

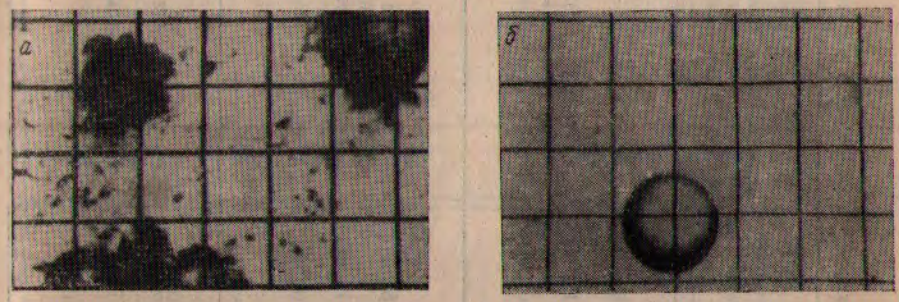


Рис. 20. Микрофотография капельки реагента, покрытой шламами:
а — без подачи депрессора; *б* — при подаче депрессора

Шламовые покрытия на пузырьках воздуха и капельках реагентов устанавливаются фотографированием (рис. 19 и 20). Концентрирование тончайших шламов крупностью менее 10 *мк* на капельках всплывшей масляной фазы удается наблюдать с помощью микроскопа [77, 97, 192].

Следует отметить, что большинство описанных методов дают качественную или в лучшем случае полуколичественную оценку шламовых покрытий.

3. Влияние шламовых покрытий на флотацию

Шламовые покрытия оказывают различное влияние на флотацию. В табл. 10 приведены результаты флотации кварцево-ильменитовой смеси при добавлении к ней тонких шламов, состоящих из глины, кварца, циркона, граната, ильменита и магнетита.

В качестве собирателя использовался окисленный петролатум. Смесь кварца и ильменита с добавленными к ней шламами перемешивали с водой 1 *мин*. Затем к смеси добавляли соду (1 *кг/т*) и окисленный петролатум (1,5 *кг/т*). После перемешивания (1 *мин*) проводилась флотация. Навески шламов подбирались

Таблица 10

Влияние добавления тонких шламов на флотацию смеси кварца и ильменита и характер шламовых покрытий

Шламы	Количество шламов, *г*	Продукт	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Характер шламовых покрытий	
					без собирателя	с собирателем
Без шламов	—	Концентрат .	21,40	86,9	—	—
		Хвосты . . .	1,40	13,1		
		Исходный . .	7,46	100,0		
Ильменитовые	0,94	Концентрат .	11,20	85,4	На зернах кварца и ильменита едва видимые редкие пленки шлама	На зернах кварца и ильменита ясно видимые пленки шлама
		Хвосты . . .	2,53	14,6		
		Исходный . .	7,46	100,0		
Магнетитовые	0,92	Концентрат .	14,20	83,5	На зернах кварца и ильменита редкая точечная пленка (см. рис. 13, *а*)	На зернах кварца и ильменита пленки средней плотности, местами хлопьевидные (см. рис. 13, *б*)
		Хвосты . . .	2,20	16,5		
		Исходный . .	7,44	100,0		
Гранатовые	0,68	Концентрат .	29,80	76,1	На зернах кварца и ильменита нет пленок (см. рис. 16, *а*)	На зернах кварца и ильменита плотные хлопьевидные пленки шлама (см. рис. 16, *б*)
		Хвосты . . .	2,20	23,9		
		Исходный . .	7,44	100,0		
Кварцевые	1,02	Концентрат .	32,60	76,0	На зернах кварца и ильменита пленки не обнаружены (см. рис. 14, *а*)	На зернах кварца и ильменита пленки средней плотности, местами хлопьевидные (см. рис. 14, *б*)
		Хвосты . . .	2,10	24,0		
		Исходный . .	7,49	100,0		
Глинистые	0,5	Концентрат .	30,40	70,2	На зернах кварца и ильменита едва заметные рассеянные пленки	На зернах кварца и ильменита едва заметные рассеянные пленки
		Хвосты . . .	2,70	29,8		
		Исходный . .	7,39	100,0		
Цирконовые	0,74	Концентрат .	29,70	69,2	На зернах кварца пленка средней плотности, на зернах ильменита — плотная пленка (см. рис. 15, *а*)	На зернах кварца и ильменита плотная, хлопьевидная пленка (см. рис. 15, *б*)
		Хвосты . . .	2,78	30,8		
		Исходный . .	7,40	100,0		

в соответствии с их удельной поверхностью так, чтобы поверхность адсорбции во всех случаях оставалась постоянной. Присутствие в пульпе шламов, состоящих их глины и циркона, сказывается на флотации наиболее ощутимо: извлечение падает на 16,9—17,7%. Покрытия, образованные шламами, состоящими из ильменита, снижают извлечение ильменита всего на 1,5% [118].

Влияние на флотацию магнетитовых и особенно ильменитовых шламов осложняется тем, что они насыщают пульпу ионами железа и активируют флотацию кварца и других нерудных минералов, одновременно подавляя флотацию рудных минералов. В этом

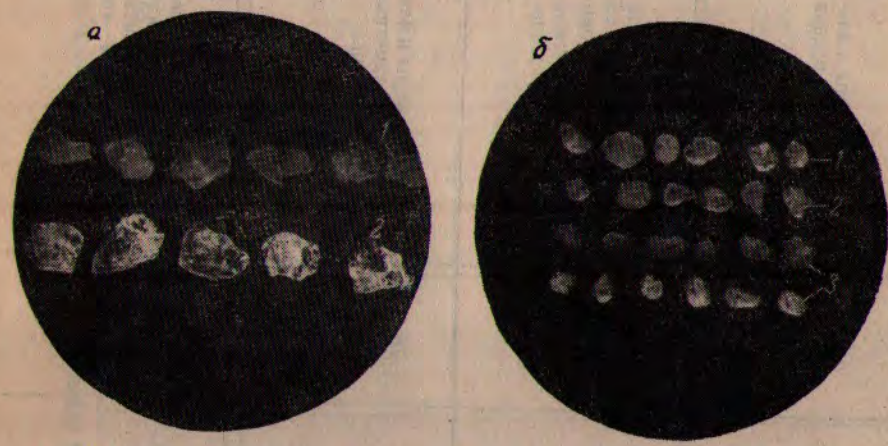


Рис. 21. Зерна кварца Украинского (*а*) и Новозыбковского (*б*) месторождений, сфлотированные (*1*) и несфлотированные (*2*) в присутствии ильменито-кварцевых шламов, а также исходные зерна (*3*), не обработанные шламами (×20)

случае подавление флотации сопровождается не повышением, а понижением избирательности разделения несульфидных минералов.

В ряде случаев при изучении влияния шламов различной природы прямой связи между плотностью шламовых покрытий и подавлением ими флотации минеральных частиц не наблюдается. Например, в содовой среде глинистые шламы резко снижают флотируемость кварцевых частиц при незначительных шламовых покрытиях. Ильменитовые и цирконовые шламы, образуя одинаковые покрытия, действуют по-разному.

Различие в степени подавляющего действия шламового покрытия связано с особенностью взаимодействия шламовых частиц с поверхностью более крупных зерен. Однозначной зависимости между плотностью шламового покрытия не наблюдается. По-видимому, существенное значение имеет прочность прилипания шламовых частиц к минеральной поверхности. Неплотные легкоудаляемые покрытия влияют на прилипание при контакте с пузырьками воздуха эквивалентно, а иногда и в большей степени, чем плотные покрытия. В первом случае, вероятно, происходит отрыв частиц от пузырьков по шламовой прослойке, слабо связанной с флотируемым минералом и удаляемой с него пузырьками. На это указывает анализ продуктов флотации кварца, активированного железным купоросом (50 *г/т*). Извлечение кварца с применением в качестве собирателя смеси петролатума и керосина (1 : 1) составило 100%. При добавлении в пульпу (после перемешивания ее с собирателем) 1% ильменитовых шламов с частицами размером менее 10 *мк* извлечение снизилось до 48%. Однако сами по себе эти шламы отличаются высокой флотационной активностью. Изучение продуктов флотации показало, что в камерном продукте преобладают крупные зерна кварца (рис. 21, табл. 11).

Таблица 11

Гранулометрическая характеристика продуктов флотации

Крупность классов, *мм*	Выход продуктов, %	
	пенного	камерного
+0,21	11,8	26,6
—0,21 +0,15	72,3	67,1
—0,15 +0,1	13,7	6,1
—0,1	2,2	0,2
Итого	100,0	100,0

Для выноса в пену крупных зерен требуется более прочное их прилипание к пузырькам воздуха.

Зерна кварца в пенном продукте плотно покрыты шламовыми частицами, которые, однако, не помешали их флотации. В то же время более крупные зерна, взятые из камерного продукта, как экранированные шламами, так и относительно чистые сфлотировать не смогли.

Интересные данные о зависимости результатов флотации кварца от плотности образующегося на его зернах шламового покрытия были получены в случае ведения процесса при различных значениях pH среды [196].

Было установлено, что для возникновения устойчивого покрытия время перемешивания должно быть не меньше 10 *мин*. Дальнейшее увеличение времени перемешивания не сказывается на структуре слоя налипающих частиц.

Присутствие собирателя — ацетата додециламмония — усиливает налипание шламов окислов железа на кварц (рис. 22) [196]. С увеличением pH среды шламовое покрытие растет, а после достижения нулевой точки заряда поверхности зерен шлама — резко снижается. Без шламов высокое извлечение кварца, постоянное при pH от 6 до 12, в присутствии шламов при pH менее 9 практически становится равным нулю.

В щелочной среде (при pH более 8 заряд поверхности шламов окислов железа меняется на обратный) толщина шламового покрытия на кварце падает, а извлечение растет и при pH=12 становится таким же, как и без шламов.

Подобная зависимость извлечения [131] от содержания в пульпе шламов, отличающихся зарядом поверхности частиц, отмечена

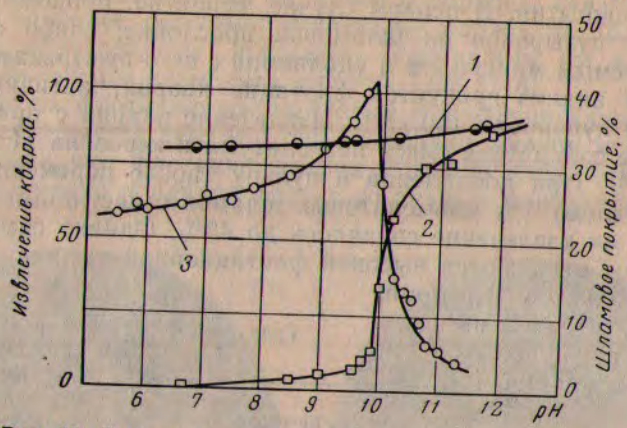


Рис. 22. Зависимость извлечения кварца от плотности шламового покрытия (1 *г/л* шламов Fe_2O_3, собиратель ацетат додециламмоний 25 *мг/л*):

1 — извлечение без шламов; *2* — извлечение в присутствии шламов; *3* — плотность шламового покрытия (% полного шламового монослоя)

и при флотации галенита (рис. 23). Будучи заряженный отрицательно в интервале pH от 3 до 11, галенит не слипается с части-

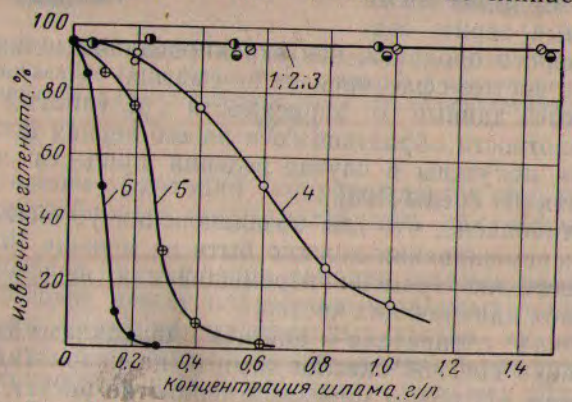


Рис. 23. Влияние концентрации различных типов шламовых частиц на флотацию галенита в нейтральном растворе (собиратель калиевый этиловый ксантогенат 2,5 *мг/л*, pH=6,5÷7):

1 — MnO_2; *2* — гипс; *3* — каолинит; *4* — флюорит; *5* — алюминий; *6* — Fe_2O_3

цами гипса, каолинита и пиролюзита (отрицательно заряженных), также и в дистиллированной воде.

Положительно заряженные шламы вызывают депрессию галенита. По степени депрессирующего действия эти шламы можно расположить в ряд — окислы железа, окислы алюминия, фтористый кальций.

Возможно, что определенную роль при этом играет крупность шламовых частиц, средний диаметр которых у окислов железа — 0,2 *мк*, у окислов алюминия — 0,4 *мк*.

Таким образом, было бы неправильным пытаться с позиций экранирующего действия тонких шламов объяснять все аномалии их флотационного поведения и влияния на флотацию более крупных зерен. Можно лишь утверждать, что условия, вызывающие образование шламовых покрытий, аналогичны условиям, усиливающим агрегацию дисперсных частиц в суспензии.

Налипание шламовых частиц на более крупные зерна минералов увеличивается с ростом гидрофобности частиц. Налипание тем вероятней, чем большее различие в величине и знаке заряда потенциалопределяющих ионов поверхностей соприкасающихся гелей [45, 140, 177, 191, 231].

ГЛАВА IV

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОНКИХ ШЛАМОВ С РЕАГЕНТАМИ И ВОДОЙ

1. Поглощение шламами флотационных реагентов

Помимо образования покрытия, подавляющее действие тонких шламов на флотацию связано с их высокой адсорбционной способностью по отношению к реагентам и ионам, содержащимся в пульпе. Развитая удельная поверхность тонкоизмельченного материала, насыщенность ее некомпенсированными молекулярными силами и участками с повышенной свободной поверхностной энергией способствует увеличению адсорбционной емкости шламов. Большая поверхность шламов при их контактировании с реагентами связывает значительную часть собирателя, снижая тем самым его оптимальную концентрацию, необходимую для флотации зерен нормальных флотационных размеров. Так, при флотации чистого галенита шламовая фракция порошка при ее выходе всего 0,01% связывала 21% бутилового ксантогената от всего количества собирателя, добавленного к пульпе [37]. Только 17% ксантогената закрепилось на поверхности зернистого минерала.

Шламы из-за высоко развитой поверхности, адсорбируя основную массу собирателя, необходимую для образования на частицах нужного для флотации критического слоя, требуют относительно высоких концентраций реагентов. Во флотационной пульпе минимально необходимый для флотации слой собирателя образуется на шламах значительно быстрее, чем на крупных зернах [37, 38, 136].

Опыты показывают, что при флотации кварцево-ильменитовой смеси извлечение падает с ростом поверхности добавляемых шламов (рис. 24). Всего 2 *г* глинистых шламов способны поглотить почти все количество собирателя, достаточное для флотации 135 *г* минеральных частиц нормальной флотационной крупности. В тех же условиях 8 *г* кварцевых шламов в состоянии адсорбировать лишь половину этого количества собирателя. Ильменитовые шламы занимают промежуточное положение (8 *г* ильменитовых шламов по адсорбционной емкости эквивалентны 2 *г* глинистых шламов).

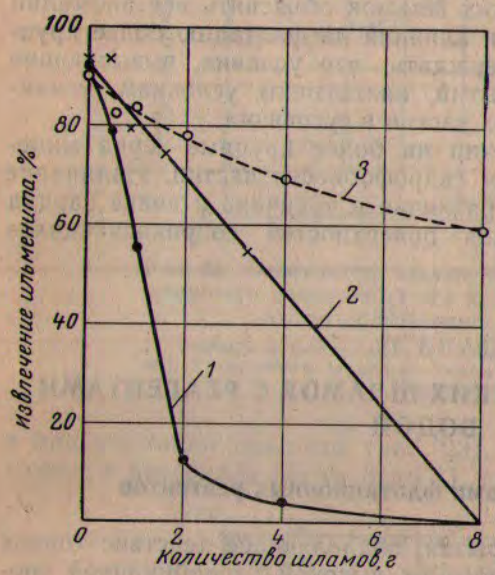


Рис. 24. Извлечение ильменита при флотации минеральной смеси в шламовых фильтратах (расход петролатума 2,2 *кг/т*):

1 — глинистые шламы; *2* — ильменитовые шламы; *3* — кварцевые шламы

Добавление к смеси минералов 2% глинистых шламов полностью подавляет флотацию ильменита, в обычных условиях, легко отделяемого от кварца при расходе собирателя — омыленного петролатума 0,44 *кг/т* (табл. 12).

Депрессирующее действие глинистых шламов зависит от порядка контактирования с ними пульпы. Определенное количество шламов почти не оказывает влияния на флотацию, если они внесены в пульпу после перемешивания реагентов с зернистым минералом. При изменении условий, т. е. добавления зернистого минерала к пульпе, образованной шламами и раствором реагента, флотация не происходит. При совместном контактировании смеси зернистых минералов и шламов с реагентами происходит частичная депрессия флотации ильменита. В этом случае не весь собиратель поглощается шламами.

Продолжительность перемешивания пульпы со шламовой фракцией играет существенную роль, в особенности когда эта фракция добавляется в пульпу после контакта минеральной смеси с реагентами. При этом в результате десорбции собирателя с зернистых частиц часть его будет поглощаться шламами, что может привести к подавлению флотации (рис. 25).

На подавление флотации ильменита глинистыми шламами вследствие поглощения ими собирателя указывают и следующие опыты. Две навески смеси ильменита с кварцем флотировались

параллельно при одинаковых технологических режимах в растворах, приготовленных из декантата. В первом случае декантат был получен после отстаивания смеси в течение 15 *ч* и удаления смеси воды с петролатумом, во втором — к смеси перед отстаиванием добавлялось 2% глинистых шламов. В остальном условия декантации были идентичными. В результате добавления к пульпе



Рис. 25. Флотация ильменита при последовательном контактировании с собирателем песков и шламов в зависимости от концентрации шламов:

1 и *2* — соответственно 2 и 4% кварцевых шламов; *3* и *4* — то же 1 и 2% глинистых шламов

Таблица 12

Результаты флотации кварцево-ильменитовой смеси в зависимости от условий ее контакта со шламами и реагентами (серная кислота 1,1 *кг/т*, петролатум омыленный 0,44 *кг/т*, флотация 3 *мин*)

Продукт	Выход, %	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Условия опыта
Концентрат	7,6	98,0	98,5	Обычная флотация минеральной смеси без тонких шламов
Хвосты	92,4	0,12	1,5	
Исходный	100,0	7,56	100,0	
Концентрат	—	—	—	Перемешивание реагентов с глиной, затем с минеральной смесью
Хвосты	100,0	7,50	100,0	
Исходный	100,0	7,50	100,0	
Концентрат	8,2	90,7	99,2	Перемешивание реагентов с минеральной смесью, затем с глиной
Хвосты	91,8	0,08	0,8	
Исходный	100,0	7,51	100,0	
Концентрат	2,4	100,0	32,5	Совместное перемешивание реагентов с минеральной смесью и глиной
Хвосты	97,6	5,1	67,5	
Исходный	100,0	7,38	100,0	

шламов извлечение снизилось на 83,4%, т. е. флотация почти полностью прекратилась.

Эти опыты дополнительно подтверждают то, что снижение эффективности флотации происходит вследствие недостатка собирателя для флотации зернистой фракции, в результате поглощения его шламами. Дальнейшее увеличение концентрации собирателя повышает извлечение до прежнего уровня.

В табл. 13 приведены результаты флотации смеси ильменита с кварцем мельче 0,2 *мм* петролатумом, растворенном в керосине. Видно, что подавляющее действие кварцевых шламов мельче 10 *мк* на флотацию устраняется с увеличением концентрации собирателя.

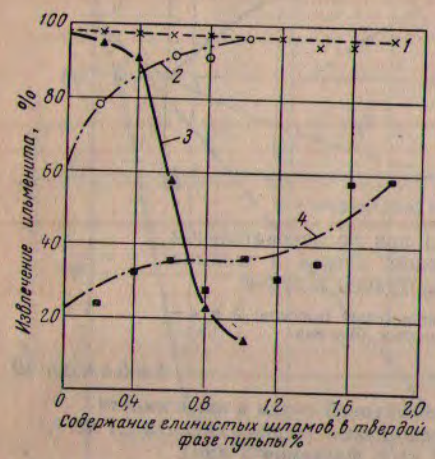


Рис. 26. Флотация ильменито-кварцевой смеси олеиновой кислотой (*1* и *4*) и олеатом натрия (*2* и *3*) (расход собирателя 0,36 *кг/т*; pH=7,6):

1 и *3* — извлечение ильменита в концентрат; *2* и *4* — содержание ильменита в концентрате

Таким путем флотация ильменита полностью восстанавливается. Характерно, что подобная зависимость сохраняется и для более высоких концентраций шламов и собирателя в пульпе. Для каждого определенного содержания шламов может быть установлен определенный расход собирателя, способный, по-видимому, обеспечить оптимальную гидрофобизацию зерен ильменита [120].

Результаты флотации шламсодержащей пульпы существенно улучшаются, если применять жирные кислоты в неомыленном или частично омыленном виде (табл. 14).

Из таблицы видно, что олеат натрия очень хорошо флотирует ильменит, но при добавлении в пульпу всего лишь 2% глинистых шламов флотация практически прекращается. При использовании в качестве собирателя олеиновой кислоты то же количество глинистых шламов на флотацию не влияет [121а].

Из рис. 26 видно, что при флотации олеатом натрия кварцево-ильменитовой смеси извлечение падает при содержании в пульпе шламов, равном 1%. Олеиновая кислота при том же расходе (0,36 *кг/т*) флотирует ильменит почти полностью. В этом случае на показателях процесса не сказывается даже удвоенное содержание шламов и только при концентрации их около 4,5% наступает подавление. В случае применения олеата натрия дисперсность раствора реагента гораздо выше, чем при применении олеиновой кислоты, и поглощение реагентов поверхностью тонких частиц

Таблица 13

Результаты флотации ильменита при различных условиях взаимодействия со шламами и собирателем

Продукт	Содержание ильменита, %	Извлечение, ильменита, %	Условия оплаты
Концентрат	37,20	98,5	Собиратель 1,2 *кг/т*
Хвосты	0,14	1,5	
Исходный	7,44	100,0	
Концентрат	74,50	37,8	Собиратель 1,2 *кг/т* и 2% шламов кварца
Хвосты	4,72	62,2	
Исходный	7,30	100,0	
Концентрат	83,80	98,0	Собиратель 2,4 *кг/т* и 2% шламов кварца
Хвосты	0,16	2,0	
Исходный	7,44	100,0	

Таблица 14

Результаты флотации шламсодержащей пульпы олеатом натрия и олеиновой кислотой

Продукт	Выход, %	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Выход шламов, %	Условия опыта
Концентрат	11,9	52,5	84,5	—	Олеат натрия 0,3 *кг/т*. Т : Ж = 1 : 2
Хвосты	88,1	1,3	15,5	—	
Исходный	100,0	7,4	100,0	—	Флотация минеральной смеси 4 *мин* при pH = =7,4
Концентрат	1,1	39,0	5,9	35,2	То же, с добавлением к минеральной смеси 2% глинистых шламов
Хвосты	98,9	7,0	94,1	64,8	
Исходный	100,0	7,3	100,0	100,0	
Концентрат	8,0	87,5	94,7	—	То же, но вместо олеата натрия применялась олеиновая кислота 0,3 *кг/т*
Хвосты	92,0	0,42	5,3	100,0	
Исходный	100,0	7,4	100,0	100,0	

возрастает. Адсорбция собирателя шламовыми частицами сопровождается понижением его концентрации в объеме пульпы, что приводит к неполной флотации крупных частиц. Когда в пульпе появляется капельножидкая фаза олеиновой кислоты, создаются условия преимущественной флокуляции капелек олеиновой кислоты и частиц минералов, сравнимых с ними по размерам.

Олеиновая кислота находится в пульпе в виде капель и молекул, частично диссоциированных на ионы. Одновременное присутствие в пульпе ионов, молекул и капель создает благоприятные условия для образования на рудных минералах многослойных пленок собирателя [11, 39]. В результате эффект связывания собирателя шламами проявляется в значительно меньшей мере [121б].

2. Влияние шламов на ионный состав пульпы

В жидкой фазе флотационной пульпы содержится большое количество различных ионов. Часть из них попадает в раствор вместе с водой, применяемой во флотации, другая часть образуется вследствие растворения минералов, образующих рудный комплекс. Определенное количество ионов попадает в пульпу при диссоциации реагентов. Присутствие во флотационной пульпе тонких шламов сильно сказывается на ее ионном составе. Они увеличивают концентрацию в растворе так называемых неизбежных ионов и поглощают определенные ионы реагентов-регуляторов. В зависимости от состава неизбежных ионов может в корне меняться действие собирателей на минеральную поверхность. Известно, например, что олеат натрия не является собирателем для кварца, но он очень хорошо взаимодействует с кварцем, если его поверхность активирована ионами тяжелых металлов [44]. Этилксантогенат легко флотирует ванадинит и в то же время он отличается малой собирательной способностью по отношению к этому минералу, если его поверхность изменена растворимым сульфидом [193].

Опыты подтверждают, что при постоянном расходе реагентов присутствие в пульпе шламов изменяет ионный состав жидкой фазы. Так, например, при флотации окисленных железных руд pH среды в основной и контрольной флотациях равнялось 9,4 и 9,7. Простое обесшламливание руды привело к возрастанию pH в этих операциях соответственно до 10,3 и 10,5 [125]. Имеется большое число исследований, посвященных изучению действия ионов на флотацию [44, 152, 171]. Практика применения реагентов регуляторов во флотации в значительной мере связана с необходимостью устранения отрицательного действия неизбежных ионов. Присутствие в пульпе шламов еще больше усиливает зависимость флотации от ее ионного состава. Обладая высокоактивной и развитой поверхностью шламы выступают в роли весьма эффективных адсорбентов, способных воздействовать на ионно-молекулярный состав жидкой фазы. Так, например, кварцевые шламы поглощают из раствора ионы железа или его гидроксилы и тем самым ухудшают активацию зернистого кварца и силикатных минералов. Контактирование со шламами жидкой фазы пульпы, содержащей сернокислое и хлористое железо, приводит к удалению из нее части ионов, о чем можно судить по изменению электропроводности пульпы.

Электрическое сопротивление жидкой фазы воды и пульпы

Фаза	Сопротивление, *ом*
Дистиллированная вода	90 000
Раствор хлорного железа в дистиллированной воде:	
30 *мг/л*	5 600
60 *мг/л*	2 760
Раствор хлорного железа в дистиллированной воде 30 *мг/л* и кварцевые шламы (10 *мк*) 1 *г*	10 000

Активная адсорбция кварцевыми шламами ионов железа из растворов также подтверждена опытами с применением радиоактивного изотопа Fe^{55+59}. Адсорбционная емкость кварцевых шламов крупностью 10 *мк* определялась по разнице активностей растворов хлорного железа до и после контактирования его со шламами. Опыты проводились следующим образом, 50 *мл* дистиллированной воды перемешивались с 0,01 *мл* хлорного железа в течение 5 *мин*, после чего активность раствора замерялась счетчиком МС-4. Затем тот же раствор перемешивался с 0,1 *г* (2 *г/л*) кварцевых шламов в течение 5 *мин*, шламы отфильтровывались под вакуумом на стеклянном пористом фильтре № 4 и тем же счетчиком определялась активность фильтрата.

Высокая активность раствора, равная 3593 *имп/мин*, после контактирования его со шламами упала до 55 *имп/мин*.

Выяснилось, что адсорбционная способность кварцевых шламов определяется в основном величиной суммарной поверхности тончайших частиц. Независимо от концентрации хлорного железа в растворе его активность после добавления одинаковой пробы шламов уменьшалась в среднем на 2500—3500 *имп/мин*. На наличие определенной адсорбционной емкости единицы поверхности кварцевых шламов указывает почти линейная зависимость паде-

Таблица 15

Изменение активности и pH среды в результате контактирования со шламами

Количество кварцевых шламов, *г/л*	До контактирования со шламами		После контактирования со шламами	
	активность, *имп/мин*	pH	активность, *имп/мин*	pH
4	15 643	5,7	12 263	6,5
6	15 643	5,4	11 632	6,6
10	14 960	5,3	7 749	7,3

Таблица 16

Влияние сернокислого и хлорного железа, а также кварцевых шламов на флотационное разделение ильменита от кварца

Продукт	Выход, %	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Выход, %	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Условия опыта
Без солей железа							
Концентрат . . .	0,3	37,5	1,51	—	—	—	Смесь 125 *г* кварца + 10 *г* ильменита + дистиллированная вода до Т : Ж = 1 : 2, перемешивание 2 *мин*; олеат натрия 150 *г/т*, перемешивание 2 *мин*
Хвосты	99,7	7,4	98,49	—	—	—	
Исходный . . .	100,0	7,46	100,0	—	—	—	
	Добавлено $FeSO_4$ (7,5 *г/т*)			*Добавлено* $FeCl_3$ (7,5 *г/т*)			
Концентрат . . .	28,0	25,60	95,0	62,27	11,08	92,51	Перед подачей собирателя в пульпу добавлялась соль железа, остальные условия те же
Хвосты	72,0	0,42	5,0	37,73	1,48	7,49	
Исходный . . .	100,0	7,47	100,0	100,0	7,46	100,0	
Концентрат . . .	0,2	80,0	2,14	0,1	100,0	1,36	Дистиллированная вода + 1 *г* кварцевых шламов + соль железа перемешивали 5 *мин*
Хвосты	98,8	7,34	97,86	99,9	7,26	98,64	
Исходный . . .	100,0	7,49	100,0	100,0	7,35	100,0	Фильтрование, флотация в фильтрате в тех же условиях

ния активности раствора с увеличением концентрации шламов. Так, если в результате контактирования раствора с 4 *г/л* шламов активность снизилась на 3360 *имп/мин*, то при содержании шламов 10 *г/л* разница достигала 7211 *имп/мин*.

Адсорбция ионов на поверхности шламов приводит к изменению pH среды.

В табл. 15 приведены результаты измерения активности pH растворов хлорного железа при контактировании с различными навесками кварцевых шламов [176].

Наблюдающаяся линейная зависимость изменения активности хорошо согласуется с аналогичными изменениями водородного показателя.

Глинистые шламы в проявлении своей адсорбционной способности мало отличаются от кварцевых. Только для некоторых минералогических разностей типа монтмориллонитов, способных к внутрислоевой адсорбции, можно ожидать более высокой активности, вытекающей из повышенной склонности их к катионному обмену.

Путем реакции ионного поглощения глины способны захватить из пульпы ионы труднорастворимых минералов, например бария из $BaSO_4$ [180]. Высокой адсорбционной емкостью глин пользуются специально для удаления из раствора органических примесей [42] и катионных реагентов [239]. Контактирование глины с растворами хлоридов, содержащих такие катионы, как Na^+, Ca^{++} и Mg^{++}, способствует их поглощению [142].

Высокая поглощающая способность шламовых частиц при флотации приводит к нейтрализации активирующего или пассивирующего действия реагентов-регуляторов. В табл. 16 приведены данные по флотации кварцево-ильменитовой смеси, активированной сернокислым и хлорным железом. В отсутствие шламов эти соли, добавляемые к пульпу в весьма малых количествах (7,5 *г/л*), активируют флотацию ильменита и кварца. Добавление в пульпу кварцевых шламов мельче 10 *мк* в количестве 0,75% к твердой фазе резко снижает эффективность флотации. Некоторую разницу в конечных значениях извлечения, вероятно, можно объяснить влиянием на флотацию типа аниона [152].

Если часть неизбежных ионов, внесенных во флотационную пульпу вместе с водой, по мере связывания их регулирующими реагентами выводится из процесса, то ионы, образующиеся вследствие высокого растворения шламовых частиц, непрерывно пополняются. На смену связанным ионам из-за нарушения равновесного состояния в пульпу с поверхности тончайших частиц переходят новые. Образующиеся нерастворимые соли, оседая на поверхности крупных зерен, способствуют изменению их флотационных свойств. На поверхности кварцевых зерен активирующие осадки могут быть наблюдаемы невооруженным глазом [44]. В отсутствие шламов компенсация связанных реагентами неизбежных ионов практически не происходит или осуществляется весьма медленно из-за плохой растворимости крупнозернистых минералов.

ГЛАВА V

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПУЗЫРЬКОВ ТОНКИМИ ЧАСТИЦАМИ

1. Влияние размера частиц на соприкосновение с пузырьками воздуха и условия их закрепления

Одним из основных физических факторов, определяющих низкую флотируемость шламов, является малая вероятность соприкосновения тонких частиц с пузырьками воздуха. Очень малая масса частиц шламов и малый их геометрический размер снижают возможность преодоления ими энергетического барьера, образованного вокруг пузырьков и частиц гидратными слоями. По Б. В. Дерягину и С. С. Духину, под вероятностью столкновения E понимается отношение числа действительных соприкосновений, имеющих место при осаждении частиц на пузырек воздуха, к числу возможных, которые могли бы произойти при соприкосновении с пузырьком всех зерен, находящихся на пути его движения в трубке тока, оконтуренной максимальным периметром пузырька [46].

В зависимости от крупности зерен и скорости их движения относительно жидкости различают два характера обтекания частиц потоком: вязкое и турбулентное. При вязком обтекании, свойственном зернам шламовых размеров, линии тока жидкости плавно огибают минеральную частицу, двигающуюся с малой скоростью. При этом вокруг нее не наблюдается видимых возмущений потока. Турбулентное течение, наоборот, характеризуется появлением позади зерна завихрения, образующегося в связи с образованием зон различного давления.

Переход от вязкого обтекания к турбулентному характеризуется числом Рейнольдса Re, вычисляемым по формуле

$$\mathrm{Re} = \frac{dv}{\nu},$$

где d — диаметр минеральной частицы (пузырька);

v — скорость движения;

ν — кинематическая вязкость.

Это соотношение характеризует также условия всплывания пузырьков воздуха.

Для минеральных зерен и пузырьков, двигающихся в пульпе навстречу друг другу, возможны два случая [46, 164]:

когда Re велико и смещение траектории частицы происходит в основном под влиянием инерционных сил, действием же других сил можно пренебречь;

когда Re мало, то необходимо в основном рассматривать силы внешних взаимодействий.

Первый случай соответствует условиям образования воздушно-минерального комплекса в результате соударения относительно крупных зерен и пузырьков.

Частицы шламовых размеров, приближаясь к пузырьку, сносятся токами жидкости в сторону. В этом случае прилипание за счет взаимодействия полей вокруг пузырька и частиц становится возможным для весьма малого числа частиц, оказавшихся в непосредственной близости к поверхности пузырька. Возможность прилипания существенно уменьшается. Было доказано, что эффект действия инерционных сил можно не учитывать уже при $\mathrm{Re}<1$. Расчет сил прилипания (вероятности столкновения) [164] в условиях, когда частицы не обладают инерцией и движутся по линиям тока, приводит к уравнению

$$E = 3\varkappa,$$

где $\varkappa = \frac{d}{D}$ — отношение диаметров, сталкивающихся частицы d и пузырька D.

Вероятность образования комплекса увеличивается в случае близких размеров пузырька и частицы. При неизменной крупности пузырьков вероятность столкновения пропорциональна размеру частиц.

Еще более ничтожна вероятность прилипания частиц особо малых размеров

$$E \approx \frac{3}{2}\varkappa^2.$$

Из формулы видно, что шламовые частицы значительно эффективнее могут флотироваться пузырьками малых размеров.

А. М. Годеном [40] по вышеприведенной формуле оценивалась вероятность столкновения частицы галенита крупностью 100 *мк* с верхней половиной пузырька воздуха радиусом 1 *мм*. Она оказалась равной всего 7,3%.

Для шламовых частиц (10 *мк*) и более мелких пузырьков воздуха (0,2 *мм*) вероятность прилипания составляет около 0,4%.

По-видимому, шламы почти не флотируются крупными пузырьками воздуха путем обычного столкновения с ними. Выход в пену тонких частиц происходит в результате неселективного их увеличения слоем жидкости, окружающей всплывающий пузырек воздуха [83]. Возможно, что часть шламов флокулирует и флокулы переходят в пену. Остальная часть шламовой фракции выносится в пену пузырьками, образующимися на поверхности частиц за счет газов, выделяющихся из раствора.

Зависимость накопления пенного продукта от вероятности столкновения тонких частиц с пузырьками иллюстрируется О. С. Богдановым и В. Я. Хайнманом (рис. 27) [16]. Результаты их опытов

по изучению скорости флотации кварца узких классов крупности и смеси показали, что во всех случаях скорость флотации, выраженная как отношение $\frac{\Delta\varepsilon}{1-\varepsilon}$ ($\Delta\varepsilon$ — прирост извлечения за 1 *сек*), различна для зерен разной крупности и максимальна для зерен средней величины. Вероятность столкновения частиц с пузырьками воздуха W определялась по соотношению

$$W = \frac{dN_{ст}}{d_m (n_0 - x)},$$

где $N_{ст}$ — число частиц, столкнувшихся с пузырьком;
n_0 — число частиц, находящихся в пульпе;
x — число отфлотированных частиц.

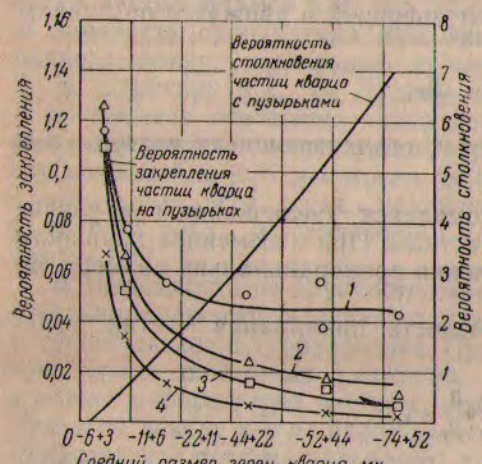


Рис. 27. Вероятности столкновения и закрепления частиц кварца различной крупности при флотации с ИМ-12 смеси различных классов:

1, 2, 3 и *4* — расход ИМ-12 соответственно 0,2; 0,3; 0,15 и 0,1 *мг/м*³

Вероятность столкновения частиц сравнивалась с вероятностью закрепления частиц W_1, рассчитываемой по формуле

$$W_1 = \frac{dx}{dN_{ст}},$$

В результате авторы приходят к интересным выводам. Оказывается, что вероятность столкновения с пузырьками частиц различных классов крупности W и вероятность их закрепления W_1 связаны обратной зависимостью. Существует оптимальная крупность частиц, для которой при данных условиях флотации можно ожидать максимальной эффективности флотации. Для тонких шламов крупностью —6+0 *мк* вероятность столкновения с пузырьком примерно в 16 раз меньше, чем для зерен класса —74+52 *мк*; вероятность же последующего устойчивого закрепления (как прочность контакта) тонких частиц на пузырьках значительно больше, чем у крупных. Последнее оказывает отрицательное влияние на селективную флотацию тонких частиц, поскольку тонкие частицы породообразующих минералов также прочнее закрепляются на пузырьках воздуха.

Ввиду того что мелкие частицы, столкнувшись с пузырьками при тех же условиях, закрепляются на них значительно лучше, чем крупные частицы, даже при малых силах прилипания, то и селективное разделение тонких частиц в общем случае осуществляется во флотационных машинах хуже, чем крупных.

Непосредственные исследования механизма столкновения минеральных частиц с пузырьками воздуха с использованием скоростной киносъемки подтверждают обоснованность приведенных положений [234]. Хотя исследуемая система и не была идеальной (подробно рассмотренной выше), так как пузырьки не имели сферической формы и непрерывно осциллировали, эти случаи более близки к практике. Оказалось, что отклонение частиц при обтекании пузырька в действительности имеет место и для более крупных зерен частиц размером до 0,2 *мм*. Конечно, в реальных условиях флотации при наличии в камере турбулентных потоков и движения частиц с ускорениями для крупных зерен этот процесс вряд ли

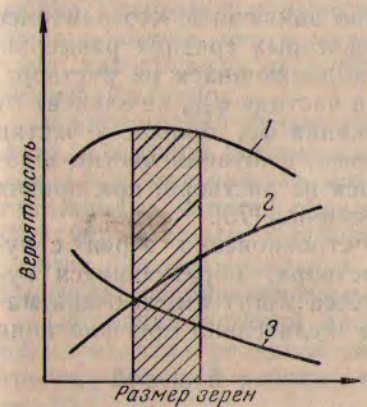


Рис. 28. Минерализация пузырьков при столкновении с зернами:

1 — вероятность флотации; *2* — то же, столкновения; *3* — то же, удержания зерна

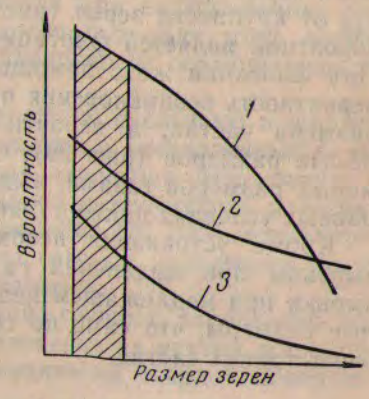


Рис. 29. Минерализация пузырьков при возникновении их F на зернах:

1 — вероятность флотации; *2* — то же, возникновения пузырька; *3* — то же, удержания зерна

реален. Однако для шламовых частиц с их малой массой он сохранит свое значение.

Размер пузырьков в механических флотационных машинах в присутствии вспенивателя в среднем равен 0,9 *мм*. В машинах пневматического типа основная масса пузырьков имеет размер 2,5—3 *мм*. При коэффициенте минерализации 50% такие размеры пузырьков не обладают достаточной для эффективной флотации площадью закрепления даже для частиц среднего (20—30 *мк*) размера. Установлено, например, что у механических флотационных машин степень минерализации составляет 7—27%, а эффективность загрузки пузырьков всего 5—17%. Однако в действительности использование воздуха в машинах этого типа еще ниже из-за коалесценции пузырьков и деминерализации пены при отслаивании. В этом случае попытка увеличить дисперсность пузырьков, помимо увеличения энергетических затрат, сопровождается повышением турбулентности потока, возрастанием

разрушения уже сложившихся воздушно-минеральных комплексов, усилением внутрикамерного шламообразования и т. п.

Рядом исследований было показано, что отмеченные отрицательные стороны флотации в механических и пневматических машинах в значительной мере отсутствуют при флотации с использованием эффекта выделения газов из раствора.

При рассмотрении процесса флотации с позиций представлений о вероятности событий, развиваемых в работах О. С. Богданова, Сазерланда и других, можно видеть, что вероятность флотации $\varphi_{фл}$ пропорциональна произведению вероятности столкновения зерна с пузырьком $\varphi_{ст}$ и вероятности удержания на нем прилипшего зерна $\varphi_{уд}$. Оценивая только качественно зависимость $\varphi_{ст}$ и $\varphi_{уд}$ от крупности зерен (рис. 28), можно заключить, что наиболее вероятной является флотация зерен некоторых средних размеров. При флотации же с помощью газов, выделяющихся из раствора, вероятность возникновения пузырька на частице $\varphi_{воз}$ не зависит от размера частиц, а вероятность удержания $\varphi_{уд}$ больше у частиц малых размеров (рис. 29). Следовательно, флотация частиц шламовых размеров газами, выделяющимися из раствора, при прочих равных условиях должна быть более успешной [75].

Кроме устранения необходимости столкновения зерен с пузырьком при выделении газов из раствора, образующиеся пузырьки при надлежащем ведении процесса могут иметь очень малые размеры, что само по себе весьма желательно при флотации очень тонких частиц.

2. Возникновение на частицах пузырьков при выделении газов из раствора

Образование воздушно-минерального комплекса, помимо непосредственного соударения частиц с пузырьками воздуха, может происходить путем коалесценции крупных воздушных пузырьков с мелкими, возникающими на зернах флотируемых минералов вследствие выделения газов из растворов.

Впервые механизм прилипания, при котором происходит слияние ранее существовавшего воздушного пузырька с находящимся на минеральной поверхности микропузырьком, названный коалесцентным, был исследован в 1945 г. [62, 63]. Позже Дзиенидзиевич и Прайер [64] подтвердили наличие активации флотации минералов мельчайшими пузырьками, неспособными самостоятельно поднять частицы в пену, но улучшающими прилипание к этим частицам более крупных пузырьков.

В дальнейшем активизацию флотации зародышами газовых пузырьков исследовал Врубель; он подтвердил, что зародыши газовых пузырьков адсорбируются на гидрофобной поверхности и способствуют прикреплению больших пузырьков воздуха к частицам минерала.

Было обнаружено, что пузырьки диаметром менее 0,1 *мм* сливаются с крупными (3—5 *мм*) почти мгновенно. Кроме того, мелкие частицы могут достаточно успешно флотироваться и только теми пузырьками, которые возникли на их поверхности при выделении газов из раствора. В этом случае, как уже говорилось, нет необходимости в столкновении зерен с пузырьком, так как последний возникает на самой поверхности зерна. Установлено, что возникновение пузырьков на зернах тем вероятнее, чем гидрофобнее их поверхность [62, 63].

Выделение газов в жидкости в виде пузырьков происходит при изменении условий их растворимости, определяемых главным образом понижением давления. Этот процесс аналогичен образованию пузырьков в перегретой жидкости при ее вскипании. Хорошо известно, что в кипящей жидкости пузырьки пара возникают, как правило, не в объеме, а на поверхности ограничивающих ее твердых стенок.

Флотационная пульпа представляет собой суспензию в жидкой фазе, в которой помимо пузырьков воздуха и растворенных газов находятся мельчайшие метастабильные зародыши. На поверхности твердых частиц, преимущественно на гидрофобных участках [31, 129], а также в трещинах и царапинах [20, 129] концентрируются газовые зародыши. В качестве газовых зародышей могут выступать сорбированные слои молекул газов.

Термодинамический анализ условий газовых зародышей показывает, что в реальной системе образование их внутри жидкости требует большей работы, чем образование на твердой поверхности [3].

Твердые частицы всегда несут на своей поверхности газовые зародыши, которые в условиях снижения давления являются центрами выделения газов из раствора. Устранение этих зародышей возможно только при применении специальных методов обработки суспензии.

Причина сохранения газовых зародышей кроется в неизбежном загрязнении поверхностей различными органическими веществами и наличии воздуха в трещинах и впадинах поверхности. Последнее приобретает особое значение при вакуумировании порошков, приготовленных путем сухого измельчения. В контакте с водой, насыщенной газами и содержащей свободные газовые зародыши, такие частицы вызывают бурное «кипение» жидкости уже при малых перепадах давления. При перемешивании и вакуумировании выделение растворенных в жидкости газов в таких системах происходит в зародышах, имеющихся на поверхности частиц.

Образование пузырьков из жидкости, насыщенной газом, при вакуумировании до 50 *мм рт. ст.* наблюдалось на поверхности стекла, корунда, на кристаллах сахара, пленках парафина и ланолина, на зернах эмульсии ланолина и т. д. [51].

Если жидкость не насыщена растворенными газами, то при внесении в нее твердых частиц, покрытых газовыми зародышами,

последние будут растворяться в воде. Этим приемом обычно пользуются для приготовления поверхностей, свободных от газовых зародышей [129]. Было замечено, что при этом газовые зародыши наиболее полно и быстро удаляются с поверхностей, отличающихся повышенной гидратируемостью. Это особенно заметно в случае растворения воздуха, находящегося в трещинах гидрофильных материалов [43]. С поверхности гидрофобных веществ (напирмер, ланолина) зародыши удаляются с трудом путем длительного вакуумирования и выдерживания в дегазированной воде в течение нескольких суток [51].

Рассматривая систему, состоящую из гидрофобных и гидрофильных частиц и растворов, не содержащих газовых зародышей, можно отметить, что возникновение зародышей на поверхности частиц возможно также при отрыве жидкости от поверхности. При этом скорее всего жидкость отрывается от плохо смачиваемых поверхностей. Указывалось, например, что разрыв сплошности у гидрофобной поверхности парафинового стержня происходит при усилиях на порядок меньших, чем у стеклянного.

Газовые зародыши, удаленные с легко смачиваемой поверхности, с трудом образуются на ней снова. В то же время с гидрофобной поверхности они с трудом удаляются, но легко на ней образуются. Только глубокая деаэрация и длительный контакт такой поверхности с дегазированной водой позволяют полностью избавиться от зародышей. Следовательно, в реальных условиях флотации поверхность частиц, находящихся в исходной пульпе, всегда в той или иной степени покрыта газовыми зародышами.

В неаэрируемой пульпе при пересыщении в ней раствора газов по мере увеличения газового зародыша до размеров флотационного пузырька плавучесть комплекса минерал—пузырек будет увеличиваться. Если прочность контакта между ними достаточно велика, то при определенной крупности пузырька минерал поднимется на поверхность. В противном случае пузырек оторвется и всплывет, а частица, оказавшаяся для него тяжелой, останется в жидкости. В полидисперсной пульпе рост пузырьков при пересыщении жидкости растворенными газами начинается практически одновременно на всех частицах. При этом частицы шламовых размеров будут флотировать первыми, а затем в пенный слой будут переходить другие зерна в порядке увеличения их крупности.

Возможность флотации чрезмерно крупных зерен снижается в связи с тем, что по мере падения концентрации растворенных газов рост пузырьков может прекратиться прежде, чем они достигнут размеров, достаточных для подъема частицы на поверхность пульпы. Предельная крупность частиц, всплывающих в пену при флотации газами, выделяющимися из раствора, зависит от способа, с помощью которого достигаются максимальные содержание в пульпе твердого, концентрация растворенных газов и величина конечного перепада давления.

Следует отметить, что при определенном конструктивном выполнении аппаратов флотация газами, выделяющимися из раствора, происходит в очень спокойной пульпе. Это позволяет флотировать относительно крупные зерна.

Эффективность использования выделяющегося воздуха зависит от кинетики падения давления $\left(P_{\text{п}}—P_{\text{ж}}= \frac{2\sigma}{R_{\text{кр}}}\right)$ (рис. 30) или, что то же самое, от кинетики пересыщения раствора газов $\left(C—C_{\text{ж}}= \frac{2\sigma}{KR_{\text{кр}}}\right)$ в пульпе (рис. 31). Возможны два принципиально разных пути: первый — создание быстрого пересыщения пульпы воздухом и второй — постепенное снижение пересыщения до того же уровня.

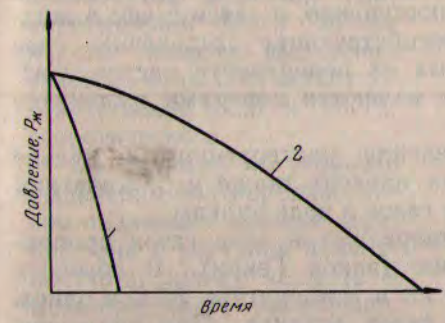


Рис. 30. Кинетика падения давления:
1 — быстрое увеличение вакуума; *2* — медленное вакуумирование

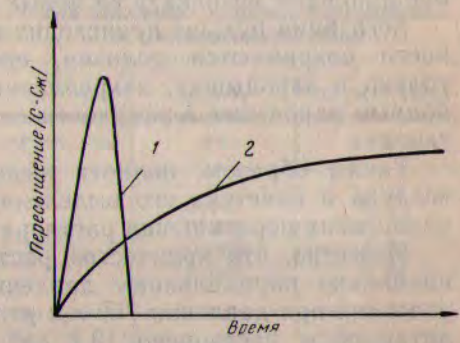


Рис. 31. Кинетика пересыщения пульпы растворенными газами:
1 — быстрое увеличение вакуума; *2* — медленное вакуумирование

Под быстрым пересыщением понимается процесс нарастания степени разряжения в течение 1,5—2 *мин*, а под постепенным — в течение 25—30 *мин*.

При быстром пересыщении пульпы растворенными газами (см. рис. 31, кривая *1*) в ней происходит следующее:

возникает и начинает расти очень большое число газовых зародышей, поскольку в каждый из них резко усиливается диффузия газов;

происходит взрывное вскипание жидкости, сопровождающееся резким увеличением диаметра пузырьков;

растворенные газы неселективно диффундируют во все газовые зародыши, находящиеся на поверхности флотируемых минералов и породы;

за очень короткое время достигается предельно полная для данной глубины вакуумирования дегазация пульпы;

активный рост газовых зародышей, закрепленных на твердой поверхности, сопровождается образованием пузырей в объеме жидкости, возникающих на микроскопических в нее включениях.

Постепенное пересыщение пульпы растворенными газами обеспечивает медленное увеличение воздушных пузырьков на частицах вследствие более медленной диффузии газа в зародыше. Этот процесс отличается рядом особенностей:

растворенные газы в условиях слабого пересыщения лучше выделяются в крупные зародыши (сохранившиеся на гидрофобных участках поверхности), число которых значительно меньше;

образующиеся пузыри растут медленнее и всплывают, не достигнув большого диаметра;

всплывающие частицы уносят на поверхность большое число газовых зародышей, которые в условиях малого пересыщения пульпы не вызвали образования пузырьков. По мере удаления из пульпы частиц с образовавшимися на них пузырьками последние начинают возникать на новых зародышах;

дегазация пульпы происходит постепенно, в связи с чем в жидкости сохраняются условия, способствующие выделению газа только в зародышах, закрепленных на поверхности частиц. Свободные зародыши в жидкости не являются центрами выделения газов.

Таким образом, полнота выделения растворенного в пульпе воздуха и кинетика его выделения зависят также и от кинетики нарастания пересыщения раствора газов в воде пульпы.

Известно, что количество растворенных в воде газов пропорционально парциальному давлению (закон Генри). В обычных условиях при давлении 760 *мм рт. ст.* и температуре 20° С в одном литре воды растворено 18,7 $см^3$ газов воздуха. При снижении давления выделяются растворенные газы. При этом дегазация поверхностного слоя происходит почти мгновенно, а переход растворенных газов к поверхностям выделения протекает во времени и определяется уравнением Фика

$$G = -DF\frac{C-C'}{\varkappa}\tau,$$

где G — количество растворенного газа, продиффундировавшего через некоторый слой раствора;
D — коэффициент диффузии;
F — площадь поверхности слоя;
$C-C'$ — разность концентраций на границе этого слоя;
$\varkappa$ — толщина слоя;
τ — время.

Отрицательный знак указывает на то, что диффузия направлена в сторону убывания концентрации. Коэффициент диффузии, как известно, зависит от размера молекул, абсолютной температуры и динамического коэффициента вязкости.

Как видно, выделение растворенных газов определяется условиями их диффузии. Теоретически количество газов, выделившееся из раствора при определенной степени пересыщения пульпы, можно определить по разности предельных концентраций, отвечающей

этим давлениям [91]. Непосредственное измерение концентрации растворенных в воде газов воздуха невозможно. Однако для этой цели применим косвенный путь, позволяющий определить концентрацию растворенных газов воздуха, зная содержание в воде одного из его компонентов, чаще кислорода. Определение содержания кислорода в воде можно провести химическим методом, физико-химическим или электрохимическим.

Непосредственные измерения объема газа, выделившегося из раствора, и сравнивание полученных результатов с теоретическими данными показывают, что при создании высокого пересыщения воздух выделяется полнее и за более короткий промежуток времени. При пересыщении 625 и 725 *мм рт. ст.* полнота выделения газов из воды составляет соответственно 82,9 и 96,8% теоретического.

Таблица 17

Крупность и скорость движения пузырьков, образовавшихся в пульпе при различных степенях пересыщения ее растворенными газами

Остаточное давление, *мм рт. ст.*	Диаметр пузырьков, *мм*	Скорость движения пузырьков, *см/сек*
160	0,102	4,16
	0,086	5,76
	0,062	5,18
	0,047	3,98
110	0,132	21,4
	0,125	18,9
	0,112	22,8
	0,062	16,6
50	0,250	30,0
	0,156	30,4
	0,132	33,4

На полноту и скорость выделения растворенных газов оказывает влияние присутствие в растворе поверхностно-активных веществ и механических включений. Например, чем выше концентрация в растворе соснового масла, тем больше газов выделяется при той же самой степени пересыщения. Особенно это заметно при низких степенях пересыщения. Так, при глубине вакуумирования 650 *мм рт. ст.* увеличение концентрации масла в пульпе с 10 до 100 *мг/л* вызывает почти двукратное увеличение объема выделяющихся газов. Аналогичные результаты были получены в опытах с водными растворами олеата натрия [76].

Увеличение выделения растворенных газов особенно заметно в присутствии твердых частиц шламовых размеров (водная суспензия барита крупностью 65—70% менее 10 *мк*).

От степени пересыщения жидкости растворенными газами зависят размеры устойчиво существующих в ней пузырьков воздуха и крупность всплывающих. Скоростная киносъемка через микроскоп в проходящем свете процесса образования и роста пузырьков воздуха при флотации порошка молибденита крупностью —10+ +0 *мк* позволила измерить их размеры при различных степенях пересыщения раствора. Для этого определялось время

прохождения отдельными пузырьками фиксированного участка пути. Результаты этих опытов, выполненных С. А. Тихоновым, приведенные в табл. 17, показывают, что размер пузырьков газа, выделяющегося из раствора, очень мал (в рассматриваемом промежутке времени он колеблется от 47 до 250 *мк*). Вследствие увеличения разности концентраций растворенных газов и роста скорости их выделения пузырьки в жидкости с более высокой степенью пересыщения растут быстрее. Поэтому у них больше скорость всплывания; при остаточном давлении 50 *мм рт. ст.* она на порядок выше, чем при 160 *мм рт. ст.* В связи с резким увеличением крупности всплывающих пузырьков практически не удается фиксировать их первоначальные размеры, которые в действительности оказываются еще меньшими.

При просмотре пленки через проектор на отдельных кадрах можно было наблюдать явление флокуляции частиц молибденита и образование аэрофлокул, т. е. агрегатов, состоящих из группы слипшихся частиц и пузырьков. Некоторые агрегаты представляли собой комплекс, состоящий из 10 и более пузырьков и сфлокулированных частиц. Число аэрофлокул с ростом степени пересыщения пульпы растворенными газами увеличивалось. При этом наблюдалось увеличение размера образующихся аэрофлокул, происходящее, по-видимому, из-за роста объема пузырьков, имевшихся в ней ранее и образования новых.

3. Аэрофлокулярная флотация и шламы

В определенных условиях во флотационной пульпе можно наблюдать (как отмечено в предыдущем параграфе) образование аэрофлокул, представляющих собой рыхлые агрегаты частиц, скрепленных друг с другом посредством мельчайших пузырьков воздуха. Эти агрегаты являются одним из видов воздушно-минеральных комплексов, обусловливающих перевод в пену частиц флотируемых минералов [4].

Возможность возникновения аэрофлокул зависит от размера частиц, степени гидратации их поверхности, концентрации твердого в пульпе, способа ее аэрации и интенсивности перемешивания. Поскольку в основе образования агрегатов лежит механизм коалесценции, то, естественно, аэрофлокуляция определяется способностью флотируемых частиц прилипать к пузырькам воздуха. При этом вероятность образования аэрофлокул увеличивается с уменьшением размера частиц. Хотя крупные частицы прилипают к пузырькам воздуха скорее, возможность слипания таких зерен в агрегаты мала. Обладая в пульпе относительно высоким запасом кинетической энергии, они имеют самостоятельные траектории движения, что не только мешает им слипаться между собой, но и может способствовать разрушению ранее образовавшихся аэрофлокул.

По-видимому, процесс образования аэрофлокул выглядит следующим образом. Твердые частицы, подлежащие флотации, распределены по всему объему пульпы. Несколько таких частиц, вступая одновременно в контакт с всплывающим пузырьком воздуха, могут слипаться между собой с образованием флокулы. Учитывая насыщенность пульпы гидрофобными частицами при высокой степени ее аэрации одна и та же частица может участвовать в возникновении нескольких флокул сразу, что и приводит к образованию аэрофлокулы. Большое влияние на аэрофлокуляцию оказывает выделение газов из раствора. Оно не только способствует селективному выделению воздуха на частицах, подлежащих флотации, но при известных условиях вызывает аэрофлокуляцию вследствие коалесценции этих пузырьков.

Избирательное образование пузырьков воздуха на поверхности гидрофобных частиц способствует селективному агрегированию тонких минералов, больше всего подготовленных к флотации.

Работами Г. С. Бергера с сотрудниками доказана возможность применения процесса аэрофлокуляции для селективной флотации шламов [12]. Было показано, что этим способом можно из минеральной смеси крупностью менее 20 *мк* получить концентраты высокого качества при извлечении свыше 90%. Успех метода зависит от соблюдения комплекса специальных мер: кондиционирования с селективным собирателем при высокой плотности пульпы, подбора благоприятных гидродинамических условиях флотации и замены большей части жидкой фазы пульпы свежей водой. При соблюдении этих условий высокие показатели могут быть достигнуты за очень короткое время флотации (1—2 *мин*) [10].

ГЛАВА VI

СНИЖЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ТОНКИХ ШЛАМОВ НА ФЛОТАЦИЮ

1. Условия селективного взаимодействия частиц разного размера с реагентами

Исследования удельной адсорбции реагентов частицами различной крупности с применением метода радиоактивных изотопов пока еще не дают однозначных результатов [14]. Однако большинство авторов считают, что при контактировании с собирателем полидисперсной пульпы на единице площади поверхности минерала адсорбируется практически равное количество ионов собирателя независимо от крупности частиц. Данное обстоятельство при обычных методах подготовки пульпы к флотации не позволяет создать условия равнофлотируемости крупных и тонких частиц, поскольку для их флотации требуются адсорбционные слои собирателя различной плотности. При флотации

полидисперсной пульпы в ряде случаев это приводит к неполной флотации крупных частиц и к снижению избирательности процесса флотации частиц тонких.

Увеличение флотационной активности тонких классов, наблюдаемое при весьма малом покрытии их собирателями, приводит к выравниванию флотационных свойств породной фракции шламов и относительно крупных частиц полезных минералов.

Различие во флотационной активности отдельных узких классов зерен вызывает необходимость подбора для каждой крупности частиц своего оптимального реагентного режима. Тонкие классы целесообразно обрабатывать при относительно низких

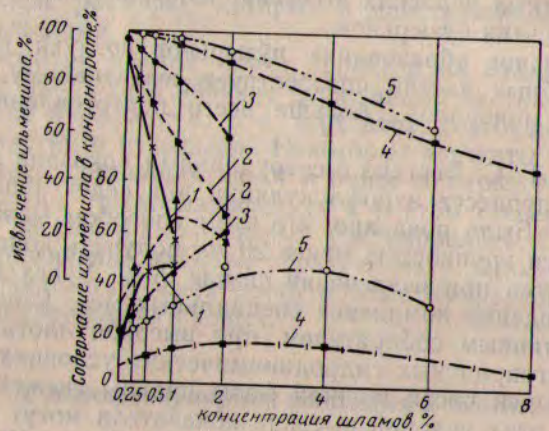


Рис. 32. Влияние шламов на флотацию ильменита и кварца при различной крупности:

1 — класс +0,15 *мм*; *2* — класс —0,21 +0,1 *мм*; *3* — класс —0,15 +0,05 *мм*; *4* — класс —0,1 +0,043 *мм*; *5* — класс —0,074 +0,02 *мм*

концентрациях реагентов, а крупные, наоборот, при более высоких.

Постепенное изменение необходимой оптимальной концентрации реагентов при переходе от более крупных классов к мелким проявляется в различии депрессирующего действия на них тонких классов.

В качестве примера можно рассмотреть результаты флотации минеральной смеси, состоящей из ильменита и кварца различной крупности, приготовленной с учетом коэффициента равнопадаемости (рис. 32) [117].

При флотации смеси крупностью —0,21 +0,1 *мм* практически почти полная депрессия обоих минералов наступает при концентрации глинистых шламов до 2% (веса твердой фазы пульпы). В тех же условиях при флотации смеси крупностью —0,15 +0,05 *мм* более половины ильменита извлекается в пенный продукт, а из класса —0,1 +0,043 *мм* извлечение ильменита в концентрат составляет 92,3%. Лишь при увеличении концентрации в пульпе шламов до 6% заметно депрессируется ильменит крупностью —0,1 +0,043 *мм*.

Из этих данных следует, что чем ближе крупность флотируемого минерала к шламовой, тем меньше сказывается депрессирующее действие шламов. Флотация тонкоизмельченной руды при прочих равных условиях может протекать удовлетворительно при более высоком содержании шламов.

На практике стремление свести пульпу к однородному по крупности составу приводит к необходимости раздельной флотации песков и шламов.

В настоящее время раздельная флотация песков и шламов признается одним из основных условий более селективного взаимодействия флотируемых минералов с реагентами. При раздельной флотации песков и шламов значительно расширяются возможности регулирования основных факторов, определяющих поведение шламов при флотации, т. е. концентрации собирателя и регулятора, а также плотности пульпы и ее аэрации.

Применение раздельной флотации имеет ряд преимуществ: устраняется депрессирующее влияние шламов на флотируемость крупных частиц; увеличивается возможность усиления избирательности процесса флотации песковой части в случае применения плотных пульп; становится возможным использовать для флотации шламов специальный реагентный режим и реагенты, не применяемые для крупных классов; увеличивается возможность усиления избирательности флотации тонкозернистой части в результате повышения пептизации шламов и понижения концентрации собирателя; снижается расход реагентов; облегчается возможность применения оборотных вод при флотации песковой части; расширяются возможности повышения суммарных качественных показателей благодаря флотации песков и шламов в наиболее благоприятных условиях.

Для создания достаточно пептизированной шламовой суспензии в ряде случаев требуется значительный расход особых реагентов, что не всегда возможно осуществить при совместном контакте песков и шламов ввиду депрессирующего действия пептизаторов преимущественно на крупнозернистые минеральные частицы. Кроме того, для преодоления депрессирующего действия шламов и реагентов-пептизаторов на флотацию зернистых частиц требуется повышенная концентрация в пульпе собирателя, что не соответствует условиям избирательной флотации тонкозернистых частиц.

Эти условия необходимо подбирать в каждом отдельном случае, но при флотации необесшламленного тонкозернистого материала, как правило, избыток собирателя так же вреден, как и недостаток пептизатора. В этом случае следует использовать всякую возможность, способствующую усилению пептизации

шламовой суспензии, если это не связано с депрессией рудных минералов.

Исследованием установлено, что в случае применения ионогенного оксигидрильного собирателя при относительно невысоком расходе сернистого натрия в содовой среде устойчивость шламовой суспензии может быть резко увеличена. Примерно такой же эффект может быть получен, если вместо сернистого натрия в небольших количествах применять жидкое стекло. Увеличение концентрации соды в пульпе иногда также полезно, но менее эффективно [120].

В табл. 18 приведены результаты раздельной флотации искусственной смеси кварца с ильменитом крупностью —0,2 *мм* окисленным петролатумом, омыленным содой. При флотации шламовой части (—0,042 *мм*) применялся сернистый натрий.

Таблица 18

Результаты совместной и раздельной флотации песков и шламов с оптимальными реагентными режимами

Продукт	Выход, %	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Совместная флотация				
Концентрат	10,3	27,18	63,3	Смесь кварца с ильменитом крупностью —0,21 *мм*; сода 0,37 *кг/т*; петролатум 1,5 *кг/т*; перемешивание 4 *мин*; температура 24° С; pH=7,9
Хвосты	89,7	1,81	36,7	
Исходный	100,0	4,42	100,0	
Раздельная флотация				
Концентрат	10,5	35,08	76,1	Песковая часть крупностью —0,21+0,042 *мм*; сода 0,37 *кг/т*; петролатум 2,2 *кг/т*; перемешивание 4 *мин*; температура 24° С; pH=8
Хвосты	89,5	1,29	23,9	
Исходный	100,0	4,84	100,0	
Концентрат	18,8	23,32	86,2	Шламовая часть крупностью —0,042 *мм*; сода 0,5 *кг/т*; сернистый натрий 0,7 *кг/т*; петролатум 1,1 *кг/т*.
Хвосты	81,2	0,87	13,8	
Исходный	100,0	5,09	100,0	
Суммарные результаты раздельной флотации песков и шламов				
Концентрат	14,58	27,53	81,1	Суммарные результаты раздельной флотации песков и шламов
Хвосты	85,42	1,10	18,9	
Исходный	100,0	4,96	100,0	

Серьезным препятствием для применения метода раздельной флотации песков и шламов является то, что промышленная реализация его связана с усложнением схемы цепи аппаратов. Кроме того, не всегда удается успешно решать проблему селективной флотации шламовой части, без чего использование этого метода становится нецелесообразным.

Метод раздельной флотации песков и шламов наиболее эффективен для пульпы, твердая фаза которой характеризуется значительным содержанием подлежащих флотации минералов в крупных и тонких классах. Преимущества метода увеличиваются при флотации пульпы с повышенным содержанием тонкозернистых частиц (табл. 19).

При содержании в питании флотации тонкозернистой части 25% преимущество метода раздельной флотации характеризуется повышением извлечения ильменита в концентрат. При увеличении содержания в пульпе тонкозернистой части до 50% совместная флотация песков и шламов при том же расходе собирателя практически становится невозможной. В этом случае преимущества раздельной флотации весьма велики и выражаются в повышении качества концентрата в полтора раза и извлечении ильменита в концентрат почти вдвое.

При совместной флотации песков и шламов обязательной предпосылкой успешного разделения является селективное взаимодействие шламов с реагентами, которое может быть достигнуто созданием условий для их избирательного закрепления. Наибольший эффект может достигаться сочетанием химических и физических методов обработки минеральной поверхности. В ряде случаев оказываются полезными добавление реагентов, препятствующих образованию шламовых покрытий и способствующих пептизации шламов, обработка поверхности кислотами или щелочами с целью ее очистки от загрязнений, а также использование активирующих и пассивирующих реагентов. Из физических воздействий можно отметить оттирку с поверхности зерен как шламовых покрытий, так и нежелательных продуктов реакции, образующихся в результате взаимодействия их с реагентами. При флотации слишком мягких минералов иногда целесообразно при оттирке добавлять более абразивные минералы (типа циркона или граната) [119]. Очень эффективно применение для этой цели материалов, которые в дальнейшем могут быть отделены магнитной сепарацией. По мнению С. А. Фальконера [191], при флотации сульфидных руд оттирка поверхности в присутствии пептизаторов позволит бороться со шламами только графита и других мягких минералов, образующимися в процессе тонкого измельчения. В настоящее время эта методика очистки поверхности получила более широкое применение при флотации неметаллических и несульфидных минералов.

Таблица 19

Результаты совместной и раздельной флотации песков и шламов из пульп с различным содержанием шламовой части

Продукт	25% шламовой части			50% шламовой части			Условия опыта
	выход, %	содержание TiO_2, %	извлечение TiO_2, %	выход, %	содержание TiO_2, %	извлечение TiO_2, %	
Совместная флотация							
Концентрат	10,9	32,41	69,1	6,2	24,42	49,2	Совместное контактирование с реагентами и совместная флотация песков и шламов
Хвосты	89,1	1,77	30,9	90,8	2,55	50,8	
Исходный	100,0	5,11	100,0	100,0	4,56	100,0	
Раздельная флотация							
Концентрат	8,7	51,06	89,8	7,7	56,61	81,0	Флотация песковой части
Хвосты	91,3	0,55	10,2	92,3	1,11	19,0	
Исходный	100,0	4,96	100,0	100,0	5,37	100,0	
Концентрат	15,1	26,19	80,8	19,5	23,97	82,7	Флотация шламовой части
Хвосты	84,9	1,11	19,2	80,5	1,22	17,3	
Исходный	100,0	4,90	100,0	100,0	5,64	100,0	
Суммарные результаты раздельной флотации песков и шламов							
Концентрат I+ +концентрат II	10,84	39,3	85,6	13,39	32,04	82,16	Раздельная флотация песков и шламов
Хвосты	89,16	0,79	14,4	86,61	1,14	17,84	
Исходный	100,0	4,97	100,0	100,0	5,46	100,0	

В табл. 20 суммированы результаты опытов, проведенных с использованием комбинированных методов подготовки к флотации кварцево-ильменитовой смеси в присутствии 1% глинистых шламов. В этих опытах зернистым материалом является один из компонентов минеральной смеси—кварц, крупностью —0,2 +0,074 *мм*. Флотация проводилась смесью петролатума, растворенного в керосине (0,5 *кг/т*). В качестве пептизатора применялась кальцинированная сода (1,5 *кг/т*). Установлено, что сильное депрессирующее действие глинистых шламов нейтрализуется применением пептизатора.

Таблица 20

Влияние абразивного материала и пептизатора на флотацию кварцево-ильменитовой смеси в присутствии 1% глинистых шламов

Продукт	Выход, %	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Условия опыта
Концентрат	—	—	—	Шламы добавлялись после перемешивания с собирателем (1 *мин*) и содой (4 *мин*), pH=9,4
Хвосты	100,0	7,4	100,0	
Исходный	100,0	7,4	100,0	
Концентрат	7,4	97,5	97,4	Шламы добавлялись после перемешивания с зернистым кварцем (125 *г*) и пептизатором (3 *мин*) и собирателем (4 *мин*), pH=9,4
Хвосты	92,6	0,2	2,6	
Исходный	100,0	7,4	100,0	
Концентрат	—	—	—	То же, но без пептизатора, pH=7,4
Хвосты	100,0	7,4	100,0	
Исходный	100,0	7,4	100,0	

Анализ результатов опытов, проведенных с оттиркой шламов зернистыми минералами, показывает, что в условиях данного реагентного режима только совместное применение пептизатора и зернистого минерала позволяет преодолеть шламовую депрессию. При этом абразивное действие среды дает нужный эффект только при условии, если оно осуществляется до обработки пульпы реагентами. Загрузка в пульпу абразивного компонента после примешивания глинистых шламов с реагентами оказывается менее эффективной. Абразивное действие среды без пептизатора не дает положительных результатов.

При рассмотрении абразивного действия зернистого минерала необходимо иметь в виду, что, по-видимому, оно помимо очистки поверхности частично оказывает диспергирующее действие на

эмульсию собирателя и способствует обновлению поверхности более крупных капель.

Просмотр продуктов флотации под микроскопом показывает, что частицы шлама, обработанные эмульсией собирателя, образуют крупные устойчивые агрегаты неправильной формы, состоящие из минеральных частиц, объединяемых каплями эмульсии (рис. 33). Такие агрегаты вызывают быстрое отстаивание суспензии. Некоторые относительно более гидрофобные шламы, например цирконие-

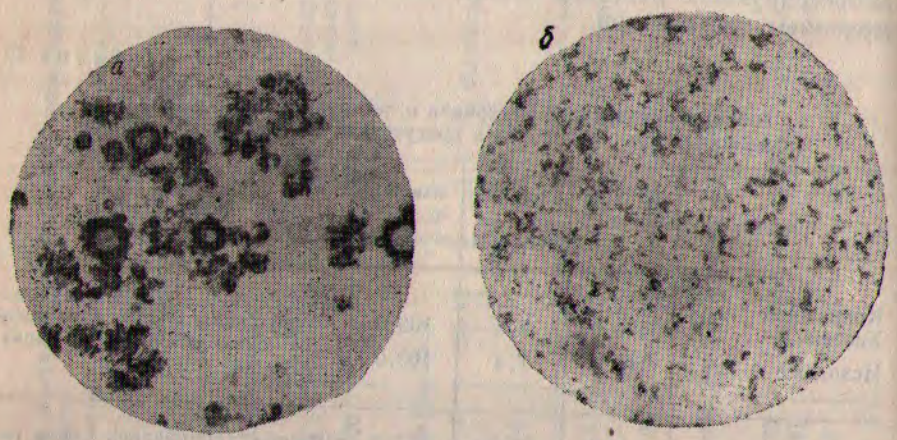


Рис. 33. Влияние зернистого материала на форму и размеры шламовых агрегатов:

а — шламовые агрегаты без применения зернистого материала; *б* — шламовые агрегаты с применением зернистого материала

вые, в агрегированном состоянии оседают со скоростью зернистого продукта. В присутствии зернистого материала агрегаты практически отсутствуют и суспензия имеет гораздо более равномерную дисперсную гранулометрическую характеристику [121б].

2. Дробная подача собирателя

При флотации руд, содержащих шламы, последовательная подача собирателя отдельными порциями может дать положительный эффект. В этом случае в известной мере уменьшается вредное влияние тонких шламов путем быстрого поглощения основной массы собирателя.

При подаче собирателя в первый небольшой отрезок времени, пока тонкие частицы не поглотили его основное количество, некоторая часть собирателя все же успевает прореагировать с крупными частицами. Такая благоприятная возможность возникает при каждой подаче собирателя. Следовательно, возможность необходимого для флотации взаимодействия крупных зерен с собирателем возрастает почти прямо пропорционально числу порций собирателя (при том же его общем количестве).

На рис. 34 приведены кривые флотируемости отдельных классов крупности (крупнее 25, —25 +15, —15 +10, —10 +5 и —5 +0 *мк*) тонкоизмельченной цинковой руды [186]. Видно, что при разовой загрузке собирателя—амилового ксантогената при флотации в течение 24 *мин* извлечение сфалерита из фракции менее 5 *мк* составило только 40%, в то время как классы более 15 *мк* сфлотировались полностью.

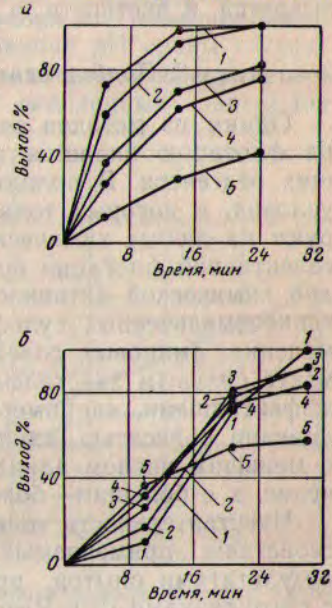


Рис. 34. Флотируемость сфалерита различной крупности при разовой (*а*) и фракционной (*б*) загрузке собирателя:

1 — класс —25 *мк*; *2* — класс —25 +15 *мк*; *3* — класс —15 +10 *мк*; *4* — класс —10 +5 *мк*; *5* — класс —5 +0 *мк*

При дробной подаче собирателя его предпочтительное закрепление на тонких частицах происходит при малой концентрации в растворе, что повышает избирательность закрепления собирателя на частицах полезного минерала. Крупные зерна в этом случае флотируют медленнее. Как видно из рис. 34, порядок флотации узких классов крупности, обратный наблюдаемому при разовой загрузке собирателя. Извлечение сфалерита из класса менее 5 *мк* после первой дозировки собирателя на восьмой минуте флотации составило около 40%. При этом крупные зерна вследствие малой концентрации собирателя на их поверхности флотируют очень слабо. Последующее добавление собирателя наряду с флотацией тонких шламов вызывает флотацию зернистой фракции. Суммарные показатели при дробной загрузке собирателя (извлечение и селективность) будут выше.

Аналогичные результаты были получены при дробной дозировке собирателей в процессе флотации кварца и некоторых других силикатов катионными собирателями, такими, как длинноцепочечные амины или четвертичные аммонийные соединения. Было установлено, что в этом случае эффективность процесса весьма чувствительна к избытку реагента, поскольку он адсорбируется минералами очень быстро [191].

Число и размеры отдельных доз собирателя зависят от состава и выхода шламовой фракции, свойств флотируемых минералов, их вкрапленности и содержания в руде. Они должны подбираться опытным путем в каждом отдельном случае. Эффективность дозировки собирателя во многом зависит от правильности определения величины первой дозы. Превышение оптимального

расхода приводит к неселективной флотации всей шламовой фракции, после чего новые дозы собирателя вызывают селективную флотацию зернистой фракции.

Часто на практике такой метод флотационного обесшламливания оказывается весьма эффективным [191]. На постепенное восстановление нормальной флотируемости шламсодержащего зернистого материала по мере выделения шламовой фракции указывается, в частности, в опытах Л. И. Стремовского [154].

3. Подбор реагентов и способы их подготовки

Одним из методов снижения отрицательного влияния шламов на флотацию является правильный подбор селективнодействующих реагентов. В полидисперсной флотационной пульпе имеются условия, в которых тонкие частицы практически первыми реагируют на любые химические воздействия на пульпу. Поэтому для селективной флотации прежде всего перспективны реагенты с малой химической активностью. Хорошие результаты при флотации тонкоизмельченных сульфидных минералов из шламов дает применение аминовых солей алкилдитиокарбаматов, отличающихся менее сильным действием и высокой избирательностью. Наиболее эффективными, например, при флотации галенита оказались соединения с десятью алкильными группами. При этом реагенты с меньшим числом алкильных групп обеспечивают лучшее извлечение, а с бóльшим—более высокое качество [194].

Чувствительность тонкоизмельченных минералов к химическим свойствам применяемых собирателей можно иллюстрировать результатами опытов, приведенными в работе И. А. Каковского с сотрудниками [58]. Различие в относительной химической активности этилксантогената и дибутилдитиофосфата на один порядок ($1{,}7 \cdot 10^{-17}$ и $6{,}1 \cdot 10^{-16}$) резко сказывается на их собирательной способности по отношению к галениту крупностью —6,5 +3 *мк*. При равной концентрации собирателя в растворе 0,2 *г·моль/т* флотируемость галенита была различной (рис. 35). Особенно высокой она становится при извлечении труднофлотируемых зерен, которое происходит во втором периоде флотации. Здесь константа скорости флотации с помощью этилового ксантогената была в 3,6 раза выше, чем при флотации с дибутилдитиофосфатом. Из приведенных данных видно, что правильный подбор типа собирателя позволяет селективно флотировать галенит из пульпы тонкоизмельченных минералов.

Высокая активность тонких частиц накладывает ограничения на методы и порядок добавления реагентов в пульпу. По-видимому, соблюдение традиционного порядка их загрузки—сначала регуляторы, затем активаторы или подавители и наконец собиратели (вспениватели)—желательно и в этом случае. Однако по этому поводу существуют различные мнения. При исследовании флотации сульфидных шламистых руд отмечена целесообразность

загрузки части собирателя в цикл измельчения [198] и части непосредственно в операцию кондиционирования перед флотацией [191]. Вероятно, окончательно этот вопрос должен решаться в соответствии с характеристикой обогащаемой руды и спецификой применяемого реагентного режима. Преимущество предварительной обработки пульпы реагентами-регуляторами полезно для своевременного создания оптимальной щелочности среды, связывания неизбежных ионов и пептизации суспензии. Целесообразно, когда это возможно, совмещать регулирование pH среды с сульфидизацией, изменяя pH среды, например, с помощью сернистого натрия [41]. При флотации некоторых окисленных минералов свинцово-цинковой руды, образующей при измельчении вторичные шламы, сульфидизация последних сернистым аммонием способствовала избирательному восстановлению свойств свинца и цинка. В результате извлечение свинца при флотации этиловым ксантогенатом увеличилось на 20,6% [159].

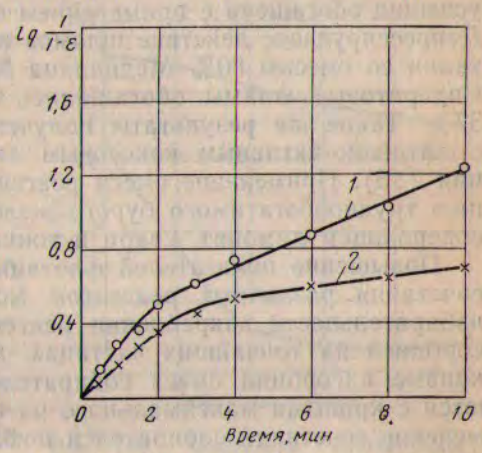


Рис. 35. Флотируемость галенита крупностью —6,5 +3 *мк* этиловым ксантогенатом (*1*) и дибутилдитиофосфатом (*2*)

Иногда при флотации, например, галенита оказывается целесообразным применять сочетание сульфида натрия с сульфатом меди. В этом случае порядок добавления реагентов имеет особое значение. Сначала вносится сульфидизатор и только после 3—4 *мин* перемешивания — сульфат меди. Собиратель подается перед флотацией.

Предварительная подготовка поверхности минерала к закреплению на ней собирателя при флотации тонких частиц имеет особо важное значение. Некоторое исключение составляют руды несложного минералогического состава, состоящие из минералов заметно разнящихся своими флотационными свойствами. Здесь лучше подавать собиратель в мельницу, особенно если степень конечного измельчения высокая. Обнажающиеся в процессе раскалывания свежие поверхности минералов будут покрываться собирателем в соответствии со своими природными флотационными свойствами.

Эффективность действия собирателей при флотации тонких частиц может быть усилена путем применения сочетания однотипных реагентов. Известное явление синергии, усиления действия поверхностно-активных веществ, взятых в определенной оптимальной пропорции, при флотации шламов проявляется сильнее, чем при

разделении зернистых фракций. Смесь 60% бутилового и 40% этилового ксантогенатов позволяет на 3,3% повысить общее извлечение в основном за счет улучшения флотации частиц крупностью меньше 48 *мк* [7]. Аналогичные результаты получены при флотации, сочетанием бутилового и изопропилового ксантогенатов (в пропорции 3:2) шламистой руды, представленной частично окисленными минералами. Опыты показывают, что, например, сидеритовая руда, измельченная до крупности 80% —60 *мк* и содержащая в качестве основных породных минералов кварц и илы глинистых сланцев, практически не флотируемая одним из таких собирателей, как Медиалан КА и Аркопаль, может быть успешно обогащена с применением сочетания этих реагентов [207]. Депрессирующее действие шламов почти не проявляется при флотации со смесью 80% Медиалана КА и 20% Аркопаля № —060. Сидеритовые шламы обогащались железом более чем до 36—37%. Такие же результаты получены со смесью Медиалана КА с катионно-активным кокосовым амингидрохлоридом (в пропорции 7:3). Применение смеси реагентов делает возможной флотацию труднообогатимого бурого железняка, в большом количестве содержащем лимонит, кварц и тонкие глины.

Повышение показателей флотации шламов при использовании сочетания различных реагентов можно объяснить увеличением избирательности закрепления реагентов и более полной их адсорбцией на тончайших частицах. Это подтверждается тем, что кривые адсорбции смеси собирателей очень хорошо коррелируются с кривыми максимального их флотационного действия. Применение сочетаний собирателей позволяет снизить их расход, что, в свою очередь, способствует росту избирательности флотации.

Представляет интерес опыт применения при флотации угольных шламов реагентов с гидроксильной полярной группой, которые, наряду с собирательным действием, обладают способностью пептизировать тончайшие частицы породы. При флотации глинистых угольных шламов использование реагентов, содержащих спирты, позволило получить значительно более высокие показатели [78]. Как оказалось, пептизируя глину, спирты устраняют ее депрессирующее действие на флотацию угля. Так, если при флотации одним аполярным реагентом добавление в пульпу около 20% шламов мельче 43 *мк* почти полностью прекращает флотацию, то в присутствии терпинеола или кубовых остатков производства скипидара (содержащих около 47% терпеновых спиртов) выход концентрата снижается незначительно (рис. 36). Характерно, что при этом скорость флотации остается весьма высокой [79].

Как отмечалось, иногда эффективным средством снижения влияния на флотацию тонких шламов является применение эмульсий аполярных реагентов (см. главу VII, пункт 2).

Обязательным условием рационального применения собирателя при флотации шламов следует признать необходимость их более

длительного перемешивания при высокой плотности пульпы. Например, при флотации смеси свинцового блеска с кварцем мельче 30 *мк* натриевым этиловым ксантогенатом увеличение времени перемешивания с 5 до 10 *мин* способствовало повышению извлечения на 8,55% [220]. Однако руды, содержащие первичные шламы типа монтмориллонитов и вермикулитов, могут контактировать с реагентами только при больших разбавлениях. Это же правило должно выполняться при обработке тонкоизмельченных минералов — флюорита, кальцита, родохрозита, целестина, гипса, графита, талька, т. е. минералов легкоизолирующихся [191]. Эффект перемешивания объясняется не только возможностью более экономного использования собирателя, но и оттирающим действием более зернистой фракции. В процессе перемешивания происходит обнажение начальной поверхности минеральных зерен и разрушение депрессирующих шламовых покрытий.

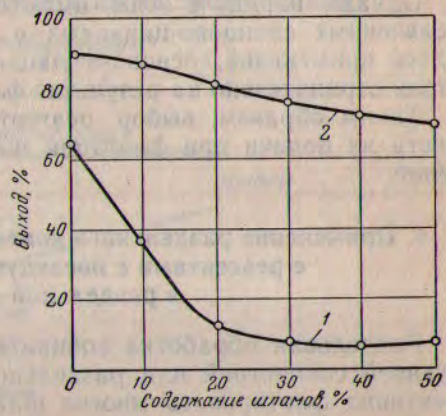


Рис. 36. Изменение флотируемости тонкоизмельченного угля в присутствии глинистых шламов:

1 — флотация аполярными реагентами; *2* — флотация кубовыми остатками, содержащими спирты

Флотация тонких шламов отличается повышенным расходом реагентов. Оптимальная концентрация собирателя, например, при флотации галенита натриевым этиловым ксантогенатом равнялась 2,3 *кг/т* [220]. Удовлетворительная флотация барита и флюорита крупностью 100% менее 10 *мк* из смеси с кварцем оказалась возможной при расходе олеата натрия соответственно 2 и 2,7 *кг/т*. Необходимость высоких расходов аполярных собирателей подтверждается данными многочисленных исследований по флотации медных сланцев [228], цементной меди [98, 99], окисленных железных руд [195], титаномагнетитовых минералов [192] и др. Необходимость использования во флотации шламсодержащих руд больших концентраций реагентов по сравнению с применяемыми для зерен нормальной флотационной крупности отмечается для регуляторов pH среды, пептизаторов, депрессоров и активаторов. Расход $CuSO_4$, например, при флотации тонкоизмельченного сфалерита достигает 0,8 *кг/т* [162].

Некоторые авторы считают, что для устранения влияния шламов флотация должна проводиться без вспенивателей [83, 193, 220, 221]. Тонкие частицы оказывают влияние на свойства пены. В присутствии вспенивателей они сильно стабилизируют пузырьки воздуха, приводя тем самым к избыточному пенообразованию,

которое обычно выражается тем сильнее, чем мельче частицы. Образующаяся пена характеризуется большой жесткостью и устойчивостью. При этом она наряду с полезными минералами содержит большое количество частиц пустой породы. В опытах с тонкоизмельченным халькопиритом, содержащим 100% класса менее 40 *мк*, сравнительная флотация со вспенивателем и без него показала, что в случае примерно равного извлечения содержание меди в опытах без вспенивателей выше на 10%. Было отмечено, что снижение качества концентрата наблюдается даже при использовании собирателей, отличающихся вспенивающей способностью [241].

Однако наряду с этим имеются данные о флотации тонкоизмельченных свинцово-цинковых и цинковых руд ксантогенатами. Здесь применение соснового масла, по-видимому, не сказывается столь отрицательно на результат флотации [186].

Таким образом, выбор реагентов и правильное определение места их подачи при флотации шламов приобретают особое значение.

4. Применение раздельного контактирования песков и шламов с реагентами с последующей их совместной и раздельной флотацией

Раздельная обработка собирателем песков и шламов с последующей совместной или раздельной их флотацией позволяет эффективно флотировать многие шламсодержащие ископаемые.

В этом методе используется различие адсорбционной способности зерен различных размеров и возможности флотации тонких частиц при относительно меньшем покрытии их поверхности собирателями [35-38, 112, 226].

Задача создания для каждого класса крупности оптимальных условий флотации, наиболее полно отвечающих особенностям каждого продукта, может быть решена, в частности, путем их раздельного контактирования с реагентами. Это позволяет не только повышать эффективность флотации, но провести эту операцию при относительно меньших затратах. Указывается, например, что раздельная подготовка пульпы к флотации позволяет в шесть раз (с 300 до 50 *г/т*) снизить расход бутилового ксантогената при флотации медно-свинцово-цинковой руды [35]. При этом показатели флотации улучшились. Принципиальная схема раздельного контактирования песков и шламов с реагентами, предложенная В. А. Глембоцким, показана на рис. 37 [34]. По этой схеме пульпа перед флотацией классифицируется на песковую и шламовую части. Пески подвергаются обработке реагентами. Избыточная концентрация реагентов в растворе обеспечивает хорошую гидрофобизацию поверхности зерен, а также способствует образованию относительно слабозакрепленных полимолекулярных слоев собирателя. При последующем объединении песков со шламами эти

избыточные слои десорбируются (без изменения флотационной способности зерен) и собиратель получает возможность взаимодействовать со шламами. При контакте песков с собирателем часть его сохраняется в жидкой фазе пульпы и вместе с ней добавляется к шламам. Перераспределение реагентов в соответствии с гранулометрическим составом твердой фазы продолжается до определенного равновесного состояния, определяемого избыточной толщиной адсорбционного слоя, возникшего на зернах песковой фракции. Механизм перераспределения можно проследить с помощью меченого радиоактивного собирателя. Подбор оптимальной концентрации собирателя в песковом цикле позволяет достичь селективного его закрепления на частицах шлама.



Рис. 37. Схема последовательного контактирования с реагентами песков и шламов и совместной их флотации

Практическая эффективность способа раздельного контактирования определяется следующими его преимуществами:

1) возможность загрузки всего количества собирателя в песковую фракцию и контактирование ее в плотной пульпе (Т : Ж = =1 : 1) позволяет существенно снизить потери ксантогената в жидкой фазе в результате гидролиза и образования малопродуктивных соединений собирателя. Это создает условия для образования на поверхности крупных частиц адсорбционных слоев собирателя повышенной плотности, что необходимо для их успешной флотации;

2) контактирование тонких частиц с реагентами в условиях, приближающихся к оптимальным (т. е. при пониженной концентрации собирателя в пульпе и в присутствии песковой части) способствует более селективной флотации тонких частиц.

Опыты подтверждают, что раздельная обработка собирателем песков и шламов оказывает существенное влияние на результаты

флотации несульфидных минералов оксигидрильными собирателями (табл. 21) [117].

Таблица 21

Сравнительные результаты флотации песков и шламов при совместном и раздельном контактировании их с реагентами (смесь кварца с ильменитом крупностью —0,2 *мм*)

Продукт	Выход, %	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Концентрат . . .	6,5	10,87	15,6	Серная кислота 1,8 *кг/т*, петролатум 1,1 *кг/т*. Совместное контактирование с реагентами песков и шламов
Хвосты	93,5	4,09	84,4	
Исходный . . .	100,0	4,53	100,0	
Концентрат . . .	13,2	29,7	89,4	Контактирование песков с реагентами с последующим добавлением к ним шламов
Хвосты	86,8	0,53	10,6	
Исходный . . .	100,0	4,38	100,0	

В опытах участвуют одни и те же компоненты при одинаковом расходе реагентов. Разница заключается лишь в том, что при раздельном контактировании вначале с реагентами перемешивались пески (—0,2 +0,043 *мм*), а затем в пульпу добавляли шламы (—0,043 *мм*) и перемешивание продолжалось еще 2 *мин*, после чего проводилась совместная флотация.

Из табл. 21 не следует делать вывод о невозможности флотации указанного материала обычными методами. При повышенном расходе собирателя и в условиях обычной флотации можно получить вполне удовлетворительные результаты. Однако преодолеть депрессирующее действие шламов в этом случае удается только путем удорожания процесса.

Имеется много данных, указывающих на зависимость эффективности раздельной обработки шламов от характера применяемых реагентов и соотношения различных классов крупности в твердой фазе пульпы. Большое влияние оказывает также минералогический состав разделяемых полезных компонентов и породы. В отдельных случаях оказывается целесообразным, прежде чем объединять песковую и шламовые фракции после их раздельной обработки, провести флотацию зернистого продукта (схема ЦНИГРИ) (рис. 38). Это позволяет ослабить отрицательное влияние шламов, проявляющееся в худшей флотируемости зернистых частиц. По этой схеме шламы объединяются с хвостами флотации песков.

В табл. 22 приведены результаты разделения кварцево-ильменитовой смеси, составленной из материала крупностью —0,2

+0,05 *мм* (пески) и —0,043 +0 *мм* (шламы) при различных схемах подготовки пульпы к флотации. Расход реагентов во всех опытах оставался постоянным: соды 0,8 *кг/т*, петролатума (растворенного в керосине при соотношении 1 : 1) 1 *кг/т*.

Видно, что в условиях принятого реагентного режима при обычной флотации зернистый ильменит извлекается плохо. При

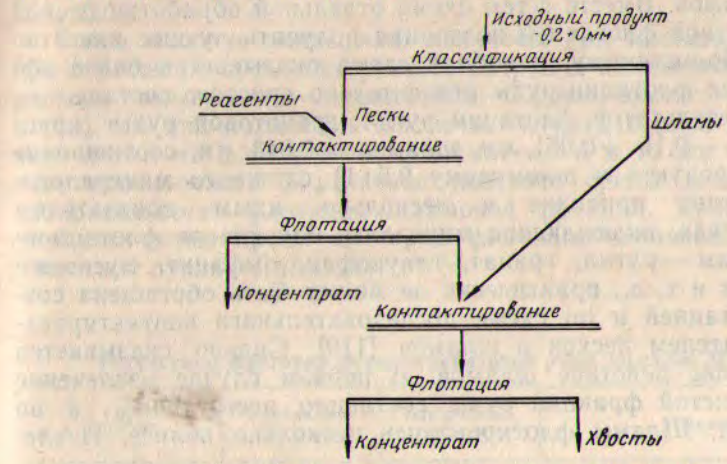


Рис. 38. Схема последовательного контактирования с реагентами песков и шламов и раздельной их флотации

Таблица 22

Концентраты, полученные при флотации кварцево-ильменитовой смеси, по различным схемам флотации

Пески		Шламы		Условия опыта
содержание TiO_2, %	извлечение TiO_2, %	содержание TiO_2, %	извлечение TiO_2, %	
53,30	64,5	21,93	93,6	Обычная флотация
—	—	16,87	63,8	Раздельная флотация песков и шламов
25,15	89,7	19,45	89,6	Раздельное контактирование с реагентами песков и шламов, совместная флотация
34,93	92,0	18,81	91,6	То же, но загрузка собирателя в два приема ($^2/_3+^1/_3$)
14,56	89,8	20,53	82,3	Совмещение контрольной флотации с флотацией шламов, дробная загрузка собирателя ($^2/_3+^1/_3$)

раздельной флотации шламов извлечение TiO_2 также оказалось очень низким — всего 63,8%. Два варианта схемы отдельной обработки песковой фракции реагентами с последующей совместной флотацией продуктов дают аналогичные результаты, которые могут быть улучшены путем дробной дозировки собирателя. Загрузка собирателя в два приема повышает показатели флотации песков и шламов. Вместе с тем схема отдельной обработки песков перед совместной флотацией позволила получить лучшее качество продуктов. По-видимому, подобная схема оказывается более эффективной при флотации руды относительно простого состава.

Анализ результатов флотации рутило-гранатовой руды (крупность песков —0,15 +0,061 *мм*, шламов —0,043 *мм*, соотношение зернистого продукта к шламовому 2,5 : 1) сложного минералогического состава приводит к несколько иным показателям (табл. 23). Руда, включающая минералы, близкие по флотационным свойствам — рутил, гранат, глаукофан, омфацит, мусковит, полевой шпат и т. д., практически не может быть обогащена совместной флотацией и по схеме последовательного контактирования с собирателем песков и шламов [119]. Сильно сказывается депрессирующее действие шламов. В первом случае извлечение TiO_2 из зернистой фракции руды составило всего 39,5%, а во втором — 46%. Шламы флотировались несколько полнее. Извлечение TiO_2 в концентрат из этих продуктов оказалось равным соответственно 71,5 и 68%. Значительно лучшие показатели оказалось возможным достичь при совмещении флотации шламов с контрольной флотацией. Зернистая фракция обесшламленной руды флотируется с извлечением, равным 73%. Дополнительно в операции контрольной флотации из шламов доизвлекается 55% TiO_2.

Более высокие показатели получены при меньшей концентрации в растворе кремнефтористого натрия и пониженном (на 30%) расходе омыленного петролатума. Преимущество этой схемы в том, что она полностью исключает отрицательное влияние тонких частиц на флотируемость зернистых и в то же время позволяет использовать абразивное действие среды для повышения избирательности флотации шламовой фракции. Кроме того, она обладает всеми преимуществами флотации зернистого материала в плотной пульпе (табл. 24).

Таблица 23

Результаты флотации рутило-гранатовой руды в зависимости от способа подготовки пульпы и схемы флотации

Продукт	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Концентрат . . .	13,10	45,5	Кремнефтористый натрий 1,7 *кг/т*; петролатум, омыленный едким кали, 0,6 *кг/т*; обычная флотация
Хвосты	2,82	54,5	
Исходный . . .	4,4	100,0	
Концентрат . . .	10,90	50,0	Кремнефтористый натрий 1,7 *кг/т*; петролатум, омыленный едким кали, 0,6 *кг/т*; раздельное контактирование с реагентами песков и шламов; совместная флотация (см. рис. 37)
Хвосты	2,84	50,0	
Исходный . . .	4,5	100,0	
Концентрат . . .	19,00	70,8	Кремнефтористый натрий 1,3 *кг/т*; петролатум, омыленный едким кали, 0,4 *кг/т*; совмещение контрольной флотации с флотацией шламов (см. рис. 38)
Хвосты	1,68	29,2	
Исходный . . .	4,80	100,0	

Таблица 24

Результаты флотации рутило-гранатовой руды по схеме ЦНИГРИ

Продукт	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Концентрат I . .	24,0	86,3	Кремнефтористый натрий 1,2 *кг/т*; омыленный петролатум 0,6 *кг/т*; Т : Ж = 1 : 1,7. Зернистая часть (—0,15 +0,043 *мм*) флотировалась в плотной пульпе
Концентрат II .	4,0	7,8	
Хвосты	0,5	5,9	
Исходный . . .	5,78	100,0	

Флотация зернистой части рутило-гранатовой руды в плотной пульпе позволяет снизить содержание TiO_2 в хвостах до 0,5% и довести общее извлечение в концентраты до 94,1%.

Хорошие результаты могут быть получены при объединении схемы флотации шламов в контрольной операции со схемой так называемой струйной флотации (рис. 39) [170, 172]. При струйной флотации в начало процесса для повышения концентрации полезного компонента в питание возвращается часть концентратов основной флотации. Увеличение содержания в руде зернистой фракции полезного минерала позволяет улучшить флотируемость более тонких частиц, путем селективного агрегирования их с крупными частицами. В обычных условиях селективность струйной флотации также зависит от присутствия в пульпе шламов.

Объединенная схема нейтрализует шламовую составляющую пульпы, что позволяет эффективно использовать струйную флотацию не только для простых бедных руд, но и для труднообогатимых шламсодержащих. При этом флотация зернистой части может быть проведена в плотной пульпе (табл. 25).

Таблица 25

Результаты флотации рутило-гранатовой руды по объединенной схеме

Продукт	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Концентрат . . .	28,3	92,6	Кремнефтористый натрий 1,2 *кг/т*; собиратель 0,4 *кг/т*; Т : Ж=1 : 1,7. Зернистая часть (—0,15 +0,043 *мм*) флотировалась в плотной пульпе
Промпродукт . .	4,5	2,0	
Хвосты	0,4	5,4	
Исходный . . .	5,88	100,0	

При двухструйной флотации легче получить отвальные хвосты. При обогащении первой струи эта задача облегчается возможностью получения концентрата пониженного качества, поскольку

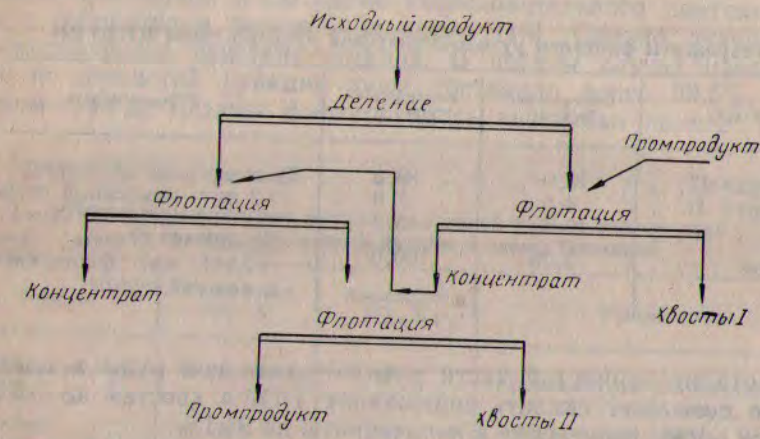


Рис. 39. Схема двухструйной флотации

он не является окончательным продуктом. При обогащении второй струи, помимо концентрата, можно снимать промпродукт и направлять его в начало флотации первой струи.

Известно, что при флотации жирными кислотами большая часть собирателя переходит в пенный продукт, поэтому при струйной флотации возможно сокращение расхода собирателя, так как часть его возвращается в процесс вместе с пенными продуктами (с концентратом от первой струи и с промпродуктом от второй).

Вопросы раздельного контактирования песков и реагентов со шламами приобретают особое значение при флотации с минералами носителями (см. главу VI, пункт 1).

5. Оптимальные физические условия флотации

При обогащении полезных ископаемых, склонных к шламообразованию, снижение отрицательного влияния шламов на флотацию обычно достигается двумя путями. Прежде всего необходимо свести к минимуму образование шламов и ограничить вероятность их поступления во флотацию. Затем следует подобрать такой технологический режим, при котором высокое извлечение тонких фракций полезного компонента сочетается с минимумом депрессирующего действия шламов на флотацию крупных частиц. Эффективность указанных направлений зависит от содержания в руде первичных шламов, характера прорастания и физических свойств разделяемых минералов.

Наиболее распространенной формой борьбы с первичными шламами является промывка, которая осуществляется в специальных мойках (башенных, барабанных и т. п.).

Перемешивание исходного материала в мойках в присутствии пептизирующих реагентов (типа силиката натрия, гексаметофосфата и пирофосфата натрия и др.) позволяет диспергировать тончайшие частицы шламов, отделив их от основной части горной массы. При последующей классификации, например с помощью гидроциклонов, шламы в виде слива могут быть направлены в отвалы. Применение отмывки целесообразно для руд, физические свойства которых заметно отличаются от шламов, обычно глинистых. Преимуществом этого метода является возможность удаления в процессе отмывки растворимых солей и стабилизации тем самым ионного состава пульпы [25]. Помимо ухудшения флотации, большое количество солей отрицательно сказывается на классификации [52].

Одной из разновидностей отмывки является обесшламливание. Эта сравнительно грубая операция предназначена для выделения перед флотацией относительно зернистой фракции крупнее 10, 20 и 40 *мк*. Применение обесшламливания бывает оправдано в тех случаях, когда тонкие классы по содержанию в них полезного минерала соответствуют продуктам, направляемым в отвал. На практике это не всегда удается, но из-за несовершенства флотации в отдельных случаях выделение полезного компонента требует обязательного обесшламливания [115, 155]. Аналогично приходится поступать и с рудами, в которых тонкие классы вообще не флотируются. Иногда обесшламливание целесообразно проводить в несколько приемов. Так, например, на одной из американских фабрик, где флотируется ильменит для приготовления высококачественных пигментов, необходимо почти полное удаление шламов, содержащих каолин, кварц, тальк, амфиболы и окислы железа. Для этого в технологическую схему, помимо начального обесшламливания после дробления, включено обесшламливание после каждой из трех стадий измельчения [191].

Обычно операция обесшламливания выполняется на гидроциклонах или дуговых грохотах [59].

Эффективность операции обесшламливания зависит от степени совершенства применяемого способа измельчения. Зернистость продуктов при мокром измельчении может быть повышена правильным выбором технологического режима (плотности пульпы, характеристики мелющих тел, числа оборотов и т. п.).

Шламообразование уменьшается, если измельчение вести мелкими шарами и в замкнутом цикле. Увеличение циркулирующей нагрузки снижает выход шламов. Иногда хорошие результаты приносит замена шаров рудной галей [86]. Существует определенная зависимость между вкрапленностью обогащаемой руды и числом стадий ее измельчения. Чем тоньше вкрапленность, тем схема применения должна быть сложнее. Большое число стадий обеспечивает наиболее полное раскрытие материала при минимальном его переизмельчении [168]. Переизмельчение полезных компонентов в процессе их раскрытия является одним из серьезных источников потерь ценных минералов.

При работе шаровой мельницы в замкнутом цикле с классификатором полезный минерал, в большинстве случаев обладающий более высокой плотностью, аккумулируется в песках. Постепенно содержание металла в песках растет и в отдельных случаях достигает трех- и четырехкратного превышения по сравнению с содержанием его в исходной руде [89, 108]. Установившийся предел накопления зависит от хрупкости извлекаемого минерала, характеристики вкрапленности и требуемой степени измельчения. Вывод «трудных» зерен полезного минерала из песковой фракции осуществляется путем дальнейшего их измельчения (вследствие достижения ими критической крупности разделения) или же в результате переизмельчения и ошламования. Нежелательную циркуляцию раскрытых зерен полезного минерала можно предотвратить включением в цикл измельчения — классификации обогатительных аппаратов отсадочных машин, концентрационных столов, флотационных машин и т. п. Обогащению подвергается либо целиком слив мельницы, либо песковая фракция [8, 60, 108]. Этот прием обычно рассматривается как полумера, поскольку обогащение неклассифицированных продуктов столь широкой дисперсности затруднительно, а обработка песковой фракции не устраняет недостатков, свойственных процессу классификации, вытекающих из необходимости разделения неклассифицированных продуктов. В отдельных случаях значительное снижение шламообразования дает применение в качестве классифицирующего аппарата дугового грохота.

В настоящее время для улучшения классификации стали применять новый метод — насыщение пульпы слива мельницы растворенными газами [73, 74, 105]. Известно, что если к трудно смачиваемому измельченному материалу добавить воду, в избытке содержащую растворенные газы, то даже относительно крупные

частицы могут всплывать на поверхность и изменять скорость оседания. Столь необычное поведение материала объясняется изменением плотности частиц в результате выделения на них микропузырьков воздуха [176]. В классифицирующем аппарате это приведет к разделению материала по кажущейся плотности. В слив перейдут значительно более крупные раскрытые зерна подлежащих флотации минералов, чем это было бы возможно в обычных условиях. Учитывая селективность выделения растворенных газов, слив должен обогащаться зернами более гидрофобного минерала.

В табл. 26 приведены сравнительные показатели обогащения шламсодержащей свинцово-цинковой руды [105].

Таблица 26

Сравнительные показатели обогащения шламсодержащей свинцово-цинковой руды

Класс крупности, *мм*	Без воздуха			С воздухом		
	выход, %	распределение, %		выход, %	распределение, %	
		Pb	Zn		Pb	Zn
+0,40	1,5	0,3	0,3	1,5	0,5	0,6
−0,40 +0,21	11,0	2,3	2,8	10,0	3,4	4,8
−0,21 +0,15	3,0	0,9	1,2	7,0	3,1	5,5
−0,15 +0,10	7,0	2,9	5,4	4,0	1,7	2,9
−0,10 +0,074	16,5	10,3	19,0	15,5	10,3	16,3
−0,074 +0,044	3,5	3,3	4,8	4,0	3,8	5,0
−0,044	57,5	80,0	66,5	58,0	77,2	64,9
Исходный	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Содержание металла в зернистых классах слива возросло. Есть основания полагать, что и во фракции мельче 0,044 *мм* произошло перераспределение металла в сторону увеличения содержания его в относительно зернистой части.

Использование выделения газов из раствора в цикле измельчение — классификация не только улучшает гранулометрическую характеристику пульпы, но и оказывает влияние на последующий процесс флотации. Выделение микропузырьков газов в классификаторе при незначительном пересыщении пульпы воздухом (насыщение при давлении 2 и 3 *ати*) протекает в «мягких» условиях при движении в ламинарных потоках, что позволяет достичь селективности их образования, усиливающейся наличием свежевскрытых поверхностей минерала. В дальнейшем даже при повторном растворении пузырьков или их отрыве поверхность остается активированной за счет сохранения на ней микрозародышей газов. При попадании в камеру флотационной машины и движении в потоках переменного давления зародыши увеличиваются

в объеме вследствие обратной диффузии в них растворенных газов и коалесценции с пузырьками захваченного воздуха.

Практически насыщение пульпы газами может проводиться применением в цикле измельчение — классификация воды, насыщенной воздухом, для разбавления слива мельницы.

Способы насыщения и методы подачи воды в процессе могут осуществляться по-разному. Испытан метод подготовки воды, при котором вода под давлением подается в сатуратор, где предельно насыщается воздухом. После этого она направляется в отстойную емкость для очистки от механически захваченных пузырьков воздуха. Отделенная от пузырьков вода подается либо в приемную камеру мельницы, либо непосредственно в классификатор.

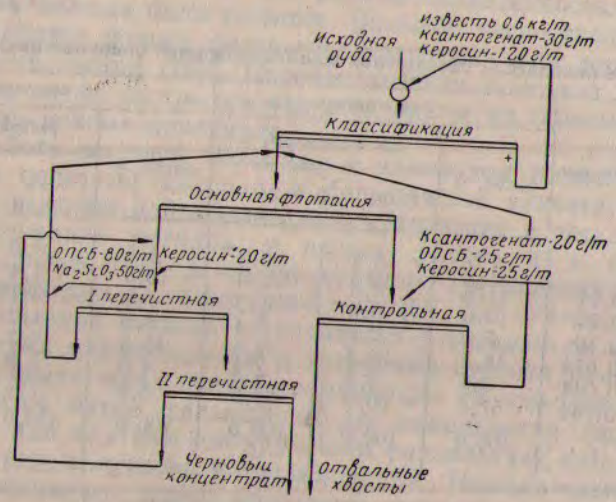


Рис. 40. Схема коллективной флотации руды

Преимущество приведенного опыта в том, что он позволяет регулировать концентрацию растворенных газов в воде [73].

Положительная роль газов, выделяющихся из раствора в классификаторе, видна на примере полупромышленной флотации сульфидной медно-молибденовой руды одного месторождения. В качестве вмещающей породы руда содержала гранодиориты, аплиты, диориты. В связи с тонкой вкрапленностью полезных минералов и значительной разницей в твердости различных форм руда является весьма трудным объектом для обогащения, имеющим склонность к шламообразованию. При обогащении руды неизбежно приходится сталкиваться с необходимостью флотации тонкоизмельченного материала, трудность извлечения которого усугубляется образованием вторичных сростков. Попытка устранить переизмельчение путем загрубления помола оказалась безуспешной; в частности, извлечение молибдена упало на 5%.

Лучшие показатели флотации были получены при проведении процесса по схеме, приведенной на рис. 40. Различие сравниваемых режимов подготовки руды к флотации заключается только в насыщении газами воды, применяемой для классификации. Схема опытной установки приведена на рис. 41.

Из табл. 27 видно, что применение в цикле измельчение—классификация воды, насыщенной воздухом, позволяет повысить извлечение меди и молибдена без внесения каких-либо изменений в реагентный режим флотации. При введении большей части

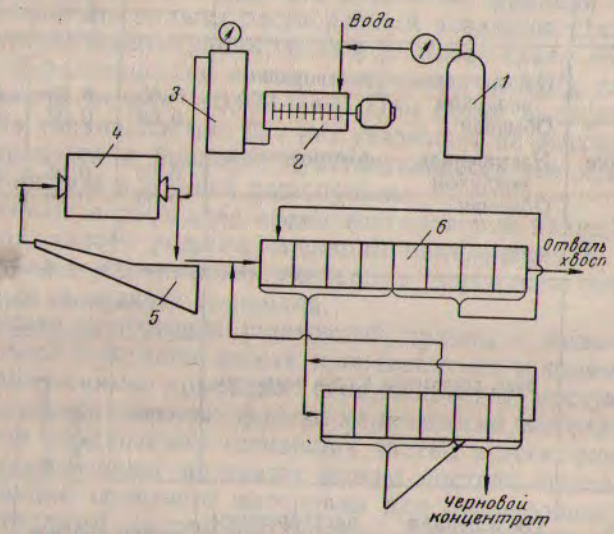


Рис. 41. Схема цепи аппаратов при изучении влияния воды, насыщенной воздухом, на эффективность обогащения медно-молибденовой руды:

1 — сжатый воздух; *2* — сатуратор; *3* — промежуточная выравнивающая емкость; *4* — мельница; *5* — классификатор; *6* — флотационная машина

реагентов в основную флотацию эффект применения насыщенной воздухом смывной воды в данном случае менее заметен (при увеличении извлечения меди на 1,6% наблюдается некоторое падение извлечения молибдена). Введение реагентов в измельчение способствует еще большему извлечению меди, достигающему 91,5% (против 89,3% в опытах, проводимых по обычной схеме, т. е. увеличивается на 2,2%). Одновременно на 1% повышается извлечение молибдена. Хотя при проведении опытов без подачи воздуха, но с введением основной части реагентов в измельчение, извлечение меди снижается только на 1,4%, однако при этом происходит падение извлечения молибдена на 5,1%. Следует отметить, что в опытах флотации плотность продуктов измельчения и классификации поддерживалась постоянной: с добавлением

Таблица 27

Показатели флотации руды при обычных условиях классификации и с использованием воды, насыщенной воздухом

Точка подачи реагентов	Вода, подаваемая в слив мельницы	Содержание Cu, %			Извлечение Cu, %
		руда	хвосты отвальные	черновой концентрат	
В основную флотацию	Насыщенная растворенным воздухом	0,63	0,06	5,85	90,9
	Обычная	0,60	0,07	6,25	89,3
В измельчение	Насыщенная растворенным воздухом	0,59	0,05	6,24	91,5
	Обычная	0,56	0,06	5,82	90,1

Точка подачи реагентов	Вода, подаваемая в слив мельницы	Содержание Mo, %			Извлечение Mo, %
		руда	хвосты отвальные	черновой концентрат	
В основную флотацию	Насыщенная растворенным воздухом	0,155	0,028	1,19	84,0
	Обычная	0,154	0,024	1,33	85,8
В измельчение	Насыщенная растворенным воздухом	0,144	0,021	1,27	86,8
	Обычная	0,147	0,0295	1,37	81,7

воды, насыщенной воздухом, слив мельницы содержал твердого 66,7%, слив классификатора—28,4%, пески классификатора—74,4%; с обычной водой соответственно содержание твердого было 66,9, 26,2 и 74,2%.

Анализ среднесменных ситовых характеристик пульпы, поступающей на флотацию, показывает во всех случаях увеличение содержания относительно тонких зернистых фракций при насыщении пульпы воздухом. На 7% снижается содержание в сливе классификатора зерен крупнее 0,15 *мм*, которые, как это видно из характеристики степени прорастания минералов, не могут быть представлены исключительно полезными минералами. Увеличивается с 49,3 до 57,6% содержание класса —0,074 *мм* в основном также за счет зернистой части.

Растворение воздуха в воде, поступающей в слив мельницы, позволяет улучшить гранулометрическую характеристику, повысить эффективность разделения и улучшить показатели измельчения. В опытах с подачей реагента в измельчение отмеченные особенности процесса также прослеживаются, хотя и менее четко, что может быть связано с положительным влиянием присутствия реагентов, способствующих закреплению пузырьков воздуха даже в обычных условиях. Отмечается заметное улучшение характеристики песков, в которых снижается содержание тонких фракций. Характерно, что выход отдельных зернистых фракций зависит от степени насыщения пульпы растворенным воздухом. Даже небольшое увеличение концентрации газов в растворе сразу же вызывает изменение характеристики слива (например, на 2,6% повышается выход фракции мельче —0,074 *мм*). При более высоком насыщении разница увеличивается. Все это указывает на высокую эффективность процесса и большую чувствительность его к изменению концентрации газа в жидкой фазе пульпы.

Проведенные в последнее время исследования показывают, что выбор оптимального режима операций измельчения и классификации позволяет значительно уменьшить переизмельчение зернистой фракции полезного минерала.

Дальнейшая подготовка шламистой пульпы с целью оптимизации процесса флотации может производиться в трех направлениях: механическими приемами ограничивается поступление во флотацию шламов породы; физико-химическими методами создаются условия объединения тончайших частиц в легкофлотируемые агрегаты; химическими методами можно достичь выделения тончайшей фракции полезного материала для последующего ее обогащения методами гидрометаллургии. Заметим, что только во втором направлении приходится сталкиваться с созданием оптимальных условий разделения тончайших частиц непосредственно во флотационном процессе.

Практика флотации шламов выдвигает несколько возможных направлений повышения избирательности их флотационного разделения: флотация с минералами-носителями, применение специальных реагентов, флотация с помощью эмульсий аполярных реагентов и флотация с использованием газов, выделяющихся из раствора. Кроме того, имеется комплект приемов, призванных облегчить флотацию путем создания в каждом отдельном случае оптимальных физических условий в камере флотирующего аппарата. По-видимому, эти приемы имеют общий характер. Так, например, флотация тонких шламов наиболее полно и селективно протекает в разбавленных пульпах. При обычном пенном процессе для материала крупностью 100% меньше 0,074 *мм*, в котором шламы представлены глинистыми минералами [202], пульпу разбавляют до 16—17%, а иногда и до 12% твердого. Даже в процессах с применением минералов-носителей содержание твердого в пульпе, по-видимому, не превышает 10% [203].

Кондиционирование пульп с реагентами перед флотацией выполняется при содержании в пульпе 20—22% твердого. При увеличении доли зернистой фракции плотность пульпы флотации может быть повышена. Критерием этого является содержание тонких фракций; необходимость применения сильно разбавленных пульп в большинстве случаев возникает при количестве шлама около 20% (от твердого). В плотных пульпах тонкие частицы шламов, особенно глинистых минералов, вследствие гидрофильности и сильно развитой поверхности связывают значительную часть воды путем образования сольватных оболочек. При этом возможно образование пространственных структур, затрудняющих перемещение частиц относительно друг друга. Возрастает также вязкость суспензии и снижается способность флотационных машин засасывать воздух [41]. Плотность суспензии может быть повышена путем подшихтовки зернистой фракции, что позволяет улучшить показатели флотации. К. Брухгольдом описана схема, по которой зернистые промежуточные продукты, полученные при концентрации на столах, вводятся во флотацию для облагораживания гранулометрической характеристики пульпы. Применение этой схемы оказалось весьма эффективным при флотации шламов золото- и серебросодержащих руд [18]. Функции зернистой фракции не ограничиваются изменением ситовой характеристики твердой фазы пульпы. Улучшаются условия аэрации и определенную роль приобретает эффект действия минерала-носителя.

Специфический режим аэрации пульпы является второй особенностью флотации шламов. Необходимо очень большое количество тонкодиспергированного воздуха, обилие мелких воздушных пузырьков с достаточной границей раздела воздух—жидкость, нужной для закрепления всех тонких гидрофобных частиц полезного минерала. Работами Губер-Пану с сотрудниками на примере флотации смеси галенита, сфалерита и кварца крупностью 100% меньше 30 *мк* и 50% меньше 10 *мк*, содержащей 14,5% Pb и 13,1% Zn, было показано, что для каждого класса крупности (—30 +20; —20 +13; —13 +10 и —10 *мк*) имеется максимальная скорость флотации, зависящая от принятых условий аэрации [221].

При флотации галенита и сфалерита натриевым этиловым ксантогенатом с предварительной активацией цинковой обманки сульфатом меди лучшие результаты получены при флотации в течение 12 *мин* (для каждого минерала) и расходе воздуха 2 $м^3$ на 1 $м^3$ пульпы в 1 *мин*. Для мономинеральных смесей оптимальный режим аэрации был таким же. Изменяя основные параметры аэрации (расход воздуха, скорость вращения импеллера), можно на 50—70% повысить скорость флотации отдельных классов. Однако при этом тончайшие классы все равно будут флотировать медленнее более крупных. От правильности выбора оптимального режима аэрации производительность установки, флотирующей тонкие шламы, может колебаться в пределах 33% [222]. Изучая

пределы оптимального расхода воздуха, для каждого класса крупности, обеспечивающего максимум скорости флотации тонких частиц, авторы отмечают, что лучшие результаты для зернистых классов (—30 +20 и —20 +13 *мк*) получаются при скорости вращения ротора 1900 *об/мин*, а для тонких классов (—13 +10 и —10 *мк*)—при 1600 *об/мин*. При этом для тонких классов увеличение скорости вращения до 2150 *об/мин*, вызывает постепенное снижение скорости флотации. Приведенные данные указывают на существование оптимального режима аэрации, обеспечивающего максимальную флотируемость частиц шламовых размеров. Улучшению качества концентрата может способствовать применение орошения пены. Нисходящие потоки воды вымывают из пенного продукта тонкие частицы породы, слабее связанные с пузырьками воздуха, чем более крупные частицы [70]. Увеличение селективности флотации можно достигнуть также освобождением части поверхности всплывающего пузырька от непрочно прилипших к нему зерен породы. Для этого иногда предлагается применять ультразвуковое воздействие на пульпу. Опыты, проведенные на угле, барите, тальке и медной руде при флотации их в пневматической машине, оборудованной ультразвуковым свистком, установленным на линии подачи воздуха, показывают, что вибрирующие пузырьки хорошо освобождаются от частиц пустой породы [153]. Среди других способов очистки поверхности пузырьков от частиц породы отмечается способ флотации в центробежном поле [128]. На всплывающий в центробежном поле воздушно-минеральный комплекс, помимо подъемной силы пузырька, действует центробежная сила, под влиянием которой частицы стремятся оторваться.

В последнее время предложены и другие приемы оптимизации режима флотации шламов. Среди них можно выделить флотацию шламов в электрическом поле [178, 204]. Опыты проводились во флотационной машине емкостью 0,5 *л*. Электрическое поле создавалось между анодом—медным стрежнем, находящимся снаружи камеры у одной стенки, и катодом—железной пластинкой, находящейся у другой боковой стенки, внутри камеры. Напряжение постоянного тока можно было регулировать в пределах от 0 до 220 *в*. При таком расположении электродов и соответствующем режиме флотации происходило выделение на катоде ионов, мешающих селективной флотации, а также наблюдалась дефлокуляция шламовых частиц.

Были проведены опыты по флотации шламов бурых железных руд в электрическом поле с помощью собирателя Медиалан КА, который представляет собой продукт конденсации жирных кислот с серказином. При флотации железных руд Медиалан КА является более селективно действующим собирателем, чем жирные кислоты. Флотация лимонита проводилась в кислой среде (pH около 4). При этом на катоде выделялись катионы трехвалентного железа, активирующие флотацию кварца.

При проведении опытов с напряжением электрического тока 20—35 *в* содержание железа в концентрате значительно повышалось по сравнению с флотацией без образования электрического поля.

ГЛАВА VII

ПРИЕМЫ УЛУЧШЕНИЯ ФЛОТАЦИИ ТОНКИХ ШЛАМОВ

1. Флотация с минералами-носителями

Среди известных в настоящее время методов селективной флотации труднообогатимых шламовых комплексов, несомненно, большего внимания заслуживает метод с применением минералов-носителей[1]. Перспективность этого метода определяется тем, что он позволяет значительно ослабить отрицательное влияние факторов, обусловленных малой массой шламовых частиц.

Суммарная поверхность частиц минерала-носителя[2] значительно превышает таковую у пузырьков воздуха. Кроме того, частицы минерала-носителя (крупностью —0,043 *мм*) отличаются от пузырьков воздуха более высокой кинетической энергией, что способствует контакту частиц минерала-носителя со сверхтонкими частицами и, следовательно, их слипанию.

Указывается [24, 202, 203], что механизм селективной флотации шламов с применением минерала-носителя состоит в флокуляции частиц, покрытых собирателем, с преимущественным налипанием сверхтонких частиц на более крупные, и селективной флотации образовавшихся агрегатов.

Этот метод впервые был применен для очистки глины от анатаза, дающего нежелательную окраску глины. Из глины, содержащей 2—3% двуокиси титана, в камерный продукт таким путем извлекается 90% каолина с содержанием 0,3—1% двуокиси титана. В качестве минерала-носителя применялся известняк при расходе 181—363 *кг/т* сухой глины; расход реагентов значителен, так как его количество должно быть достаточным для омасливания как флотируемых шламовых частиц, так и минерала-носителя.

Применяемый в зарубежной практике процесс флотации шлама с минералами-носителями в первоначальном виде значительно сложнее обычной флотации, так как он связан не только с подготовкой шламовой пульпы к флотации, но с подбором и обработкой соответствующего минерала-носителя, а также с изысканием условий его регенерации.

В СССР за последние годы в результате проведенных исследований в направлении раздельной обработки реагентами песков

[1] В зарубежной литературе этот метод иногда называется ультрафлотацией.
[2] Как правило, минерал-носитель добавляется в большом количестве (30—40% от твердой фазы пульпы).

и шламов были предложены схемы и методы, позволяющие устранить отрицательное влияние шламов на флотацию и улучшить избирательность процесса флотации тонких частиц. Анализ показывает [120], что помимо преимуществ, отмеченных в свое время авторами этих схем и методов, они включают в себя элементы наиболее перспективного варианта процесса флотации, характеризующегося тем, что в качестве носителя используются отдельные минералы, входящие в состав обогащаемой руды (см. главу VI, пункт 4).

При флотации сверхтонких частиц более крупные частицы (—0,074 *мм*), обработанные собирателем, могут играть роль минерала-носителя.

Опыты, проведенные с различными продуктами, показали, что в принципе носителем может служить любой минерал (в том числе и нерудный, например, тонкозернистые кварцевые пески). Крупность минерала-носителя может быть также различной—от сотых до десятых долей миллиметра. Минерал-носитель можно использовать много раз.

Для сокращения расхода собирателя некоторые носители целесообразно предварительно подвергать активации (например, солями железа мелкозернистый кварцевый песок).

Из многочисленных факторов, определяющих успех флотации с минералами-носителями, важнейшими являются два—селективная гидрофобизация тонких частиц (что иногда очень трудно осуществить) и достаточно полное налипание этих частиц на поверхность частиц носителя. Успешная флотация полученных агрегатов может быть осуществлена в том случае, если шламовые частицы достаточно прочно прилипли к зернам носителя.

В табл. 28 приведены результаты флотации шламов ильменита от кварца. Эффективность применения минералов-носителей выражается в повышении извлечения ильменита. Интересно отметить, что эти результаты достигнуты без увеличения расхода собирателя на омасливание минерала-носителя.

Использование минерала-носителя позволяет значительно изменить отношение флотируемых минералов к нефлотируемым. Например, если при флотации смеси ильменита с кварцем (крупностью —0,01 *мм*) отношение минералов соответственно равнялось 1:9, то в опыте с добавкой 40% кальцита (крупностью —0,043 +0,02 *мм*) оно составило 1:1,3. В этих опытах расход соды составил 1 *кг/т*, сернистого натрия — 1 *кг/т*, петролатума, растворенного в керосине, — 1,5 *кг/т*. Время флотации 6 *мин*.

Характер минерала-носителя, его расход и крупность определяются многими факторами. Важнейшими из них являются: количество минералов, подлежащих флотации; условия регенерации носителя и расход собирателя на его гидрофобизацию. Подготовка пульпы к флотации также может быть различна, в большинстве случаев контактирование с реагентами шламового продукта и минерала-носителя осуществляется совместно.

Таблица 28

Результаты флотации смеси шламов ильменита с кварцем (—0,01 *мм*) при различном расходе минерала-носителя (кальцит)

Продукт	Выход, %	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Количество минерала-носителя, % к твердой фазе пульпы
Концентрат	30,3	13,64	75,7	0
Хвосты	69,7	1,93	24,3	
Исходный	100,0	5,49	100,0	
Концентрат	26,8	17,16	78,2	20
Хвосты	73,2	1,76	21,8	
Исходный	100,0	5,89	100,0	
Концентрат	32,8	12,98	83,4	40
Хвосты	67,2	1,27	16,6	
Исходный	100,0	5,10	100,0	
Концентрат	32,2	15,40	92,4	60
Хвосты	67,8	0,61	7,6	
Исходный	100,0	5,37	100,0	

В особо трудных случаях требуется специальная подготовка шламовой пульпы для последующего ее контакта с минералом-носителем, причем эта подготовка предусматривает устранение специфических свойств тонких частиц неизбирательно слипаться друг с другом и налипать на более крупные частицы.

Для того чтобы добиться избирательного агрегирования частиц, вначале необходимо разрушить коллективные агрегаты и максимально возможно диспергировать тонкие частицы в жидкой фазе пульпы. Для этого, как известно, применяются реагенты-пептизаторы. Эти реагенты хотя и не полностью устраняют агрегирование частиц, но значительно ослабляют его, что вызывает повышение устойчивости шламовой суспензии.

Кроме пептизации шламовой суспензии с помощью реагентов, разрушению агрегатов способствует абразивное действие зернистых минеральных частиц. Этот эффект зависит от соотношения в пульпе зернистой части и шламовой. Воздействие зернистых частиц на флотацию до сих пор изучалось в направлении использования абразивного действия среды для оттирки шламовых пленок с зернистых частиц [9, 67, 206, 218]. Однако роль абразивного

действия значительно шире и не может не влиять на избирательную флотацию шламовой фракции.

Лабораторные и промышленные опыты показывают, что при отделении шламовой части от зернистой флотируемость последней облегчается. Флотация же шламовой фракции после удаления из нее песков еще более осложняется.

Опыты проводились по схеме, приведенной на рис. 38. Крупность пескового материала —0,2 +0,05 *мм* с содержанием 4,3% TiO_2 и шламового —0,043 +0 *мм* с содержанием 10% TiO_2. К 25 *г* шламов добавлялось 100 *г* песков. Из табл. 23 видно, что при различных методах подготовки пульпы (раздельной или совместной флотации песков и шламов) во всех случаях результаты обогащения шламовой фракции получаются выше, если ее флотация ведется в присутствии песковой части [119].

Отмечается, что при флотации шламов при отсутствии зернистой части увеличивается возможность образования коллективных флокул (ввиду резкого уменьшения абразивного действия среды). Удельное содержание шламов в пульпе увеличивается, также повышается вязкость пульпы. Изменяются аэрация пульпы и степень дисперсности пузырьков воздуха. Объем, вязкость и обводненность пены увеличиваются, что снижает избирательность процесса флотации [83].

Положительное действие зернистой части на селективность флотации шламов видно также из опытов флотации искусственной кварцево-ильменитовой смеси крупностью мельче 0,043 *мм* (табл. 29). В качестве абразивной среды здесь использовался чистый кварц крупностью —0,2 +0,074 *мм*. К 35 *г* шламового продукта добавлялось 100 *г* кварца. Флотация велась при pH=8,4 (расход соды 1,2 *кг/т*) с эмульсией собирателя (раствор петролатума в керосине 1:1) 0,6 *кг/т*. Избирательность флотации тонких частиц в присутствии зернистого материала флотационной

Таблица 29

Влияние зернистой фракции на избирательность флотации шламов

Продукт	Выход, %	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Концентрат	21,5	7,58	95,8	С добавлением кварца
Хвосты	78,5	0,09	4,2	
Исходный	100,0	1,70	100,0	
Концентрат	42,0	3,82	94,5	Без добавления кварца
Хвосты	58,0	0,16	5,5	
Исходный	100,0	1,70	100,0	

крупности значительно повышается. Качество концентрата увеличивается почти вдвое при том же извлечении в него ильменита.

Влияние указанного фактора проверено специальными экспериментами (табл. 30). В этих опытах абразивный продукт (100 *г* кварца на 20 *г* шламов) добавлялся в пульпу после перемешивания ее с собирателем. Следовательно, в данных условиях абразивность среды служила главным фактором, повышающим избирательность процесса флотации шламовой фракции.

Кварцевые частицы, добавляемые к шламам, хотя и не флотируются в данных условиях, но поглощают часть собирателя. Это явление также способствует повышению избирательности процесса флотации шламовых частиц (хотя и увеличивает расход реагента). Оно косвенно подтверждается результатами опытов флотации шламов при различном расходе собирателя, а также проверено микроперманганатным методом (табл. 31) и меченой олеиновой C^{14} кислотой (табл. 32).

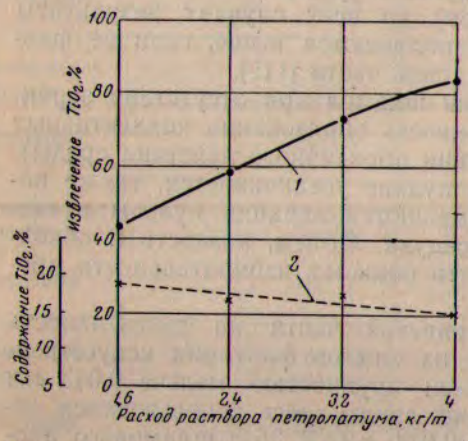


Рис. 42. Влияние зернистой фракции на флотацию при разном расходе собирателя:

1 — извлечение TiO_2; *2* — содержание TiO_2 в концентрате

Из рис. 42 видно, что при снижении расхода собирателя с 4 до 1,6 *кг/т* шламов извлечение ильменита в концентрат снижается с 87 до 37%, а качество концентрата при этом повышается с 16 до 22%. Такого резкого снижения показателей по извлечению не наблюдалось под влиянием зернистого материала. Это свидетельствует о том, что положительное действие зернистого продукта на избирательной флотации шламов нельзя объяснить только одними адсорбционными процессами, хотя они играют определенную роль.

Данные рис. 42 и табл. 31 и 32 свидетельствуют о том, что адсорбция собирателя кварцем не является главной причиной повышения избирательности флотации шламовых частиц в присутствии зернистого материала.

Данные рис. 43 показывают, что качество концентрата повышается с увеличением количества зернистого материала в пульпе, а извлечение при этом несколько снижается.

Установлено, что абразивный эффект более тонких частиц кварца ниже, а роль адсорбционных процессов при этом возрастает (соответственно увеличению удельной поверхности зернистых частиц).

Повторное использование зернистого материала не только возможно, но и желательно, так как в этом случае абразивное действие его сохраняется, а адсорбционная емкость по отношению к собирателю уменьшается (табл. 33).

Все приведенные данные лишь в первом приближении выявляют механизм абразивного воздействия среды при флотации шламов, но и они являются достаточными для вывода о том, что

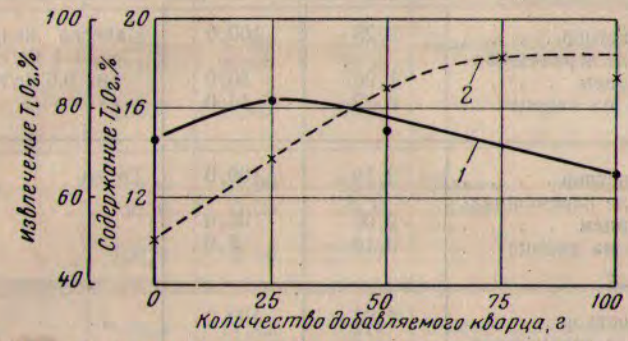


Рис. 43. Результаты флотации шламов в зависимости от количества добавляемой зернистой фракции кварца:

1 — извлечение TiO_2; *2* — содержание TiO_2 в концентрате

при подготовке к флотации шламовой пульпы можно использовать положительное влияние зернистых частиц на флотируемость шламов.

Таблица 30

Влияние зернистого продукта на избирательность флотации шламов

Продукт	Выход, %	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Концентрат	46,3	10,78	73,6	Флотировались только шламы
Хвосты	53,7	3,30	26,4	
Исходный	100,0	6,78	100,0	
Концентрат	40,9	13,96	84,2	Перемешивание со 100 *г* кварца в течение 3 *мин*
Хвосты	59,1	1,81	15,8	
Исходный	100,0	6,78	100,0	
Концентрат	39,8	13,84	81,2	Перемешивание с 100 *г* кварца в течение 4 *мин*
Хвосты	60,2	2,11	18,8	
Исходный	100,0	6,73	100,0	

Таблица 31

Количество олеата натрия, закрепившегося на кварце (измеренного микроперманганатным методом)

Продукт	Количество олеата		Условия опыта
	мг	%	
Исходный раствор	2,28	100,0	Навеска кварца 100 *г*; сода 1 *кг/т*; олеат натрия 0,6 *кг/т*
Раствор после перемешивания с кварцем	1,96	86,0	
Закрепилось на кварце . .	0,32	14,0	
Исходный раствор	2,10	100,0	То же
Раствор после перемешивания с кварцем	2,00	95,0	
Закрепилось на кварце . .	0,10	5,0	
Исходный раствор	2,28	100,0	„
Раствор после перемешивания с кварцем от предыдущего опыта	2,18	95,6	
Закрепилось на кварце . .	0,10	4,4	

Таблица 32

Количество собирателя, закрепившегося на кварце (измеренного с помощью меченой C^{14} олеиновой кислоты)

Продукт	Активность импульсов	Распределение собирателя, %	Условия опыта
Исходный раствор 650 *мл*××200 *импульсов*	130 000	100,0	Кварца 100 *г*, шламов 25 *г*
Кварц 100×30 *импульсов* .	3 000	3,0	
Раствор после кварца 650 *мл*×80 *импульсов* .	52 000	40,0	
Шламы 25 *г*	—	57,0	
Исходный раствор 650 *мл*××200 *импульсов*	130 000	100,0	Только кварц (без шламов)
Кварц 100×105 *импульсов*	10 500	7,8	
Раствор после кварца 650 *мл*×190 *импульсов* .	123 500	92,2	

Абразивное влияние среды на избирательность флотации тонких частиц было проверено на одном реальном довольно сложном шламовом комплексе, состоящем из лейкоксена, сидерита, окислов железа и кварца. Из дисперсионного анализа этого продукта (табл. 34) видно, что он содержит около 50% частиц тоньше 0,01 *мм* и, несомненно, является трудным объектом избирательной флотации.

Таблица 33

Результаты флотации шламовой фракции при повторном использовании зернистого материала

Продукт	Выход, %	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %	Условия опыта
Концентрат . . .	25,5	7,28	78,5	Шламы без кварца
Хвосты	74,5	0,68	21,5	
Исходный . . .	100,0	2,40	100,0	
Концентрат . . .	9,0	15,90	75,4	Шламы с добавлением 100 *г* кварца
Хвосты	91,0	0,58	25,0	
Исходный . . .	100,0	2,10	100,0	
Концентрат . . .	10,5	17,22	82,2	Кварц использован от предыдущего опыта
Хвосты	89,5	0,44	17,8	
Исходный . . .	100,0	2,20	100,0	
Концентрат . . .	9,9	17,88	82,4	То же
Хвосты	90,1	0,42	17,6	
Исходный . . .	100,0	2,20	100,0	

Таблица 34

Дисперсионный анализ шламового продукта

Крупность класса, *мм*	Выход, %	Содержание TiO_2, %	Извлечение TiO_2, %
+0,02	17,3	1,76	12,6
—0,02 +0,01	33,0	2,42	31,4
—0,01	49,7	2,86	56,0
Исходный	100,0	2,54	100,0

На рис. 44 показано влияние абразивного действия среды на результаты флотации лейкоксена и на стабильность шламовой суспензии. Расход реагентов во всех опытах был постоянный: соды

2 *кг/т*, сернистого натрия 2 *кг/т*, петролатума (растворенного в керосине) 3,2 *кг/т*. Соотношение зернистого продукта (кварц крупностью —0,2 +0,074 *мм*) к шламовому менялось в пределах 2—8.

С увеличением абразивного эффекта качество концентрата повышается почти вдвое при том же извлечении в него лейкоксена. Одновременно резко увеличивается стабильность шламовой суспензии.

Результаты этих опытов, несомненно, свидетельствуют о том, что абразивное действие среды в основном влияет на агрегирование шламовых частиц, создавая условия для избирательного образования более мелких флокул.

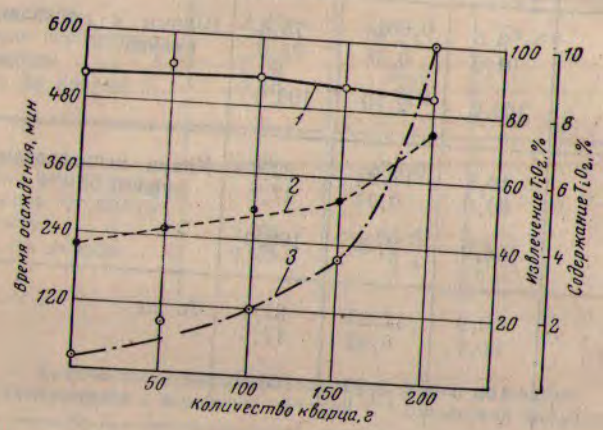


Рис. 44. Влияние абразивного действия среды на стабильность шламовой суспензии и результаты флотации лейкоксена из шламов:
1 — извлечение; *2* — содержание; *3* — время осаждения

Возвращаясь к рассмотрению флотации с минералами-носителями, следует подчеркнуть, что наиболее перспективным является вариант этого процесса с использованием в качестве носителей отдельных минералов, входящих в состав обогащаемой руды (например, кальцита, флюорита, слюд, полевого шпата и других относительно легко флотирующихся минералов). В качестве примера рассмотрим результаты флотации шламовой фракции ниобиевой руды, характеристика которой приведена выше.

Шламовая фракция рыхлых руд вследствие большого содержания глины и ничтожно малого количества флотируемых минералов является весьма сложным объектом флотации, несмотря на относительно высокое содержание пирохлора. В этом продукте явно не хватает минералов, которые могли бы в отношении тончайших частиц пирохлора выполнять роль носителей.

Шламовая фракция крепких руд отличается значительным содержанием флотирующихся минералов(эгирин, слюда) и пониженным содержанием (по сравнению со шламами рыхлых руд) пирохлора, т. е. в этом продукте соотношение флотирующихся минералов к нефлотирующимся более благоприятное.

Флотация таких пульп обычно характеризуется повышенным выходом пенного продукта и незначительной степенью обогащения.

Таким образом, в одном шламовом продукте (рыхлые руды) не хватает минерала-носителя, в другом (крепкие руды) — имеется избыток его. Флотация смеси шламов рыхлой и крепкой руды (1 : 1) позволяет улучшить результаты флотации (табл. 35). Расход реагентов при флотации: соды 2 *кг/т*, сернистого натрия 2 *кг/т*, петролатума (растворенного в керосине) 5,6 *кг/т*. Перемешивание пульпы с реагентами производилось при Т : Ж = 1 : 1.

Таблица 35

Результаты флотации объединенного шламового продукта

Продукт	Выход, %	Содержание Nb_2O_5, %	Извлечение Nb_2O_5, %
Концентрат	44,3	0,24	76,2
Хвосты	55,7	0,06	23,8
Исходный	100,0	0,14	100,0

Заслуживает внимания способ, совмещающий струйную флотацию с применением минералов-носителей. В данном случае концентрат флотации шламов крепкой руды используется в качестве минерала-носителя при флотации шламов рыхлой руды. Лучшие результаты получаются, если сложные по составу шламы подвергаются подготовке с использованием совместного действия зернистого материала и реагентов пептизаторов. К шламовой пульпе, подготовленной таким образом, добавляется пенный продукт от флотации шламов крепкой руды и после непродолжительного контактирования (1—2 *мин*) осуществляется флотация. В рассматриваемом случае расход реагентов составлял: соды 2 *кг/т*, сернистого натрия 2 *кг/т*, петролатума (растворенного в керосине) переменное количество.

Результаты опытов (табл. 36) показывают, что использование пенного продукта флотации шламов крепкой руды в качестве минерала-носителя для труднофлотируемых шламов рыхлой руды позволяет существенно улучшить суммарные результаты обогащения шламовых фракций. Среднее извлечение увеличилось с 49,5 до 79,8%, а качество концентрата повысилось почти вдвое по сравнению с результатами, полученными при обычной флотации.

Таблица 36

Результаты флотации шламов сложного состава с минералами-носителями и без них [121а]

Продукт	Выход, %	Содержание Nb_2O_5, %	Извлечение Nb_2O_5, %	Условия опыта
Концентрат . . .	7,7	0,23	13,8	Шламы рыхлой руды, петролатум 5,6 *кг/т*, флотация 10 *мин*
Хвосты	92,3	0,12	86,2	
Исходный . . .	100,0	0,13	100,0	
Концентрат . . .	43,2	0,15	85,1	Шламы крепкой руды, петролатум 2,8 *кг/т*, флотация 20 *мин*
Хвосты	56,8	0,02	14,9	
Исходный . . .	100,0	0,076	100,0	
Концентрат . . .	47,9	0,30	79,8	Шламы рыхлой руды 25 *г* и 50 *г* кварца при перемешивании с реагентами Т : Ж = =1 : 1, петролатум 4,2 *кг/т*, добавлен пенный продукт предыдущего опыта
Хвосты	52,1	0,07	20,2	
Исходный . . .	100,0	0,18	100,0	

Зависимость показателей флотации от абразивного действия более крупных частиц пульпы подчеркивает необходимость тщательного кондиционирования руды перед флотацией, столь широко применяемого в процессах с применением минералов-носителей, там где его гранулометрическая характеристика и физические свойства не позволяют использовать эти минералы в виде активного абразива. По-видимому, аналогичная цель достигается в том случае, когда кондиционирование стараются вести при относительно высоких плотностях пульпы.

Оптимальный аэрогидродинамический режим флотации с минералом-носителем практически совсем не изучен. В настоящее время с достаточной уверенностью (и то применительно к флотации отдельных руд) можно говорить только о степени разбавления пульпы, резко увеличивающейся с ростом дисперсности флотируемых частиц и их количества.

На практике положительные результаты флотации получаются при большом насыщении пульпы тонкодиспергированным воздухом. Положительный эффект можно ожидать при использовании аппаратов, работающих с повышенным выделением газов из раствора.

2. Применение эмульсий аполярных реагентов

Применение аполярных реагентов открывает большие возможности при флотации шламов. Опыты показывают, что если флотация шламсодержащей руды в большинстве случаев оказывается весьма чувствительной к присутствию в пульпе тончайшей породы, то при флотации углеводородными маслами это обстоятельство сказывается очень мало. Высокая избирательность действия аполярных реагентов вытекает из природы взаимодействия их с поверхностью минералов. Являясь химически инертными веществами, аполярные реагенты закрепляются с помощью ван-дерваальсовых сил преимущественно на природно гидрофобных минералах или же на минералах, поверхность которых стала таковой после обработки соответствующими реагентами. Ориентированное расположение молекул собирателя на поверхности капель аполярного реагента (химически активной группой в сторону воды) также способствует избирательному прилипанию капель к определенным минералам [33]. Легкие, нерастворимые в воде аполярные масла выполняют функцию носителя гетерополярного собирателя, который в них легко растворяется. Степень селективности закрепления капель эмульсии аполярного реагента будет определяться активностью применяемого гетерополярного собирателя и его концентрацией. По-видимому, принципы подбора собирателей с гетерополярным строением молекул не должны отличаться от принятых в обычной пенной флотации. По-прежнему сохраняют свое значение такие методы воздействия на поверхность тонких частиц, как активация, сульфидизация и т. п.

В полидисперсной флотационной пульпе в зависимости от размера минеральных частиц и сталкивающихся с ними капель эмульсии реагента способы их взаимодействия могут быть различными. Относительно более тонкие частицы шламовых размеров бронируют капли с поверхности, выступая в роли твердых эмульгаторов [97, 118, 190]. Крупные зерна покрываются капельками собирателя, которые при определенных условиях могут сливаться, образуя на поверхности зерен локальные гидрофобные пленки [69]. Частицы и капли, соизмеримые по крупности, слипаются в агрегаты и флокулы. От гранулометрического состава твердой фазы зависит то, какой из названных механизмов закрепления будет играть решающую роль при флотации. Микроскопический анализ продуктов флотации кварцево-ильменитовой смеси крупностью 100% мельче 10 *мк* показывает, например, что частицы ильменита в основном концентрируются на границе масло—вода, стабилизируя эмульсию [178]. Как твердые эмульгаторы, ведут себя и сульфиды меди, свинца и цинка [114]. Флотация руды, в которой полезные минералы входят в состав зернистой фракции, а шламы представлены породой, становится возможной вследствие избирательного налипания масла на извлекаемые минералы и инертности

эмульсии по отношению к тонким частицам, стабилизированным реагентами-пептизаторами.

В табл. 37 приведены результаты флотации кварцево-ильменитовой смеси крупностью —0,2 +0,042 *мм* петролатумом.

Таблица 37

Результаты флотации ильменита крупностью —0,15+0,042 *мм* в щелочной среде (pH=7,7) [117в]

Продукт	Выход, %	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Условия опыта
Концентрат . . .	14,5	48,40	94,0	Омыленный петролатум 1,2 *кг/т*
Хвосты	85,5	0,52	6,0	
Исходный . . .	100,0	7,46	100,0	
Концентрат . . .	2,1	100,0	28,5	Омыленный петролатум 1,2 *кг/т*; добавлен 1% глинистых шламов
Хвосты	97,9	5,41	71,5	
Исходный . . .	100,0	7,39	100,0	
Концентрат . . .	7,8	92,30	97,0	Петролатум, растворенный в керосине, (1 : 1) 0,8 *кг/т*, остальное то же
Хвосты	92,2	0,24	3,0	
Исходный . . .	100,0	7,42	100,0	
Концентрат . . .	8,0	87,00	94,8	Эмульсия таллового масла 0,8 *кг/т*, остальное то же
Хвосты	92,0	0,42	5,2	
Исходный . . .	100,0	7,35	100,0	
Концентрат . . .	7,2	93,10	93,5	Окисленный рисайкл, растворенный в керосине (1 : 1), 0,8 *кг/т*, остальное то же
Хвосты	92,8	0,52	6,5	
Исходный . . .	100,0	7,46	100,0	

В щелочной среде петролатум не образует эмульсии и флотирует ильменит с невысокой избирательностью. Применение эмульсии петролатума, растворенного в керосине (в соотношении 1 : 1), позволяет резко улучшить показатели флотации. Петролатум, растворенный в керосине, а также окисленный рисайкл в эмульгированном состоянии практически не реагируют на присутствие в пульпе тончайших глинистых шламов, депрессирующее действие которых на флотацию в обычных условиях проявляется весьма заметно.

Бесспорное преимущество эмульсий аполярных собирателей при флотации ильменита из сильно шламистой руды видно на примере фабрики Отанмаки, где после замены чистого таллового масла его смесью с нефтью извлечение повысилось на 10%. Стала возможной работа по схеме без дешламации и выход ильменита увеличился в результате доизвлечения частиц шламовых размеров [146]. На рис. 45 показаны результаты флотации ильменита крупностью менее 10 *мк* при добавлении к собирателю мазута [192].

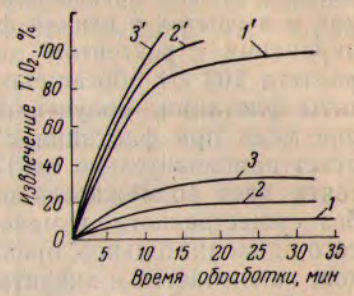


Рис. 45. Флотация ильменита крупностью менее 10 *мк* без мазута (*1*, *2* и *3*) и с мазутом (*1'*, *2'* и *3'*):

1 — 850 *об/мин*; *2* — 1000 *об/мин*; *3* — 1500 *об/мин*; *1'* — 2000 *об/мин*; *2'* — 2500 *об/мин*; *3'* — 3000 *об/мин*

Опытами А. К. Лившица и Л. Я. Шубова [98] было показано, что введение в пульпу (дополнительно к основным собирателям) углеводородных масел, вызывает селективную флокуляцию тончайших частиц цементной меди, что заметно повышает скорость ее флотации. При этом значительно повышаются извлечение и особенно качество концентратов (рис. 46). Установлено, что показатели флотации эмульсией углеводородного масла могут быть улучшены применением стабилизирующих добавок в виде омыленных высших карбоновых кислот. Флокулирующая способность эмульсии аполярных реагентов подтверждается опытом применения углеводородных масел для флотации окисленной железной руды. Несмотря на высокое содержание шламов, селективное закрепление тонких частиц полезного минерала на каплях эмульсии реагента в присутствии карбоновых кислот позволяет флотировать руду без предварительной дешламации, за счет чего извлечение железа повышается с 65,3 до 86,7%.

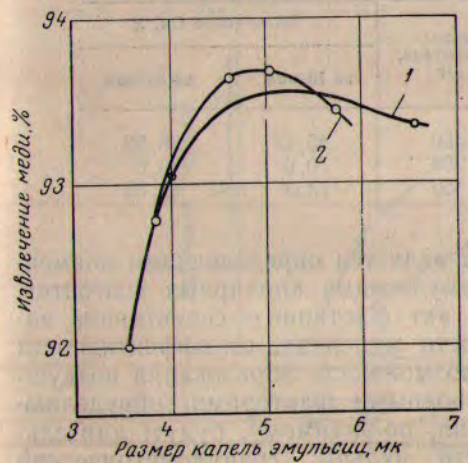


Рис. 46. Зависимость извлечения меди в пенный продукт от крупности капель подаваемой эмульсии (расход масла 1200 *г/т*):

1 — эмульсия получена на гидродинамическом вибраторе; *2* — эмульсия получена в мешалке

Применение эмульсии аполярного реагента при флотации медистых песчаников позволило значительно улучшить результаты обогащения шламов сульфидов [228]. Опыты проводились на руде, измельченной до 75% менее

40 *мк*. В качестве собирателя был использован калиевый этиловый ксантогенат. В опытах с эмульсией ксантогенат растворялся в дизельном масле, оптимальный расход которого составлял 2,5 *кг/т*, как и в опытах с пенной флотацией. В пульпу после ее кондиционирования с реагентом добавлялся вспениватель (ксиленол) из расчета 100 *г/т* обогащенной руды. В табл. 38 приведены результаты флотации, полученные в сравниваемых режимах. Извлечение меди при флотации с добавлением дизельного масла возрастает приблизительно на 17—28%. При этом эмульгирование реагента дает возможность почти вдвое снизить расход собирателя без существенного изменения достигнутых показателей. Кроме того, дополнительное преимущество эмульсий аполярных реагентов, заключается в значительном увеличении ими скорости флотации. Интенсивность процесса возрастает настолько, что уже в течение первых десяти минут могут быть получены результаты, превосходящие максимально достигнутые при флотации без эмульсии. Правда, при этом общая продолжительность флотации, включающая время, необходимое на кондиционирование, все же остается достаточно высокой.

Таблица 38

Сравнительные показатели флотации шламов сульфидной руды

Флотация	Расход собирателя, *г/т*	Извлечение Cu, %	
		за 10 *мин*	за 35 *мин*
Обычная пенная	450	45,17	66,52
С эмульсией реагента	250	70,0	80,0
	450	73,3	82,36

Операция кондиционирования является определяющим элементом флотации шламистых руд эмульсиями аполярных реагентов. Здесь осуществляется основной акт флотации — селективное закрепление реагента на поверхности минерала, от эффективности которого зависит последующая возможность образования воздушно-минерального комплекса. Основными факторами, определяющими условия кондиционирования, по-видимому, будут: длительность перемешивания, плотность пульпы, гранулометрический состав твердой фазы, степень эмульгирования реагента, интенсивность перемешивания, температура и характеристика применяемых реагентов.

Длительность перемешивания с реагентами является наиболее общим фактором, поскольку от него зависит не только увеличивающаяся с продолжительностью перемешивания вероятность соударения частиц и капель, но и многие другие факторы. При длительном перемешивании плотных пульп происходит дополнительное диспергирование эмульсии масла. Из-за разрыва поверхности

капель происходит перераспределение закрепленных на них частиц, отрыв случайно захваченных зерен породы и прилипание новых частиц полезного минерала. Перемешивание иногда способствует некоторому повышению температуры пульпы, что также сказывается на свойствах аполярного реагента и способности его прилипать к минеральной поверхности. Однако наряду с положительными факторами чрезмерно длительное перемешивание имеет недостатки: увеличивается возможность истирания частиц, происходит разрушение сложившихся агрегатов и, как следствие этого, снижение извлечения. В общем виде зависимость извлечения во флотации от продолжительности кондиционирования характеризуется кривой с максимумом (рис. 47). Время кондиционирования пульпы связано с интенсивностью перемешивания (рис. 48).

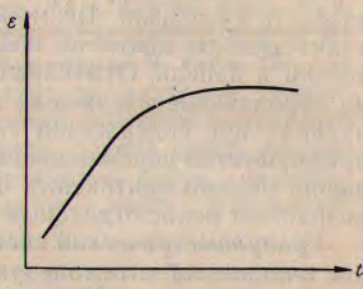


Рис. 47. Схема зависимости извлечения от продолжительности кондиционирования

Оптимальное время перемешивания пульпы с реагентами должно выбираться с учетом технико-экономических показателей [190].

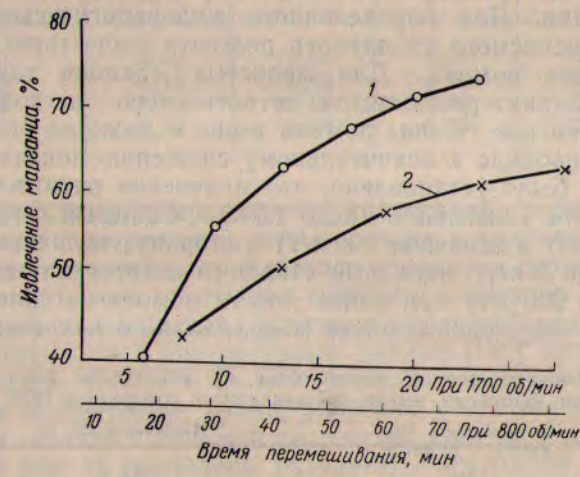


Рис. 48. Зависимость извлечения марганца от интенсивности перемешивания:
1 — 800 *об/мин*; *2* — 1700 *об/мин*

Плотность пульпы. Кондиционирование шламов с реагентами происходит лучше в плотных пульпах, так как в них вероятность встречи частиц с капельками эмульгированного реагента выше, чем в разбавленных. Применение плотных пульп позволяет снизить расход реагента. Выбор оптимальной концентрации

твердого связан с минералогическим составом руды. Так, например, руды с высоким содержанием глинистых шламов не могут быть кондиционированы в плотных пульпах [202]. При определенной плотности тончайшие частицы глин, связывая воду, образуют пространственные структуры, возникновение которых увеличивает вязкость суспензии. Возможно состояние, при котором перемешивание пульпы почти не сопровождается взаимным перемещением частиц и капель. Отмечаются случаи, когда зерна пульпы и руды, не образующие вторичных шламов, кондиционируются в плотных пульпах при содержании твердого до 80% [191]. Дополнительное преимущество перемешивания плотных пульп заключается в уменьшении объема контактных чанов [203], однако при этом неизбежно возрастает износ отдельных деталей.

Гранулометрический состав твердой фазы оказывает существенное влияние на оптимальную продолжительность перемешивания и плотность пульпы. Чем тоньше измельчение полезного ископаемого, тем длительнее оптимальное время перемешивания. Тонкие шламистые руды требуют длительного перемешивания, осуществляемого в несколько циклов, каждый из которых, по-видимому, должен проводиться при определенной интенсивности перемешивания и, вероятно, со специфическим реагентным режимом [203]. Шламистые пульпы приходится кондиционировать в более разбавленном состоянии. Для определенного минералогического состава руды и применяемого аполярного реагента существует оптимальная крупность помола. Для медистых сланцев тонкого прорастания, характеризующихся относительно легкой обогатимостью, изменение тонины помола выше и ниже ее оптимального значения приводило к значительному снижению показателей флотации [228]. Было установлено, что изменение оптимального расхода реагентов (дизельное масло 2,5 *кг/т*, калиевый этиловый ксантогенат 250 *г/т* и ксиленол 100 *г/т*) в сторону увеличения (дизельное масло до 5 *кг/т*, калиевый этиловый ксантогенат до 350 *г/т* и ксиленол до 200 *г/т*) при более тонком помоле не способствовало достижению полученного ранее максимального извлечения.

Влияние тонины измельчения на извлечение меди при флотации эмульсией аполярного собирателя [228]

Содержание в руде класса — 40 *мк*, %	Извлечение Cu, %
60	73,5
75	80,0
95	74,1
95	78,4

Степень эмульгирования реагента. Диспергирование реагента перед флотацией позволяет иногда увеличить извлечение на 10% [123].

Не рассматривая все факторы, определяющие способность углеводородных реагентов образовывать эмульсию, следует сказать,

что размер отдельных капель и их устойчивость зависят также от присутствия в пульпе тончайших гидрофобных зерен. Стабилизирующее действие шламовых частиц способствует сохранению более крупных капель. Капли углеводородного масла, диспергированного непосредственно в шламистой пульпе, при прочих равных условиях бывают крупнее, чем приготовленные в чистой воде. Равным образом флотационная активность эмульсии одного и того же реагента зависит от места его эмульгирования. В табл. 39 для примера приведены сравнительные показатели флотации труднообогатимой медной руды. Опыты отличаются способом подготовки аполярного реагента к флотации. В первом случае смесь дизельного масла с калиевым этиловым ксантогенатом перед кондиционированием эмульгировалась, во втором — смесь подавалась необработанной.

Таблица 39

Зависимость флотации от предварительного эмульгирования аполярного реагента и времени его перемешивания с пульпой [228]

Время перемешивания с пульпой, *мин*	Реагент предварительно эмульгировался		Реагент не эмульгировался	
	Содержание Cu, %	Извлечение Cu, %	Содержание Cu, %	Извлечение Cu, %
20	4,08	70,65	4,24	67,84
30	4,13	71,44	4,20	69,65
45	4,24	73,37	4,06	72,88
60	4,43	74,65	3,60	75,60

При длительном перемешивании происходит диспергирование неэмульгированного реагента, что приводит к увеличению извлечения. Однако селективность флотации несколько снижается.

Интенсивность перемешивания пульпы с реагентом может оказывать влияние на результаты флотации эмульсией аполярного реагента. По имеющимся литературным данным [190], далеко не безразлично, каким способом пульпа перемешивается — с большой скоростью и недлительное время, умеренно в течение длительного времени или сначала с большой скоростью, а потом с малой (и наоборот). На рис. 48 приведены результаты испытаний, в которых интенсивность перемешивания была различной.

При флотации марганцевой руды эмульсией нейтрального масла и мыла лучшие результаты достигаются при некотором оптимальном режиме, характеризуемом умеренной скоростью вращения мешалки (800 *об/мин*) и малым расходом энергии. При таком режиме перемешивания достигается максимальное извлечение за возможно более короткое время. Как видно из графика, отклонение от оптимальных условий, независимо от его направления, ведет к снижению показателей флотации. Было показано, что

при прочих равных условиях имеется оптимальная интенсивность перемешивания пульпы, при которой без снижения качества концентрата можно получить наивысшее извлечение. Отклонение от этого оптимума сопровождается резким падением извлечения (на 25—30 отн. %). Автор утверждает, что наиболее экономичным является режим, в котором перемешивание с высокой интенсивностью следует за более умеренным.

Выбор оптимального режима перемешивания зависит от физико-химической характеристики применяемых реагентов, минералогического состава руды и степени ее прорастания. По-видимому, минимальной интенсивности перемешивания будут требовать легко шламующиеся руды и руды, флотационные свойства минералов которых снижаются при окислении.

Влияние температуры на процесс кондиционирования пульпы с аполярными реагентами изучено недостаточно. Помимо воздействия среды и углеводородного масла, вызывающего изменение крупности капель эмульсии при перемешивании, повышение температуры может сказываться на слипании капель с частицами минералов. Известная зависимость собирательного действия многих собирателей от температуры при обогащении труднофлотируемых руд, по-видимому, должна проявляться и в данном случае. Есть основания ожидать заметного улучшения флотируемости шламов, кондиционирование которых проводилось в горячих растворах.

Характеристика применяемых реагентов. В настоящее время еще не известны критерии, определяющие максимальные соответствие химического состава углеводородного масла флотационным особенностям обогащаемого минерала, хотя твердо установлено, что от удачного выбора подходящего реагента во многом зависит успех флотации. Из ряда основных физико-химических свойств аполярных реагентов при перемешивании наиболее полно проявляется влияние вязкости. От нее зависит не только способность углеводородного масла эмульгироваться, но и возможность закрепления капель на минеральных частицах (или наоборот, частиц на каплях). Применение более тяжелых и вязких масел требует увеличения времени и интенсивности перемешивания. По-видимому, эффект предварительного эмульгирования и повышения температуры в этом случае будет сказываться особенно сильно. Пока еще не удается проследить зависимости между вязкостью применяемого аполярного реагента и крупностью флотируемого минерала. Имеющиеся литературные данные указывают на возможность улучшения флотации частиц шламовых размеров при переходе к более вязким продуктам [23]. Вероятно, изменение сил адгезии при переходе к более вязким маслам должно способствовать увеличению селективности слипания их с минералами. Существенное значение при этом будут оказывать химическое строение реагента и состав растворенного в нем поверхностно-активного вещества.

Физико-химические свойства аполярных реагентов наиболее полно проявляются в процессе флотации. При флотации, напри-

мер, медистых сланцев из большого числа углеводородных масел, полученных рафинированием бурого угля, лучшие показатели были достигнуты с дизельным маслом [228]. Флотация касситерита крупностью —80 +20 *мк* наиболее эффективна с *n*-деканом или же моторной нефтью. Последняя позволяет получить концентрат, содержащий 6,5% олова, при извлечении 85,5% [229]. На фабрике Клаймакс переход от керосина к светлому минеральному маслу привел к общему увеличению извлечения на 1,2—2%, причем одновременно улучшилась флотируемость не только крупных, но и очень тонких шламовых частиц. Так, содержание MoS_2 в классе мельче 2 *мк* в отвальных продуктах при флотации с минеральным маслом было снижено с 1 до 0,4% при среднем содержании в хвостах MoS_2, равном 0,12% [23]. Существует определенная зависимость показателей флотации от расхода углеводородных масел. Общими для них являются высокие оптимальные концентрации, которые в зависимости от свойств флотируемых минералов, состава включающих пород и склонности к шламообразованию могут колебаться в весьма широких пределах — от 2 *кг/т* при флотации сульфидов до 80 *кг/т* при флотации марганца [190]. Совместное применение собирателя с гетерополярным строением молекул и аполярного реагента увеличивает селективность действия последнего.

При флотации тонкоизмельченных сульфидов меди эффект действия углеводородного масла почти не зависит от длины цепи углеводородного радикала, применяемого ксантогената. Результаты флотации в опытах с ксантогенатами с цепью от C_2 до C_8 практически одинаковы. Расход собирателя также имеет оптимальное значение, хотя колебания его допустимы в относительно широких пределах.

Существенным фактором, от которого зависят результаты флотации тонких частиц аполярными реагентами, является их способность влиять на процесс пенообразования. В ряде случаев аполярные реагенты снижают устойчивость пен. Опыты показывают, что вспенивающая способность масел растет с увеличением их йодного числа. При использовании масел с йодным числом свыше 10 пена становится вязкой и особенно устойчивой. Объясняется это двумя, по-видимому, одновременно действующими причинами. С одной стороны, вытеснение молекул пенообразователей из поверхностного слоя снижает устойчивость гидратных оболочек, так как возникает дефект давления в слое масла между пузырьками вследствие вогнутости мениска на периферии слоя [96]. С другой стороны, возрастает устойчивость закрепления тонких частиц в пене. Стабилизирующее действие на пену оказывает прикрепление к пузырькам капелек эмульсии, которые могут быть вовлечены в пену всплывающими пузырьками.

Эффективность применения аполярных реагентов для селективной флотации зерен всего диапазона крупности подтверждается весьма быстрым и широким распространением этих реагентов

в промышленности. Уже сейчас, например, на медно-молибденовых обогатительных фабриках США углеводородные масла составляют около 80% всего количества применяемых собирателей [139].

3. Флотация газами, выделяющимися из раствора

Повышение избирательности флотационного разделения шламов может быть достигнуто применением для флотации тонких частиц газов, выделяющихся из раствора [63, 75, 76]. При пересыщении пульпы растворенными газами они селективно выделяются на поверхностях гидрофобных минералов, диффундируя в зародыши, образующиеся на частицах в результате возникновения избыточных концентраций молекул газов. Способ создания пересыщения может быть различным — либо в результате вакуумирования пульпы либо путем предварительного насыщения его газами с последующим доведением давления в камере флотационной машины до атмосферного. Анализ эффективности флотации руд на вакуумных установках показал, что основные трудности на пути ее развития возникали в связи с необходимостью перевода в пену относительно крупных зерен полезных минералов. Было отмечено, что на вакуумную флотацию влияет присутствие тонких шламов. Можно было предполагать, что в этих условиях улучшается флотация тонких частиц. Но опыты, проведенные с этой целью, дали отрицательные результаты [102].

В работе А. Таггарта [156] указывается, что вакуумная флотация в принципе непригодна для флотации шламов и шламистых пульп. Крупные зерна полезных минералов для успешной флотации требуют больших расходов воздуха и более крупных пузырьков, способных удерживать такую нагрузку. В вакуумных машинах происходит аэрофлокулярная флотация. Иногда недостаток газа пополнялся за счет пузырьков углекислого газа, выделяющихся при взаимодействии серной кислоты с карбонатной рудой. Кислота подавалась во флотацию как дополнительный реагент в количестве 4 *кг/т*. В определенной мере флотации крупных зерен способствовало наличие в аппарате больших восходящих потоков пульпы. Это положение не может считаться правильным.

Исследованиями последних лет была доказана возможность эффективной флотации тонких шламов газами, выделяющимися из раствора [63, 76, 190].

При флотации растворенными газами устраняются многие причины, обусловливающие плохую флотируемость тонких частиц, такие, как малая вероятность столкновения частиц с пузырьками, необходимость повышенного диспергирования воздуха и др. Пузырьки, возникающие на минеральных частицах в определенных условиях растут до размера, обеспечивающего их флотацию. В результате обеспечивается более эффективное использование воздуха.

Возможно сочетание флотации газами, выделяющимися из раствора, с так называемой коалесцентной минерализацией, образующейся при соприкосновении пузырька газа, возникшего на частице, с пузырьком, ранее находившимся в объеме жидкости [64]. В данном случае возникающие газовые центры выполняют роль активаторов процесса флотации, побуждая несущие их зерна полезного минерала к более быстрой флотации. Подобный механизм флотации газами, выделяющимися из раствора, имеет место при ведении процесса в эжекторных машинах.

В последние годы снова возник интерес к флотации газами, выделяющимися из раствора, нашедшей ранее более полное теоретическое обоснование [64].

Опыты флотации газами, выделяющимися из раствора, могут проводиться в лабораторных механических машинах стандартного образца. Сравнительные испытания флотации можно проводить в машине, находящейся в камере при нормальном атмосферном давлении и под вакуумом [76, 190]. На рис. 49 показана установка для вакуумной флотации с рабочей ячейкой емкостью 160 *см*^{3}, в которой перемешивание пульпы осуществляется магнитной мешалкой. Ячейка изготовлена из органического стекла и по своей форме мало отличается от обычно применяемых при лабораторных исследованиях. Она прямоугольной формы, внизу переходит в коническую, что позволяет поддерживать пульпу во взвешенном состоянии при относительно малой скорости вращения мешалки. Мешалка изготовлена из железного магнитного стержня, запаянного в стеклянную трубку. Установка позволяет осуществить процесс непрерывной флотации. В этом случае продолжительность пребывания пульпы во флотационной камере можно регулировать, изменяя расход питания. Во время опытов обычной флотации при атмосферном давлении аэрация пульпы осуществляется путем подачи воздуха в нижнюю часть камеры.



Рис. 49. Лабораторная установка для проведения флотации под вакуумом

Результаты многочисленных сравнительных испытаний показывают большое преимущество вакуумной флотации тонких шламов различных искусственных смесей и руд (баритовых, флюоритовых, свинцовых и др.).

В табл. 40 приведены результаты флотации искусственной

Таблица 40

Сравнительные показатели флотации свинца из различных классов крупности искусственной минеральной смеси [229]

Продукт	Классы крупности, *мк*	Флотация обычная			Флотация газами, выделяющимися из раствора			Эффективность, %
		Выход, %	Содержание Pb, %	Извлечение Pb, %	Выход, %	Содержание Pb, %	Извлечение Pb, %	
Концентрат	30—20	28,65	35,80	85,50	17,82	63,30	92,60	87,04
	20—13	44,00	34,86	84,10	28,84	57,90	91,60	79,49
	13—10	20,90	50,62	71,10	20,61	64,01	88,75	82,23
	—10	21,12	46,20	52,00	28,70	55,70	85,00	71,85
	30—0	26,90	40,52	67,00	25,04	58,38	89,60	79,52
Хвосты	30—20	71,35	2,73	14,50	82,18	1,10	7,40	—
	20—13	56,00	5,12	15,90	11,74	2,14	8,40	—
	13—10	79,10	5,38	28,90	7,70	2,08	11,25	—
	—10	78,88	11,40	48,00	33,58	3,96	15,00	—
	30—0	73,10	7,41	33,00	74,96	2,23	10,40	—
Питание	30—20	100,0	12,21	100,0	100,0	12,21	100,0	—
	20—13	100,0	18,23	100,0	100,0	18,23	100,0	—
	13—10	100,0	14,85	100,0	100,0	14,85	100,0	—
	—10	100,0	18,75	100,0	100,0	18,75	100,0	—
	30—0	100,0	16,30	100,0	100,0	16,30	100,0	—

смеси галенита и кварца мельче 30 *мк* (фракции мельче 10 *мк* около 48%). Среднее содержание в смеси свинца 16,3% [229]. Опыты проводились на установке, аналогичной описанной выше. В качестве критерия оценки эффективности процесса принят выход обогащения

$$\eta = \frac{\varepsilon - \gamma}{100 - \alpha} 100,$$

где ε — извлечение полезного компонента, %;
γ — весовой выход продукта, %;
α — содержание полезного минерала в руде, %.

Общее извлечение свинца в случае вакуумной флотации возрастает на 22,6%. Повышение эффективности процесса происходит в основном за счет наиболее тонких классов. Прирост извлечения по классу мельче 10 *мк* достигает 33%. Однако при вакуумном процессе улучшение флотации наблюдается у всех классов крупности (табл. 41).

Таблица 41

Прирост основных показателей при флотации воздухом, выделяющимся из раствора (по сравнению с обычной флотацией)

Классы крупности, *мк*	Прирост показателей, %		
	содержания металла в концентрате	извлечения	эффективности
30—20	27,50	7,10	20,87
20—13	23,04	7,50	28,70
13—10	13,39	17,65	21,65
—10	9,50	33,00	32,44
30—0	17,86	22,60	30,13

Качество концентрата значительно возрастает в основном за счет зернистой части.

Улучшение флотации шламов при выделении газов из раствора можно проследить на примере обогащения баритовой руды (табл. 42) [76]. Руда, измельченная до крупности менее 10 *мк*, имела следующий химический состав: $BaSO_4$ 33,3%, $CaCO_3$ 61,2%, прочие компоненты 5,5%. Вкрапленность барита — от тончайшей до крупной.

Опыты проводились при одинаковых расходах реагентов: соды 825 *г/т*, силиката натрия 1,7 *кг/т*, олеата натрия 3,75—5 *кг/т*, соснового масла 50 *г/т*. Содержание твердого в пульпе 12%. Флотация газами, выделяющимися из раствора, дает возможность почти вдвое увеличить извлечение барита. При более высоких концентрациях собирателя преимущество этого процесса проявляется более заметно (табл. 43).

Таблица 42

Сравнительные показатели флотации баритовых шламов мельче 10 *мк*

Расход олеата натрия, *кг/т*	Флотация обычная				Флотация газами, выделяющимися из раствора			
	Выход концентрата, %	Содержание $BaSO_4$, %	Извлечение $BaSO_4$, %	Эффективность, %	Выход концентрата, %	Содержание $BaSO_4$, %	Извлечение $BaSO_4$, %	Эффективность, %
3,75	18,5	54,4	30,6	18,14	24,3	63,6	45,7	32,08
5,00	28,6	51,3	44,2	23,38	30,4	61,5	56,4	38,99

Если сравнить улучшение основных показателей флотации в обоих случаях, вызванное увеличением расхода собирателя, то можно заметить, что при обычной флотации действие этого фактора проявляется заметнее. Выход и извлечение увеличиваются быстрее, а содержание сохраняется более стабильно. Как и в предыдущих опытах, прослеживается общая тенденция: чем тоньше частицы, тем четче они разделяются с помощью флотации газами, выделяющимися из раствора (табл. 44).

Таблица 43

Прирост показателей при флотации газами, выделяющимися из раствора (по сравнению с обычной флотацией)

Расход олеата натрия, *кг/т*	Прирост показателей, %		
	содержания минерала в концентрате	извлечения	эффективности
3,75	9,2	15,4	13,94
5,00	10,2	22,2	15,61

При флотации газами, выделяющимися из раствора, извлечение $BaSO_4$ увеличивается на 16,6%. Тонкозернистая фракция продукта флотируется относительно хуже. Результаты по классу —10 +5 *мк* для обоих процессов получены почти равные. В то же время извлечение барита в классе —5 +0 *мк* при вакуумной флотации возрастает почти на 50%.

Улучшение флотируемости тонких частиц газами, выделяющимися из раствора, было установлено также при флотации каменного угля [225] и сульфидов [238].

Таблица 44

Результаты флотации баритовой руды мельче 10 *мк*

Продукт	Классы крупности, *мк*	Флотация обычная			Флотация газами, выделяющимися из раствора		
		Выход, %	Содержание $BaSO_4$, %	Извлечение $BaSO_4$, %	Выход, %	Содержание $BaSO_4$, %	Извлечение $BaSO_4$, %
Пенный	—10 +5	14,5	65,2	28,5	15,5	66,8	31,1
	—5 +0	11,5	46,5	16,0	19,7	50,7	30,0
	—10 +0	26,0	57,0	44,5	35,2	57,8	61,1
Камерный	—10 +5	30,1	29,0	26,2	30,0	23,1	20,8
	—5 +0	43,9	22,2	29,3	34,8	17,3	18,1
	—10 +0	74,0	24,9	55,5	64,8	19,7	38,9
Исходный	—10 +0	100,0	33,3	100,0	100,0	33,3	100,0

Опыты показывают, что для получения хороших результатов при флотации газами, выделяющимися из раствора, необходимо соблюдение оптимальных условий: расхода и выбора реагентов, плотности пульпы, степени пересыщения ее растворенными газами, кинетики пересыщения и условий подготовки материала к флотации.

Оптимальный расход реагентов при флотации газами, выделяющимися из раствора, выше, чем в обычных случаях. Это относится ко всем реагентам-собирателям, регуляторам (активаторам, депрессорам) и пептизаторам. Но как и в обычных случаях флотации шламов, применение больших количеств вспенивателей не приносит пользы. Малая чувствительность процесса флотации газами, выделяющимися из раствора, к реагентам-пенообразователям, присутствующим в пульпе, может найти следующее объяснение.

Как установлено [83, 226, 241], пузырьки воздуха, всплывая в пульпе, увлекают за собой определенное количество жидкости вместе с находящимися в ней минералами. В захватываемых таким путем частицах соотношение между полезными минералами и породой примерно отражает минералогический состав пульпы.

При флотации обычным способом из-за малой вероятности соударения частиц шламовых размеров с пузырьками через пульпу приходится пропускать повышенные объемы воздуха, возрастающие с увеличением дисперсности минералов. Малая минерализация поверхности увеличивает количество минералов, поступающих в пену с водой, увлекаемой пузырьками, чем снижается качество

концентрата. Применение вспенивателей в условиях обычной флотации увеличивает объем присоединенной воды и соответственно породы. При вакуумной флотации, отличающейся малым расходом воздуха и весьма эффективным его использованием, необходимость в пропускании через пульпу большого количества пузырьков для флотации шламов отпадает. Поэтому резко снижается механический вынос в пену частиц породы.

Так, при обычной флотации шламов халькопиритовой руды, измельченной до 40 *мк*, прибавление в пульпу вспенивателя снижает качество концентрата всего на 10% [241]. В опытах с выделением газа из раствора при флотации галенита, измельченного до

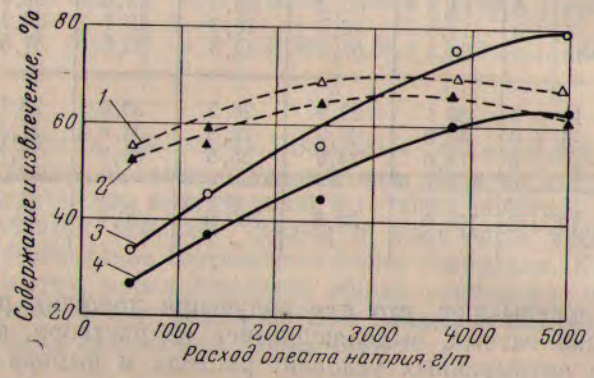


Рис. 50. Влияние олеата натрия на флотацию тонкоизмельченной баритовой руды при расходе соды 1 *кг/т*, силиката натрия 1 *кг/т*, соснового масла 50 *г/т* и pH=8,7:

1 и *3* — соответственно содержание и извлечение барита при флотации газами, выделяющимися из раствора (вакуум 720 *мм рт. ст.*); *2* и *4* — то же, при флотации механическим способом

30 *мк*, несмотря на еще большее переизмельчение минералов содержание свинца при применении вспенивателя снизилось всего на 3%; только при высоких концентратах соснового масла это снижение достигло 7,7%. Извлечение в обоих случаях почти не изменилось.

На рис. 50 приведена зависимость показателей обычной флотации и флотации газами, выделяющимися из раствора, от расхода собирателя (олеата натрия) при обогащении баритовой руды, измельченной до 30 *мк* (содержание фракции менее 10 *мк* 65—70%). Максимальное извлечение можно получить в обоих случаях при расходе олеата натрия 5 *кг/т*, однако качество концентрата различно. Лучшие результаты при вакуумной флотации можно получить при почти равных расходах собирателя, принятых для разделения особо тонких зерен. Флотация галенитовых шламов, например, наиболее эффективна при расходе натриевого этилового

ксантогената 1,5 *кг/т*, как в опытах с выделением газов из раствора [223], так и в обычных [220]. Аналогичные выводы можно сделать и о расходе реагентов регуляторов и пептизаторов (рис. 51).

Плотность пульпы при флотации газами, выделяющимися из раствора, имеет большее значение, чем в обычных условиях. От этого фактора зависит также количество воздуха, поступающего в процесс.

При давлении 760 *мм рт. ст.* и температуре 20° С в 1 *л* воды растворено 18,7 *см*³ воздуха. При снижении давления происходит выделение растворенных газов. Теоретически объем выделившегося газа должен быть достаточен для извлечения в пену всей массы

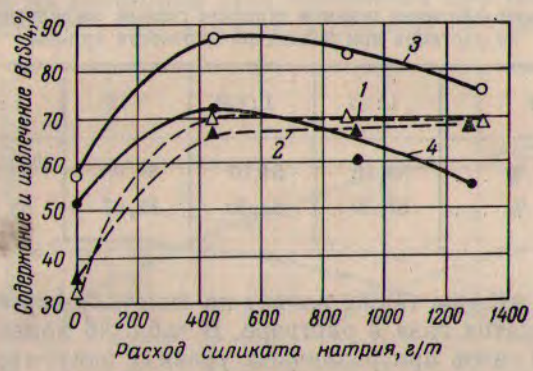


Рис. 51. Влияние силиката натрия на флотацию тонкоизмельченной баритовой руды при расходе олеата натрия 5050 *г/т*, соды 950 *г/т*:

1 и *3* — соответственно содержание и извлечение при флотации газами, выделяющимися из растворов (вакуум 720 *мм рт. ст.*); *2* и *4* — то же, при флотации механическим способом

флотируемого материала. Однако полного выделения растворенных газов не происходит, поскольку для этого требуется длительное вакуумирование.

При оптимальном режиме, обеспечивающем лучшее использование растворенных газов, отношение Т:Ж будет зависеть от содержания в руде полезного минерала. По-видимому, для большинства руд с невысоким выходом концентрата нет необходимости в слишком высоких разбавлениях. Пану с сотрудниками [220] установили, что флотация галенита мельче 30 *мк* при выделении газов из раствора протекает удовлетворительно уже при Т:Ж=1:3,3. Дальнейшее разбавление пульпы, хотя и приводит к некоторому увеличению извлечения, большей пользы не приносит. Установленная в этой работе зависимость подтверждает связь между извлечением и долей объема воды в общем объеме пульпы.

Недостатком сильно разбавленных пульп следует признать возможность даже при небольших пересыщениях растворов газов вызывать слишком бурное их выделение. В этих условиях возможно неселективное выделение газов на частицах нефлотируемых минералов. Кроме того, разбавленным пульпам свойственны другие недостатки флотации при больших пересыщениях раствора газом — бурное пенообразование, непродуктивное использование воздуха, возможность разрушения образовавшихся минеральных комплексов и др. Все это может привести к некоторому снижению селективности процесса (табл. 45).

Таблица 45

Результаты флотации шламов галенита газами, выделяющимися из раствора при различной плотности пульпы

Показатели	1 : 2,5	1 : 3,34	1 : 5	1 : 6,5	1 : 8
Содержание Pb, % . .	53,15	54,07	54,05	52,85	52,30
Извлечение Pb, % . .	87,30	88,30	88,67	88,90	88,45

Плотность пульпы также влияет на кинетику пересыщения раствора и на остаток газа в растворе. В табл. 46 приведены данные по выделению газов при различных уровнях вакуумирования.

Таблица 46

Количество газов, выделяющихся из 1000 $см^3$ воды при различных степенях разрежения

Вакуум		Остаточное количество растворенных газов, $см^3$	Объем выделившихся газов, $см^3$	
мм рт. ст	%		при нормальных условиях	при вакууме
680	89,5	1,98	16,7	170,0
700	92,1	1,48	17,2	234,0
720	94,8	0,98	17,7	365,0

Общий объем газов, выделяющихся при определенной степени пересыщения раствора, может колебаться в пределах величин, различающихся на порядок. Более высокое вакуумирование может оказаться необходимым при флотации относительно плотных пульп.

Степень пересыщения пульпы растворенными газами, по-видимому, зависит и от свойств минералов, подлежащих флотации. В табл. 47 приведены для примера результаты флотации баритовых шламов, полученные при вакуумировании пульпы при 670 и 720 *мм рт. ст.*

Таблица 47

Результаты флотации баритовых шламов газами, выделяющимися из раствора при различных степенях пересыщения

Расход олеата натрия, *кг/т*	Вакуум, *мм рт. ст*	Выход, %	Содержание $BaSO_4$, %	Извлечение $BaSO_4$, %	Эффективность
3,75	670	24,3	63,6	45,7	32,08
	720	32,6	53,6	52,9	30,43
5,00	670	30,4	61,5	56,4	38,99
	720	39,9	52,2	63,1	34,77

Несмотря на некоторый рост извлечения при повышении пересыщения раствора газов, качество концентратов снижается. На существование оптимального пересыщения растворов газов указывают и опыты флотации смеси флюорита с кварцем крупностью —10 *мк* (рис. 52), галенита с кварцем — 30 *мк* [223] и барита с кварцем —10 *мк* (рис. 53). Лучшие результаты в рассматриваемых случаях получены при глубине вакуума соответственно 710, 718 и 730 *мм рт. ст.*

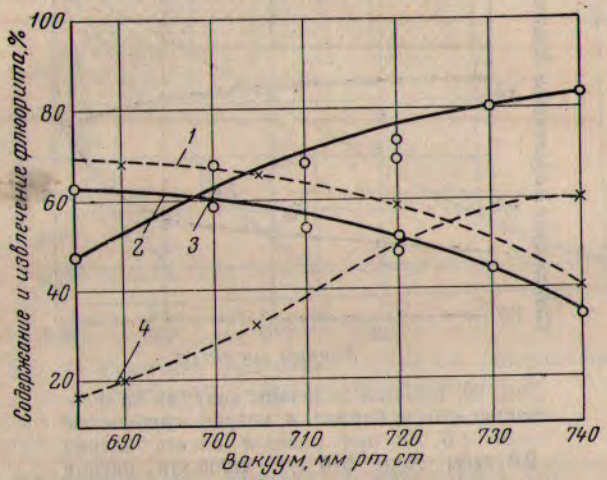


Рис. 52. Влияние величины вакуума на флотацию смеси флюорита и кварца крупностью —10 +0 *мк*;

1 и *4* — соответственно содержание и извлечение при расходе олеата натрия 2,7 *кг/т*, соды 1,8 *кг/т*, силиката натрия 2,4 *кг/т*, соснового масла 30 *г/т* и pH=9,2; *2* и *3* — то же, при расходе соответственно олеата натрия 2,7 *кг/т*, соды 18 *кг/т*, силиката натрия 1 *кг/т*, соснового масла 120 *г/т* и pH=8,8

Более высокая степень пересыщения раствора газов может применяться в случае флотации несложных минеральных комплексов. Чем руда сложнее, тем, по-видимому, при меньшей степени пересыщения должны флотироваться ее шламы. На это указывает,

например, более низкая величина оптимального пересыщения раствора при флотации баритовой руды (680 *мм рт. ст.*). Флотация искусственных смесей газами, выделяющимися из раствора, во всех случаях протекает лучше, если пересыщение раствора выше.

Уменьшение пересыщения раствора газов увеличивает селективность возникновения пузырьков на определенных минералах, но сопровождается снижением их количества. Поэтому извлечение падает, а селективность флотации растет. Обратная картина наблюдается в опытах, проводимых с пересыщением раствора газов выше оптимального. Минералы, сильно отличающиеся друг от друга по флотационным свойствам, можно разделять при более высоком пересыщении раствора газов в пульпе.

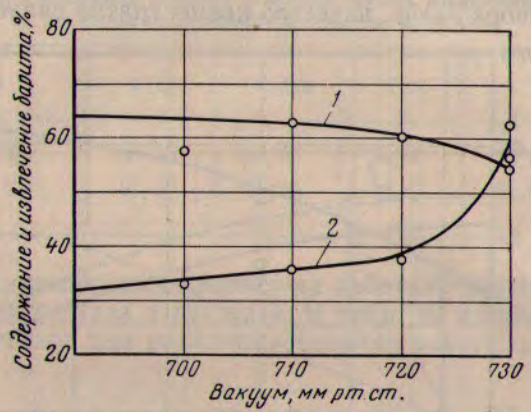


Рис. 53. Влияние величины вакуума на флотацию смеси барита и кварца крупностью —10 +0 *мк* при расходе олеата натрия 2,3 *кг/т*; соды 510 *г/т*, силиката натрия 2,05 *кг/т* и pH=9,1:

1 — содержание; *2* — извлечение

Оптимальная степень пересыщения раствора газов зависит также от гранулометрического состава шламов. Более зернистые продукты при прочих равных условиях можно разделять при большей пересыщенности раствора газов.

Кинетика пересыщения раствора газами. В последнее время установлено, что для успешной флотации газами, выделяющимися из раствора, важны не только конечные величины степени пересыщения растворов газа в жидкой фазе пульпы, но и время, в течение которого это пересыщение достигается [100]. Можно вести процесс с постепенным увеличением степени пересыщения, проводимом в течение 20—25 *мин*, и с быстрым, когда снижение давления в вакуумном аппарате длится 2—4 *мин* (рис. 54). В зависимости от скорости снижения давления меняется характер флотации тонких частиц. При быстром снижении давления происходит бурная фло-

тация отдельных зерен, при медленном — создаются наиболее выгодные условия для флотации аэрофлокул. Постепенное увеличение пересыщения раствора газов обеспечивает лучшую селективность флотации. Быстрое снятие давления ведет к более высокому извлечению.

Предварительные данные показывают, что оптимальный режим снижения давления, по-видимому, определяется составом обогащаемой руды, требуемым технологическим режимом и конструкцией применяемого вакуумного аппарата. В зависимости от этих факто-

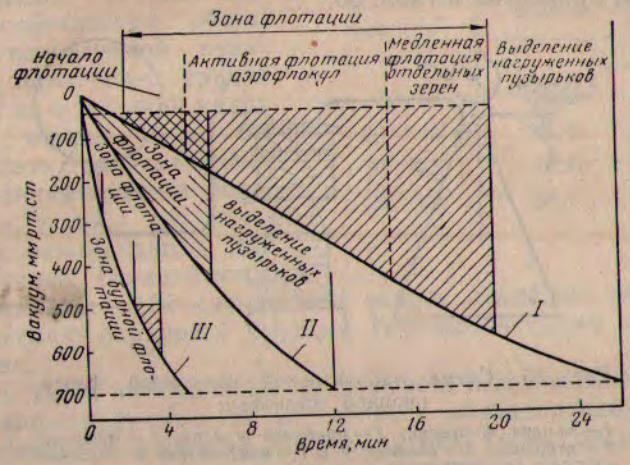


Рис. 54 Снижение давления в вакуумном аппарате при различных режимах вакуумирования:

I — медленный; *II* — постепенный; *III* — быстрый

ров удовлетворительные результаты могут быть получены либо за очень короткое время флотации (табл. 48) [223], либо, наоборот, только при весьма медленном снижении давления [100].

Таблица 48

Результаты флотации смеси галенита и кварца мельче 30 *мк* газами, выделяющимися из раствора [223]

Показатели флотации	Глубина вакуумирования, *мм рт. ст.*								
	406			531			718		
	Время флотации, *сек*								
	14	31	58	14	30	64	14	31	60
Pb, %:									
содержание	75,75	81,20	82,53	80,37	85,50	86,62	84,08	88,25	90,55
извлечение	45,26	59,60	63,68	47,30	56,96	59,12	41,80	53,36	61,20
Эффективность, %	59,71	72,71	75,64	64,77	75,23	77,19	63,33	75,38	81,73

В табл. 49 приведены результаты опытов флотации смеси флюорита с кварцем (1 : 1) крупностью —20 +0 *мк*, полученные при постепенном пересыщении пульпы растворенными газами. Опыты проводились на вакуумной флотационной установке периодического действия (рис. 55). Пульпа перед флотацией перемешивалась с реагентами и воздухом, после чего она помещалась во флотационную камеру. В качестве реагентов использовались: сода 20 *мг/л*, силикат натрия 20 *мг/л* и олеат натрия 30 *мг/л*.

Гранулометрическая характеристика минералов, входящих в состав смеси, приведена в табл. 50.

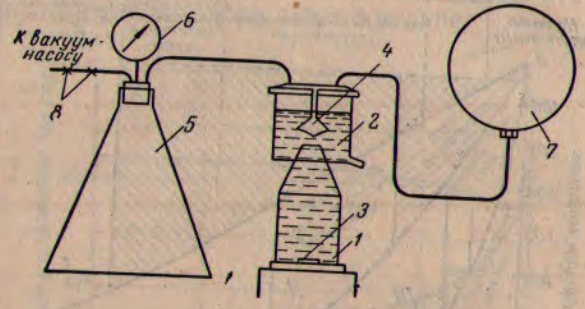


Рис. 55. Схема лабораторной вакуумной флотационной установки:

1 — камера флотации; *2* — приемная камера; *3* — мешалка; *4* — отбойник; *5* — ресивер; *6* и *7* — вакуумметры; *8* — зажимы для регулировки скорости роста вакуума

Таблица 49

Результаты флотации смеси флюорита с кварцем при различной скорости снижения давления в вакуумном аппарате

Режим снижения давления	Время флотации, *мин*	Выход концентрата, %	Содержание флюорита, %	Извлечение флюорита, %
Медленный	26	44,3	78,0	79,5
Постепенный	12	23,7	70,9	37,4
Быстрый	5	18,6	70,0	28,9

Высокие показатели флотации флюорита оказалось возможным получить и при быстром снятии давления на аппарате измененной конструкции и без предварительной аэрации пульпы перед флотацией. Опыты проводились в лабораторной механической машине, установленной под стеклянным колпаком вакуумной камеры. После кондиционирования с реагентами, проводимого при повышенной концентрации твердого, проба доливалась водой и затем подвергалась вакуумированию. При быстром («мгновенном») снижении давления вакуумная камера соединялась с сосудом большого объема, находящимся под определенным вакуумом. Съем пены прекращался после того, как она прекращала образовываться. Флотация обычно длилась не более 2—3 *мин*.

Таблица 50

Гранулометрическая характеристика флюорита и кварца

Крупность *мм*	Флюорит	Кварц
	Выход, %	
—20 +10	41,0	33,6
—10 +5	19,6	34,2
—5 +0	38,9	33,2

Конечные результаты при вакуумной флотации во многом зависят от соответствия кинетики пересыщения пульпы технологическим особенностям обогащения исследуемой руды. Сейчас пока еще трудно сказать, на основании каких данных можно было бы предсказать требуемый способ создания степени пересыщения, и пока нет однозначных рекомендаций для всех случаев. По-видимому, в каждом отдельном случае этот вопрос подлежит специальному исследованию наравне с другими технологическими параметрами флотации.

Нами была исследована зависимость извлечения тонких шламов флюорита (мельче 20 *мк*) от всех определяющих факторов: концентрации в растворе олеата натрия, соды, жидкого стекла, а также глубины вакуумирования, времени снятия давления и плотности пульпы. Все остальные условия опытов поддерживались постоянными. Рациональный метод исследования влияния зависимости каждого из указанных факторов потребовал бы проведения очень большого числа опытов, в то время как основная цель исследования может быть достигнута более коротким путем, если принять метод планирования эксперимента по сокращенной программе. Применение этого метода в сочетании со статистической обработкой конечных результатов позволяет получить максимум возможной информации на основании 18 опытов, объединенных в группы по основному контролируемому параметру. Условия опытов представлены в табл. 51.

Здесь каждый из исследуемых параметров может принимать любые, допустимые в опытах, значения. Например, расход соды в первой серии опытов принимается равным 1,5 (a_1) *кг/т*; 2,5 (a_2) *кг/т* и 3,5 (a_3) *кг/т*. Принятые, таким образом, исходные данные, зашифрованные условными буквенными обозначениями, группируются в систему опытов, обладающую свойством сбалансированности.

Все опыты по основному контролируемому параметру делятся на три группы, в которых каждая из исследуемых величин участвует равное число раз. Например, группировка по параметру

«расход соды» содержит три серии опытов: первая — расход соды a, опыты № 1—6; вторая — расход соды a_2, опыты № 7—12; третья—расход соды a_3, опыты № 13—18. Среднее значение величин, оценивающих показатели флотации по данной группе опытов, дает характеристику влияния того параметра, по которому производится оценка, т. е. позволяет провести статистический анализ влияния, контролируемого параметра.

Таблица 51

Таблица исходных данных

Контролируемый параметр	Индексы исследуемых значений контролируемого параметра
Расход, *г/т*:	
сода	$a_1\ a_2\ a_3$
олеат натрия	$b_1\ b_2\ b_3$
жидкое стекло	$c_1\ c_2\ c_3$
Глубина вакуумирования, *мм рт. ст.*	$k_1\ k_2\ k_3$
Время снятия давления, *мин*	$l_1\ l_2$ —
Плотность пульпы, Т : Ж	$m_1\ m_2$ —

Матрица опытов, проводимых по системе, представлена в табл. 52.

Таблица 52

Матрица опытов

№ п/п	Параметры процесса	№ п/п	Параметры процесса	№ п/п	Параметры процесса
1	$a_1\ b_1\ l_1\ m_1\ c_1\ k_1$	7	$a_2\ b_1\ l_2\ m_1\ c_2\ k_1$	13	$a_3\ b_1\ l_2\ m_2\ c_2\ k_2$
2	$a_1\ b_1\ l_2\ m_2\ c_3\ k_2$	8	$a_2\ b_1\ l_1\ m_2\ c_1\ k_3$	14	$a_3\ b_1\ l_1\ m_1\ c_3\ k_3$
3	$a_1\ b_2\ l_1\ m_2\ c_2\ k_1$	9	$a_2\ b_2\ l_1\ m_1\ c_3\ k_2$	15	$a_3\ b_2\ l_2\ m_1\ c_3\ k_1$
4	$a_1\ b_2\ l_2\ m_1\ c_1\ k_3$	10	$a_2\ b_2\ l_2\ m_2\ c_2\ k_3$	16	$a_3\ b_2\ l_1\ m_2\ c_1\ k_2$
5	$a_1\ b_3\ l_1\ m_1\ c_2\ k_2$	11	$a_2\ b_3\ l_1\ m_2\ c_3\ k_1$	17	$a_3\ b_3\ l_2\ m_2\ c_1\ k_1$
6	$a_1\ b_3\ l_2\ m_2\ c_3\ k_3$	12	$a_2\ b_3\ l_2\ m_1\ c_1\ k_2$	18	$a_3\ b_3\ l_1\ m_1\ c_2\ k_3$

Из таблицы следует, что для проведения, например, опыта № 7 необходимо выполнение следующих условий: расход соды a_2, расход олеата натрия b_1, расход жидкого стекла c_2, степень вакуумирования k_1, время снятия давления l_2 и плотность пульпы m_1.

На основании матрицы составляются таблицы значений основных параметров — таблица опытов по вакуумной флотации флюорита в проводимой серии.

Были приняты три различных расхода олеата натрия: 1500, 2500 и 3500 *г/т*; три расхода соды: 500, 1000 и 2000 *г/т*; опыты проводились при Т : Ж, равных 1 : 10 и 1 : 32, и глубине вакуума 680, 700 и 720 *мм рт. ст.* Условия каждого опыта представлены в табл. 53.

Для выполнения статистического анализа необходимо найти среднее значение извлечения по группам, относящимся к принятым параметрам.

В табл. 54 рассматриваются результаты статистического анализа влияния на вакуумную флотацию расходов олеата натрия, соды и жидкого стекла.

Таблица 53

Значения основных параметров опытов флотации шламов флюорита мельче 20 *мк*

Условия опыта	№ опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сода, *кг/т*	2	2	2	2	2	2	1	1	1
Олеат натрия, *кг/т*	3,5	3,5	2,5	2,5	1,5	1,5	3,5	3,5	2,5
Жидкое стекло, *кг/т*	2,4	0,6	1,2	2,4	1,2	0,6	1,2	2,4	0,6
Вакуум, *мм рт. ст.*	680	700	680	720	700	720	680	720	700
Время снятия давления	Мгновенное	Постепенное	Мгновенное	Постепенное	Мгновенное	Постепенное	Постепенное	Мгновенное	
Т : Ж	1 : 32	1 : 10	1 : 10	1 : 32	1 : 32	1 : 10	1 : 32	1 : 10	1 : 32
Извлечение, %	45,3	15,8	31,3	31,6	40,0	15,3	44,0	38,8	30,2

Условия опыта	№ опыта								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Сода, *кг/т*	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Олеат натрия, *кг/т*	2,5	1,5	1,5	0,5	3,5	2,5	2,5	1,5	1,5
Жидкое стекло, *кг/т*	1,2	0,6	2,4	3,5	0,6	0,6	2,4	2,4	1,2
Вакуум, *мм. рт. ст.*	720	680	700	700	720	680	700	680	720
Время снятия давления	Постепенное	Мгновенное	Постепенное		Мгновенное	Постепенное	Мгновенное	Постепенное	Мгновенное
Т : Ж	1 : 10	1 : 10	1 : 32	1 : 10	1 : 32	1 : 32	1 : 10	1 : 10	1 : 32
Извлечение, %	20,2	27,0	14,9	13,3	45,8	23,3	24,7	10,2	14,1

Примечание. Время постепенного снятия давления 15 *мин.*

Таблица 54

Извлечение флюорита в зависимости от расхода реагентов

Реагент	Расход, *кг/т*	№ опыта	Извлечение, %		
			суммарное	среднее по контролируемому параметру	отклонение от среднего значения
Олеат натрия	1,5 2,5 3,5	5, 6, 11, 12, 17, 18 3, 4, 9, 10, 15, 16 1, 2, 7, 8, 13, 14	122,1 161,3 203,0	20,3 26,9 33,8	—6,7 —0,1 +6,8
Общая сумма и общее среднее по контролируемому параметру	—	—	486,4	27,0	—
Сода	0,5 1,0 2,0	13, 14, 15, 16, 17, 18 7, 8, 9, 10, 11, 12 1, 2, 3, 4, 5, 6	132,0 175,1 179,3	22,0 29,2 29,8	—5,0 +2,2 +2,8
Общая сумма и общее среднее по контролируемому параметру	—	—	486,4	27,0	—
Жидкое стекло	0,6 1,2 2,4	2, 6, 9, 11, 14, 15 3, 5, 7, 10, 13, 18 1, 4, 8, 12, 16, 17	157,4 163,5 165,5	26,2 27,2 27,6	—0,8 +0,2 +0,6
Общая сумма и общее среднее по контролируемому параметру	—	—	486,4	27,0	—

Оптимальное значение расхода соды несколько выше 1 *кг/т*. При этом увеличение расхода соды не оказывает существенного влияния на показатели процесса; даже при двукратном повышении расхода соды извлечение возрастает всего на 0,6%. Однако уменьшение расхода соды недопустимо, так как оно приводит к снижению извлечения на 7,2%.

Влияние жидкого стекла незначительно, во всех трех случаях при существенном изменении расхода жидкого стекла средние значения извлечений мало отличаются друг от друга: на —0,8 и +0,6% (при расходах соответственно 0,6 и 2,5 *кг/т* руды).

В таблице рассчитывается общее суммарное извлечение для каждой группы опытов, а также среднее извлечение, определяющее значимость контролируемого параметра по его отклонении от общего среднего. Низкое общее среднее извлечение свидетельствует о несоответствии выбранных условий опыта оптимальному. Увели-

чение извлечения на 13,5% достигается за счет роста расхода олеата натрия с 1,5 до 3,5 *кг/т*.

Данные, характеризующие влияние различных факторов на извлечение флюорита, приведены в табл. 55.

Таблица 55

Извлечение флюорита в зависимости от глубины вакуума, времени снятия давления и степени разбавления

Параметры	Показатели	№ опыта	Извлечение, %		
			суммарное	среднее по контролируемому параметру	отклонение от среднего значения
Глубина вакуумирования, *мм рт. ст.*	680 700 720	1, 3, 7, 11, 15, 17 2, 5, 9, 12, 13, 16 4, 6, 8, 10, 14, 18	181,1 138,9 166,4	30,2 23,1 27,7	+3,2 —3,9 +0,7
Общая сумма и общее среднее по контролируемому параметру	—	—	486,4	27,0	—
Время снятия давления, *мин*	0 15	1, 3, 5, 8, 9, 11, 14, 16, 18 2, 4, 6, 7, 10, 12, 13, 15, 17	297,8 188,6	33,1 20,9	+6,1 —6,1
Общая сумма и общее среднее по контролируемому параметру	—	—	486,4	27,0	—
Разбавление Т : Ж	1 : 32 1 : 10	1, 4, 5, 7, 9, 12, 14, 15, 18 2, 3, 6, 8, 10, 11, 13, 15, 16, 17	289,7 196,7	32,2 21,8	+5,2 —5,2
Общая сумма и общее среднее по контролируемому параметру	—	—	486,4	27,0	—

Максимальное извлечение наблюдается в опытах, проводимых при более глубоком вакууме. При этом влияние степени вакуумирования оказалось весьма существенным. Простое увеличение количества выделяющегося воздуха за счет увеличения степени разрежения не приводит к повышению извлечения. Вероятно, в данном случае решающую роль играет кинетика процесса выделения воздуха, в значительной мере определяющаяся условиями применяемого реагентного режима.

Время снятия давления сказывается на извлечении флюорита очень заметно. При мгновенном вакуумировании в данном случае извлечение выше на 12,2%.

Увеличение степени разбавления хотя и приводит к росту извлечения, но сопровождается снижением качества пенного про-

дукта. В оптимальных условиях флотация флюорита мельче 20 *мк* должна проводиться при мгновенном снятии давления и большом разбавлении. Приведенные данные отражают характер зависимостей, полученных и на других объектах. Однако общий низкий уровень извлечения указывает на возможность коррективы основных параметров с целью определения их оптимальных значений. В основу новой группы опытов закладываются условия эксперимента, обеспечивающие максимальную эффективность процесса по изученной схеме. Кинетика исследуемых величин отражается в выборе предельных значений каждого параметра. Последующие опыты, проведенные в указанном направлении, показали, что максимальное извлечение флюорита из смеси с кварцем, равное 86—88%, может быть получено при следующих условиях: расходе реагентов — олеата натрия 6,5 *кг/т*, соды 3 *кг/т*, жидкого стекла 3,4 *кг/т*; глубине вакуумирования 720 *мм рт. ст.*; Т : Ж = 1 : 25 и практически мгновенном снятии давления.

4. Решение некоторых технологических задач флотации шламсодержащих руд

Повышение избирательности флотационного разделения титано-циркониевых песков

Повышение избирательности флотации титано-циркониевых песков одного месторождения является примером избирательного действия глинистых и кварцевых шламов на флотацию несульфидных минералов оксигидрильными собирателями. Под влиянием природных факторов пески в значительной мере подверглись классификации по равнопадаемости, вследствие чего крупность составляющих минералов находится в обратной зависимости от их плотности. Полезные минералы песков — циркон, рутил и ильменит плотностью 4—5 *г/см*^{3} самые тяжелые и, соответственно, самые мелкие (крупность в пределах —0,15 +0,05 *мм*).

Промежуточное положение по плотности и крупности занимают алюмосиликаты — ставролит, силлиманит и кианит.

Основным породообразующим минералом в данных песках является кварц (около 70%) крупностью более 0,15 *мм*.

В песках также содержится глина (около 15—20%). Размер частиц глины менее 10 *мк*. Тонкая фракция не содержит циркония и обеднена титаном. После перехода во взвешенное состояние глина легко выделяется любым методом гидравлической классификации. В более крупных классах — от 0,01 до 0,05 *мм* — глины нет. Частицы глины по размерам резко отличаются от зернистого материала и являются типичными тонкими шламами.

Глина является балластом и вредным для флотации компонентом, поэтому перед флотацией ее следовало бы удалять как можно полнее. Однако при благоприятном сочетании минералогического и гранулометрического составов песков возможно часть глины использовать для повышения избирательности флотации, отведя ей роль селективного депрессора.

В табл. 56 показано влияние глины на результаты флотационного разделения ильменита от кварца в щелочной среде.

Небольшие добавки глины способствуют повышению избирательности флотации путем депрессии более крупных частиц нерудных минералов (в данном случае частиц кварца). Глинистые шламы способствуют избирательной флотации не только ильменита от кварца, но и циркона от ильменита (рис. 56).

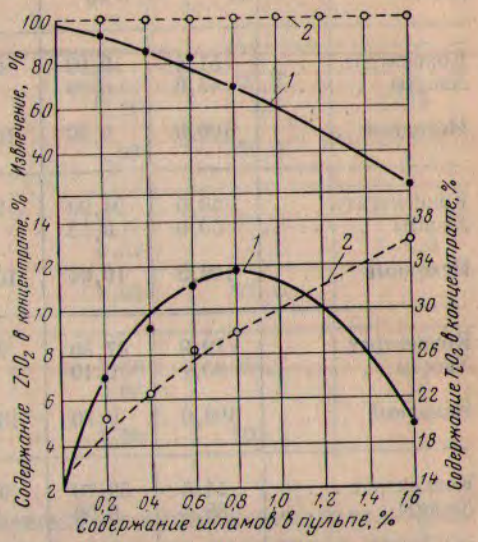


Рис. 56. Результаты флотации титано-циркониевых песков при различной концентрации шламов:
1 — TiO_2; *2* — ZrO_2

Присутствие в пульпе глинистых шламов резко сказывается на флотируемости ильменита, почти не отражаясь на флотации циркона. Извлечение циркона сохраняется на уровне, близком к 100%, при содержании глины в пульпе до 3% к тведой фазе, в то время как извлечение ильменита и рутила падает с 97,8 до 28,6%.

Оптимальную концентрацию глинистых шламов в пульпе можно регулировать, проводя дешламацию песков в гидроциклонах. По-видимому, при флотации аналогичных объектов нет необходимости стремиться к полному обесшламливанию, так как оптимальное содержание шламов в пульпе позволяет снизить расход применяемых для этой цели депрессоров, например соды или жидкого стекла.

Флотация шламсодержащих оловянных концентратов [*122*]

При флотации касситерита в слабокислой среде (pH-6) из шламов гравитационной фабрики неселективная флотация касситерита из классов тоньше —0,02 *мм* приводит к разубоживанию концентрата. Из-за применения собирателей, отличающихся слабой избирательностью действия, вместе с касситеритом флотируются алюмосиликаты и окислы железа, а также кварц, активированный ионами тяжелых металлов или поверхностными пленками железа. Из табл. 57 видно, насколько низка избирательность флотации по классу —0,01 *мм*, в котором содержание олова в 13—14 раз ниже среднего содержания его в общем пенном продукте.

Концентрат помимо олова (содержание около 2%) состоит из кварца, магнетита, полевого шпата, флюорита, роговой обманки и пирита. Качество концентрата может быть улучшено селективной

Таблица 56

Влияние глины на результаты избирательной флотации ильменита от кварца

Продукт	Выход, %	Содержание ильменита, %	Извлечение ильменита, %	Условия опыта
Концентрат	51,4	19,00	98,6	Глины нет, сода 0,05 *кг/т*, петролатум 2,5 *кг/т*, Т : Ж = 1 : 2, температура пульпы 21° С, флотация 5 *мин*
Хвосты	48,6	0,28	1,4	
Исходный	100,0	9,90	100,0	
Концентрат	40,0	24,90	99,2	Глины 0,25% (к твердой фазе пульпы), остальное то же
Хвосты	60,0	0,13	0,8	
Исходный	100,0	10,04	100,0	
Концентрат	19,9	47,80	98,0	Глины 0,5%, остальное то же
Хвосты	80,1	0,19	2,0	
Исходный	100,0	9,70	100,0	
Концентрат	14,6	59,70	91,0	Глины 1%, остальное то же
Хвосты	85,4	0,99	9,0	
Исходный	100,0	9,50	100,0	

Таблица 57

Гранулометрическая характеристика флотационного оловянного концентрата

Классы крупности, *мм*	Выход, %	Содержание олова, %	Распределение олова, %
+0,074	8,72	0,30	1,25
—0,074 +0,061	12,04	1,43	7,99
—0,061 +0,043	15,45	3,06	21,93
—0,043 +0,02	31,89	4,40	65,09
—0,02 +0,01	6,74	0,60	1,88
—0,01	25,16	0,16	1,86
Итого	100,0	2,16	100,0

перечисткой его в разбавленных пульпах, в которых депрессирующее действие шламов проявляется минимально и снижается механический вынос в пену шламовых частиц нерудных минералов. При этом заметно повышается качество концентрата при практически неизменном извлечении в него олова (табл. 58).

Таблица 58

Результаты перечистной флотации оловянного флотационного концентрата

Продукт	Выход, %	Содержание олова, %	Извлечение олова, %	Т : Ж пульпы
Оловянный концентрат	41,7	4,34	96,6	1:15
Промпродукт	58,3	0,11	3,4	
Исходный	100,0	1,90	100,0	
Оловянный концентрат	65,0	3,11	99,5	1:6,5
Промпродукт	35,0	0,03	0,5	
Исходный	100,0	2,00	100,0	
Оловянный концентрат	66,6	2,66	98,7	1:2
Промпродукт	33,4	0,07	1,3	
Исходный	100,0	1,80	100,0	

Ввиду сложного минералогического состава концентратов флотационные перечистки эффективны лишь до известного предела, после чего дальнейшее улучшение качества концентрата связано со значительными потерями олова в промпродуктах.

Анализ пенных продуктов показывает, что основная масса породосодержащих шламов представлена тонкими частицами минералов, активированных поверхностными пленками. Депрессия тонких шламов породы становится возможной только после очистки их поверхности. В этом отношении положительный эффект оказывает получившая в последнее время широкое распространение кислотная обработка руды перед флотацией. Эффективность кислотной обработки концентрата зависит от концентрации раствора кислоты, температуры раствора, длительности перемешивания и плотности суспензии. В соответствии с минералогическим составом концентрата оптимальное сочетание этих факторов может быть различным. Следует избегать применения растворов кислоты большой концентрации, слишком разбавленных суспензий и высоких температур.

Процесс кислотной обработки может быть значительно упрощен, если его использовать исключительно для избирательной десорбции собирателя с минеральных граней и очистки их от активирующих ионов, молекул и загрязнений, нивелирующих природные флотационные свойства минералов.

В табл. 59 приведены результаты перечистки флотационного оловянного концентрата.

Таблица 59

Результаты перечистной флотации флотационного оловянного концентрата

Продукт	Выход, %	Содержание олова, %	Извлечение, олова, %	Температура пульпы, °С
Концентрат	38,0	16,38	79,24	
Хвосты	62,0	2,63	20,76	20
Исходный	100,0	7,86	100,0	
Концентрат	46,1	16,02	91,89	
Хвосты	53,9	1,21	8,11	40
Исходный	100,0	8,48	100,0	
Концентрат	66,6	12,36	96,97	
Хвосты	33,4	0,77	3,03	60
Исходный	100,0	8,48	100,0	
Концентрат	75,0	10,03	96,47	
Хвосты	25,0	1,10	3,53	70
Исходный	100,0	7,8	100,0	

Оловянный концентрат обрабатывался в 1%-ном растворе серной кислоты при Т : Ж = 1 : 1 в течение 15 *мин* при соответствующей температуре. Затем раствор декантировался, а осадок разбавлялся свежей водой до Т : Ж = 1 : 3 и подвергался флотации без реагентов до полного истощения пены. При подогреве пульпы до 40° С можно получить хорошие результаты по дальнейшему разделению сложного минерального комплекса. Установлено, что во флотационную пену преимущественно переходят тонкие и средние частицы касситерита. Селективная флотация шламов становится возможной благодаря способности тонких частиц полезного минерала прилипать к пузырькам воздуха при минимальных концентрациях собирателя в жидкой фазе пульпы. Крупные зерна полезных минералов остаются в хвостах перечистки. Для флотации крупных зерен необходимо добавлять свежую порцию собирателя. Однако это может привести к нарушению селекции процесса в результате флотации тонких частиц породы.

Таким образом, доводку флотационного оловянного концентрата сложного минералогического состава, загрязненного шламами пустой породы, можно осуществлять по комбинированной схеме, включающей перечистную флотацию в сильно разбавленной пульпе, обработку концентрата в слабом растворе серной кислоты с последующей перечистной флотацией. Сочетание указанных методов

делает процесс доводки шламсодержащих флотационных оловянных концентратов весьма эффективным.

Использование выделения газа из раствора для повышения эффективности флотации тонкоизмельченной медно-молибденовой руды

Анализ продуктов измельчения, поступающих на флотацию с целью получения черновых коллективных медно-молибденовых концентратов, показывает, что по своему составу и характеру распределения ценных компонентов руда относится к категории труднообогатимых. Она отличается невысоким содержанием меди и склонностью к шламообразованию. Основная масса флотируемых минералов концентрируется в тонких классах, выход которых очень высок (табл. 60). В продукте крупностью менее 20 *мк* концентрируется до 40% меди и 60% молибдена.

Таблица 60

Гранулометрическая характеристика питания флотации

Крупность, *мк*	Выход, %	Содержание меди, %	Извлечение меди, %
+150	8,73	0,26	3,84
—150 +74	17,20	0,35	9,82
—74 +40	8,97	1,23	18,54
—40 +20	19,74	0,86	28,32
—20 +10	15,81	0,62	16,22
—10 +5	11,26	0,44	8,14
—5 +0	18,29	0,50	15,12
Итого	100,0	0,60	100,0

В результате флотации этих руд на машинах импеллерно-механического типа могут быть получены концентраты относительно высокого качества. Основные потери полезных минералов происходят из-за неудовлетворительного извлечения меди из тонких классов. Недоизвлечение меди от классов крупности —20 +10, —10 +5 и менее 5 *мк* составляет соответственно 21,4; 57 и 77,3%. Достигнутые на фабрике показатели обогащения достаточно высокие и являются до некоторой степени предельными для принятой технологической схемы. Дальнейшее повышение эффективности процесса может быть осуществлено либо путем применения специальных мер, способствующих изменению гранулометрической характеристики и ограничению вторичного шламообразования, либо при использовании способа, позволяющего селективно флотировать шламовую фракцию полезного минерала.

Опыты показали, что флотация тонких частиц минералов меди

может быть улучшена путем использования газов, выделяющихся из раствора [71]. Из известных в настоящее время флотационных аппаратов механического типа это явление наиболее развито в машинах эжекторного типа [148]. В них пульпа, подлежащая флотации, насосом подается в эжектор-аэратор, в котором происходят последовательно процессы насыщения пульпы газами и селективного выделения газов из раствора. Имеются три возможных варианта образования минерализованных пузырьков: только за счет воздуха, выделившегося из раствора при снятии давления в камере машины; вследствие коалесценции пузырьков воздуха, выделившегося на частицах, с пузырьками, находящимися в пульпе, и путем

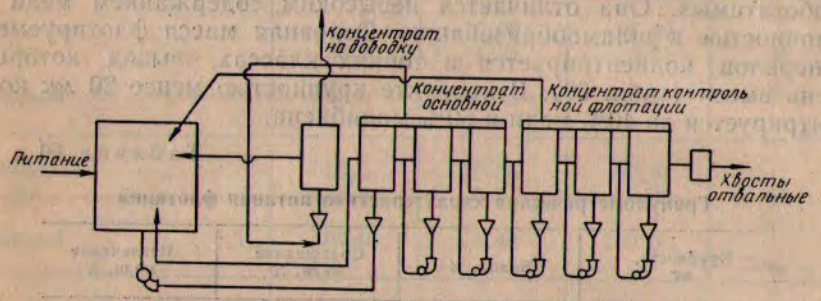


Рис. 57. Схема цепи аппаратов установки для флотации медно-молибденовых шламсодержащих руд на эжекторной машине

непосредственного контакта частиц и пузырьков, находящихся в пульпе. Частицы полезного минерала шламовых размеров флотируют в основном пузырьками, образовавшимися при выделении газа из раствора. Механизм коалесцентной минерализации имеет большее значение для извлечения зернистой фракции флотируемого минерала. Таким образом, воздух выделяющийся из раствора, способствует флотации не только тонких шламов, но и более крупных частиц (+40 *мк*).

Опыты проводились по технологической схеме, показанной на рис. 57. Основная флотация осуществлялась в трех последовательно соединенных эжекторных машинах. Хвосты основной флотации поступали на контрольную операцию, после чего они направлялись в отвал. Контрольная операция выполнялась в трех машинах. Концентраты основной флотации после перечистки в специальной машине направлялись на доводку. Промежуточные продукты, представленные хвостами перечистки и концентратами контрольной флотации, возвращались в питание процесса. В качестве реагентов основной и контрольной флотации применялись тяжелый пиридин, бутиловый ксантогенат и сернистый натр. Их дозировка менялась в зависимости от соотношения в исходной руде сульфидных и окисленных минералов.

Анализ продуктов флотации показывает, что эжекторные флотационные машины позволяют более полно извлечь медь из тон-

Таблица 61

Распределение меди по классам в продуктах флотации

Продукт	Классы, *мк*	Выход, %		Содержание меди в руде, %	Извлечение, %		Суммарный выход, %		Суммарное содержание меди, %	Суммарное извлечение, %	
		от продукта	от исходной руды		от меди в данном классе	от меди в исходной руде	от продукта	от исходной руды		от меди в данном классе	от меди в исходной руде
Черновой концентрат	+150	7,06	0,58	2,42	60,80	2,35	100,00	8,14	5,80	—	78,60
	—150 +74	12,08	0,98	4,75	78,36	7,75	92,94	7,56	5,05	57,15	76,25
	—74 +40	13,31	1,09	9,20	90,10	16,69	80,86	6,58	6,25	65,41	68,50
	—40 +20	23,63	1,92	8,12	91,63	25,94	67,55	5,49	5,67	76,42	51,81
	—20 +10	15,46	1,26	6,00	77,58	12,59	43,92	3,57	4,35	79,36	25,87
	—10 +5	9,75	0,79	4,32	70,30	5,69	28,46	2,31	3,45	79,26	13,28
	—5 +0	18,71	1,52	3,00	50,60	7,59	18,71	1,52	3,00	50,60	7,59
Исходный		100,0	8,14	5,80	—	78,60	—	—	—	—	—
Отвальные хвосты	+150	8,87	8,15	0,11	39,20	1,49	100,00	91,86	0,14	—	21,40
	—150 +74	17,66	16,22	0,08	21,64	2,07	91,13	83,71	0,14	42,85	19,91
	—74 +40	8,57	7,88	0,14	9,90	1,85	73,47	67,49	0,16	34,49	17,84
	—40 +20	19,40	17,82	0,08	8,36	2,38	64,90	59,61	0,16	23,58	15,99
	—20 +10	15,84	14,55	0,15	22,42	3,63	45,50	41,79	0,19	20,64	13,61
	—10 +5	11,40	10,47	0,14	29,70	2,45	29,66	27,24	0,22	20,74	9,98
	—5 +0	18,26	16,77	0,27	49,40	7,53	18,26	16,77	0,27	49,40	7,53
Исходный		100,0	91,86	0,14	—	21,40	—	—	—	—	—

ких классов. Извлечение меди в черновой концентрат из класса 20—10 *мк* составляет 77,6% и из класса 10—5 *мк* 70,3% (табл. 61). Характерно, что в черновом концентрате содержится материал крупностью —74 *мк* 80—86%, а материал крупностью —20 *мк* 44%. Извлечение меди в тонких классах составляет 25,87% исходного и около 33% общего извлечения этого металла. Неудовлетворительно обогащаются классы тоньше 5 *мк*. Вероятно, это объясняется наличием в камере машины больших горизонтальных потоков пульпы, мешающих разделению особо тонких частиц, которые даже при образовании устойчивого воздушно-минерального комплекса не могут быть вынесены из потока.

Менее успешно в эжекторных машинах протекает обогащение класса +150 *мк*, извлечение которого от класса составило 60,8% и от количества меди в исходной руде — 2,35%. Однако, учитывая весьма малое количество этого класса в исходной руде (3,84%) и относительно невысокое содержание в нем меди, это не оказывает существенного влияния на показатели процесса в целом.

При флотации руды по схеме основной, контрольной и перечистной флотации оказалось возможным получение высоких технологических показателей: извлечение меди до 89—90% при содержании меди в черновом концентрате 6,25% и в отвальных хвостах 0,09%.

Использование эффекта выделения газов из раствора при флотации руд на эжекторных машинах позволяет повысить извлечение полезных минералов путем доизвлечения их из тонких классов руд, не поддающихся флотации на обычных машинах механического типа.

Флотационное обогащение несульфидных руд сложного состава

Исследуемая пирохлорсодержащая руда отличается весьма сложным составом, характеризующимся значительным количеством минералов, близких по своим флотационным свойствам к пирохлору (эгирин, слюды, кальцит и др.). Трудность усугублялась низким содержанием пирохлора и различной степенью его вкрапленности — от 0,1 *мм* до эмульсионной.

Наличие в руде большого количества (15—20%) первичных шламов, образовавшихся в результате разрушения основных минералов, крайне затрудняло флотацию. Эти шламы в основном представлены глинистыми частицами с повышенным содержанием пирохлора в самых тонких классах (—1 *мк*) и ничтожным содержанием относительно легкофлотирующихся минералов. Подробно вещественный состав руды описан в работах ЦНИГРИ [143].

Исследования показали, что решение проблемы обогащения данной руды следует искать в применении стадиальной схемы флотации, максимальном устранении отрицательного влияния шламов на флотацию зернистых частиц пирохлора и в разработке специальных методов селективной флотации шламов, так как при любой схеме обогащения руды их количество будет велико.

Сопоставление и анализ данных, приведенных в табл. 62 и 63, показывает, что результаты первой стадии флотации при измельчении руды до —0,15 *мм* и ее обесшламливании являются удовлетворительными.

Таблица 62

Результаты первой стадии флотации рыхлой руды крупностью —0,15 *мм*, обесшламленной по классу —20 *мк*

Продукт	Выход, %	Содержание Nb_2O_5, %	Извлечение Nb_2O_5, %	Условия опыта
Концентрат . . .	9,05	1,15	62,04	Т : Ж = 1 : 3; серная кислота 2 *кг/т*; петролатум, омыленный едким кали, 1 *кг/т*; pH = 5,25; флотация 3 *мин* (10 параллельных опытов)
Хвосты	90,95	0,07	37,96	
Исходный . . .	100,0	0,168	100,0	

Таблица 63

Гранулометрическая характеристика песков гидроциклона и продуктов флотации

Классы крупности, *мм*	Питание флотации			Хвосты флотации			Выход концентрата, %	
	Выход, %	Содержание Nb_2O_5, %	Распределение Nb_2O_5, %	Выход, %	Содержание Nb_2O_5, %	Распределение Nb_2O_5, %	частный	суммарный
—0,15 +0,1	25,1	0,10	19,1	33,0	0,11	54,9	15,4	15,4
—0,1 +0,074	27,5	0,10	20,8	16,0	0,07	16,9	6,9	22,3
—0,074 +0,043	15,3	0,12	13,9	33,8	0,04	20,4	33,7	56,0
—0,043	32,1	0,19	46,2	17,2	0,03	7,8	44,0	100,0
Итого	100,0	0,13	100,0	100,0	0,066	100,0	100,0	—

Данные по распределению пирохлора по классам крупности в питании и хвостах флотации свидетельствуют о преимущественном переходе в пенный продукт свободных зерен пирохлора из классов —0,074 *мм*. Пирохлор в крупных классах хвостов (+0,074 *мм*) присутствует в сростках.

Флотация этих хвостов после их доизмельчения до —0,1 *мм* позволяет получить отвальные хвосты (0,015% Nb_2O_5) и зернистый концентрат удовлетворительного качества (табл. 64).

Таким образом, флотация в две стадии зернистой фракции позволяет извлечь из нее 87,5% пирохлора в концентрат с содержанием 1,04% Nb_2O_5. От исходной руды извлечение пятиокиси ниобия в зернистый концентрат составляет 63,34%.

Положительно оценивая результаты флотации зернистой фрак-

Таблица 64

Результаты обесшламливания и флотации доизмельченных до —0,1 *мм* хвостов первой стадии флотации

Продукт	Выход, %	Содержание Nb_2O_5, %	Извлечение Nb_2O_5, %	Условия опыта
Пески	83,7	0,052	62,0	Обесшламливание в гидроциклоне
Шламы	16,3	0,16	38,0	
Исходный	100,0	0,07	100,0	
Концентрат	4,7	0,80	72,4	Флотация песков гидроциклона при Т : Ж = 1 : 3; серная кислота 2 *кг/т*; петролатум, омыленный едким кали, 1 *кг/т*; флотация 7 *мин*
Хвосты	95,3	0,015	27,6	
Исходный	100,0	0,052	100,0	

ции руды, следует, однако, подчеркнуть, что их можно получить только при условии весьма тщательной подготовки пульпы к флотации. Так как первая стадия флотации осуществляется при сравнительно крупном измельчении руды (—0,15 *мм*), депрессирующее действие шламов в данном случае особенно велико [118, 119, 121б].

Как показывают опыты, содержание шламов (мельче 10 *мк*) в пульпе не должно превышать 1% к твердой фазе. При повышенной концентрации шламов в пульпе резко увеличивается расход реагентов, снижается извлечение пирохлора в концентрат, повышается вязкость пены, сильно ухудшаются условия перечистки концентрата.

При концентрации в пульпе шламов до 25—30% довести их содержание до 1% в один прием обесшламливания практически невозможно, отсюда возникает необходимость двойного обесшламливания песковой фракции перед флотацией.

Первые две перечистки чернового концентрата протекают удовлетворительно, качество концентрата по содержанию пятиокиси ниобия повышается с 1,04 до 3,6% с извлечением 91% от операции, или 57,63% от исходной руды.

При изучении промпродуктов перечистки концентратов установлена высокая концентрация в них частиц шламовой крупности с низким содержанием пятиокиси ниобия. Песковая часть промпродукта на 70% состоит из эгирина и окислов железа, трудно поддающихся дальнейшему флотационному отделению от пирохлора. Возвращение этих промпродуктов в питание основной флотации крайне нежелательно, так как это приведет к постепенному накоплению в пульпе шламовых частиц и минералов, по флотационным свойствам близких к пирохлору, и тем самым ухудшит условия селективной флотации. Поэтому целесообразно выделить пром-

продукты в самостоятельную ветвь и обогащать их комбинированным способом (табл. 65).

Таблица 65

Результаты обогащения промпродукта по комбинированной схеме

Продукт	Выход, %		Содержание Nb_2O_5, %	Извлечение Nb_2O_5, %		Условия опыта
	от операции	от исходного		от операции	от исходного	
Пески	74,1	—	0,83	96,3	—	Обесшламливание в гидроциклоне диаметром —50 *мм*
Шламы	25,9	—	0,09	3,7	—	
Исходный	100,0	—	0,64	100,0	—	
Фракция:						
магнитная	44,5	32,97	0,20	11,1	10,69	Магнитная сепарация песков гидроциклона при $H = 10$ *тыс. э*
немагнитная	55,5	41,13	1,33	88,9	85,61	
Исходный	100,0	74,10	0,80	100,0	96,30	
Концентрат	22,3	9,17	5,68	95,33	81,62	Флотация немагнитной фракции; Т : Ж = 1 : 4; pH = 5,3; серная кислота 4 *кг/т*; собиратель 1 *кг/т*; флотация 5 *мин*
Промпродукт	77,7	31,96	0,08	4,67	3,99	
Исходный	100,0	41,13	1,33	100,0	85,61	

Из таблицы видно, что при раздельном обогащении промпродукта по комбинированной схеме можно получить концентрат, годный для гидрометаллургического передела, с извлечением ниобия 81,62% от исходных промпродуктов (4,64% от руды).

Промпродукт флотации немагнитной фракции в основном состоит из полевого шпата с включениями пирохлора, поэтому его целесообразно направить на доизмельчение. Шламовая фракция (слив гидроциклона) по своему составу близка ко вторичным шламам руды и может быть с ней объединена и направлена на флотацию.

Схема раздельного обогащения промпродуктов позволяет также выделить эгириновый продукт, который также может найти применение в народном хозяйстве.

Наиболее сложной задачей является извлечение пирохлора из шламовых фракций, с которыми теряется 25—30% Nb_2O_5.

Показано, что в первую очередь следует учитывать суммарное содержание в шламах флотируемых минералов. При значительном количестве крупных зерен они в определенной степени могут вы-

полнять функции минералов-носителей по отношению к тончайшим частицам (—1 *мк*) полезного компонента. Плохая флотируемость первичных шламов может являться следствием не только большой концентрации в них глинистых частиц, но и недостаточным содержанием флотируемых минералов.

Вторичные шламы по указанным признакам существенно отличаются от первичных — они содержат значительно меньше глины и большее количество флотируемых минералов, т. е. по своему минералогическому составу близки к песковой фракции руды. Особенности вещественного состава первичных и вторичных шламов предопределяют их различную флотируемость (табл. 66).

Таблица 66

Результаты флотации первичных и вторичных шламов рыхлой руды

Продукт	Выход, %	Содержание Nb_2O_5, %	Извлечение Nb_2O_5, %	Условия опыта
Концентрат . . .	9,0	0,30	32,9	Шламы первичные: выход класса —10 *мк* 58,8%; Т : Ж = =1 : 8; сернистый натрий 4 *кг/т*; сода 4 *кг/т*; петролатум, растворенный в керосине, 8 *кг/т*
Хвосты	91,0	0,06	67,1	
Исходный . . .	100,0	0,08	100,0	
Концентрат . . .	22,0	0,27	75,1	Шламы вторичные; выход класса —10 *мк* 45,2%; остальное то же
Хвосты	78,0	0,025	24,9	
Исходный . . .	100,0	0,08	100,0	

Выше показано, что флотацию шламов можно осуществить по принципу струйной схемы, принимая в качестве первой струи вторичные шламы. При флотации вторичных шламов выделяется пенный продукт, состоящий в основном из тонких частиц относительно легкофлотирующихся минералов (слюда, ильменит, кальцит и др.).

Из табл. 67 видно, что, применяя этот вариант при обогащении первичных и вторичных шламов, можно повысить извлечение пятиокиси ниобия с 49,1 до 73,5% и почти в полтора раза улучшить качество концентрата, т. е. получить шламовый концентрат по качеству, пригодный для рентабельной переработки гидрометаллургическими методами [144].

Таким образом, из бедной и тонковкрапленной руды сложного состава (с учетом влияния шламов) можно достичь удовлетворительных результатов. По схеме, включающей двухстадиальную флотацию, раздельное обогащение промпродукта и струйную флотацию шламов, можно получить концентрат зернистый с содержанием 5% Nb_2O_5 при извлечении 55—60% и концентрат шламовый с содержанием 0,4—0,5% Nb_2O_5 при извлечении 10—15%.

Таблица 67

Результаты струйной флотации первичных и вторичных шламов ниобиевой руды

Продукт	Содержание Nb_2O_5, %	Извлечение Nb_2O_5, %	Условия опыта
Концентрат . . .	0,27	75,1	Шламы вторичные; сода 4 *кг/т*; сернистый натрий 4 *кг/т*; петролатум 8,4 *кг/т*; Т : Ж = =1 : 8; флотация 9 *мин*
Хвосты	0,025	24,9	
Исходный . . .	0,08	100,0	
Концентрат . . .	0,4	73,5	Струйная флотация; шламы первичные; сода 4 *кг/т*; сернистый натрий 4 *кг/т*; петролатум 8,4 *кг/т*; перемешивание 2 *мин*; концентрат флотации вторичных шламов; флотация 16 *мин*
Хвосты	0,05	26,5	
Исходный . . .	0,19	100,0	
Концентрат . . .	0,46	71,1	Общие результаты струйной флотации
Хвосты	0,034	28,9	
Исходный . . .	0,12	100,0	

Повышение селективности флотации тонковкрапленных колчеданных и полиметаллических руд

Ниже приводятся два примера, характеризующие эффективность использования свойств зернистой части пульпы для повышения селективности флотации тонких частиц.

1. При испытании обогатимости колчеданной руды с тонковкрапленными полиметаллическими минералами возникли трудности, связанные с образованием шламовых покрытий на минералах [84]. При малых расходах собирателя (10 *г/т*) частицы халькопирита и галенита, покрытые шламовыми частицами пирита, не флотируются, а при увеличении расхода собирателя начинает активно флотироваться и селективность резко снижается.

Измерением термодинамического потенциала поверхности пирита, халькопирита и галенита установлено, что в среде с pH=6,5 (естественная среда при флотации данной руды) знак потенциала пирита положителен, а халькопирита и галенита — отрицателен. Это является одной из причин образования шламовых покрытий.

Для повышения селективности флотации было использовано абразивное действие зернистых частиц в сочетании с длительной аэрацией. Под действием зернистых частиц происходят разрушение неселективных агрегатов и очистка минеральных поверхностей от шламовых пленок. Частицы халькопирита и галенита, освободившиеся от шламовых покрытий, легко поднимаются в пену при ма-

лом расходе собирателя. Пирит же в этих условиях остается в хвостах.

Поэтому целесообразно использование зернистого материала для повышения селективности при флотационном разделении коллективного концентрата в содовой среде. В качестве абразивного материала применялись пески классификатора первой стадии измельчения.

Разработанная схема позволила получить из труднообогатимой руды кондиционные медный, свинцовый, цинковый и пиритный концентраты с удовлетворительным извлечением.

2. При флотационном обогащении сплошных колчеданных цинксодержащих руд в ряде случаев низкие показатели в цикле разделения сфалерита от пирита обусловлены большим количеством тонкоизмельченного сфалерита и особым поведением его при флотации.

При исследовании обогатимости сплошной колчеданной свинцово-цинковой руды по схеме прямой селекции грубый цинковый концентрат (22—28% цинка) содержал 97% класса —0,044 *мм*. Применение обычных способов его перечистки в лабораторных условиях позволило получить низкосортный кондиционный концентрат при извлечении цинка 60—62% от операции [101].

В богатых хвостах перечистки оставался в основном тонкодисперсный сфалерит.

Для улучшения перечистки таких шламовых продуктов испытан способ с использованием зернистого материала. Вначале проводится обычная перечистка цинкового концентрата с извлечением в кондиционный концентрат до 60% цинка. Оставшаяся часть сфалерита в хвостах перечистки представлена наиболее трудными, тонкими зернами и флотирует в обычных условиях крайне медленно и неселективно.

Для улучшения селективности и полноты извлечения этой трудной части сфалерита в пульпу добавляется зернистый материал, выделенный из питания основной флотации. После кратковременного перемешивания зернистой фракции с хвостами первой стадии перечистки проводится вторая стадия перечистки.

Положительное влияние зернистой фракции в данном случае объясняется тем, что эта часть подготовленного к флотации сфалерита может выполнять роль минерала-носителя по отношению к шламовой части сфалерита, оставшейся в хвостах перечистки. Кроме того, зернистая часть подавленного известью пирита может выполнять роль абразивной добавки, снижающей вязкость пульпы и усиливающей явление перефлокуляции частиц.

Таким образом, один и тот же продукт является и минералоносителем, и абразивным компонентом.

Применение зернистого материала позволило улучшить селективность перечистной флотации и повысить извлечение цинка до 80% (против 60—65%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Гостехиздат, 1947.
2. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, 1959.
3. Аладьев И. Т. Вопросы физики кипения. Изд-во «Мир», 1964.
4. Алейников Н. А. Образование и свойства флотационных дисперсных систем. Сб.: «Роль газов и реагентов в процессах флотации». Изд-во АН СССР, 1950.
5. Андреев П. И. Применение окисленного рисайкла ОР-100 при флотации алунитовой руды микрокварцевого типа. Бюлл. «Цветная металлургия», 1966, № 15.
6. Андреев С. Е. и др. Закономерности измельчения и исчисления характеристик гранулометрического состава. Металлургиздат, 1959.
7. Анфимова Е. А. и др. Лабораторные и промышленные сочетания ксантогенатов для флотации руд, перерабатываемых на медной обогатительной фабрике БГМКа. Сб.: «Интенсификация флотационного процесса». Изд-во «Наука», 1964.
8. Бадеев Ю. С. Ограничение ошламования тяжелых минералов в цикле измельчения — большой резерв увеличения производства металлов. «Цветные металлы», 1965, № 3.
9. Белаш Ф. Н. Абразивное действие минеральных зерен при флотации. Мурманск, 1956.
10. Бергер Г. С. Об усилении аэрофлокулярной флотации. «Цветные металлы», 1964, № 2.
11. Бергер Г. С. и др. Новые приборы, аппараты и методы для лабораторных исследований по обогащению полезных ископаемых. Алма-Ата, 1960.
12. Бергер Г. С., Булатова Е. В. Флокулярная флотация минералов и руд. Сб.: «Добыча и обогащение руд цветных металлов», № 3, Алма-Ата, 1964.
13. Бинкевич В. А. К вопросу повышения глубины обогащения марганцевых руд Никопольского бассейна. «Горный журнал», 1966, № 11.
14. Богданов О. С., Поднек А. К. О величине удельной поверхности минеральных частиц разной крупности и их сорбционной активности. «Цветные металлы», 1953, № 6.
15. Богданов О. С. и др. Изучение действия флотационных реагентов путем применения радиоактивных изотопов. Металлургиздат, 1952.
16. Богданов О. С., Хайнман В. Я. Зависимость скорости флотации от крупности минеральных частиц. «Цветные металлы», 1953, № 5.
17. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. Изд-во иностр. лит. 1948.
18. Брухгольд К. Флотационный процесс. Гос. научно-техн. изд-во, 1931.
19. Бутягин П. Ю. и др. Об образовании микрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров. Сб.: «Высокомолекулярные соединения». Изд-во АН СССР, 1959.
20. Бэнков С. Г. Вскипание на твердой поверхности в отсутствие растворенной газовой фазы. Сб.: «Вопросы физики кипения». Изд-во «Мир», 1964.
21. Вайншенкер И. А. и др. О депрессии флотации сфалерита осадками. Записки Ленинградского горного института, 1966, т. XLVI, вып. 3.
22. Вериго К. Н. Бесшаровое измельчение. Бюлл. ЦИИН ЦМ, 1962.
23. Вериго К. Н. Усовершенствование технологии обогащения на фабрике Клаймакс. «Горный журнал», 1945, № 7—8.
24. Вериго К. Н. Применение процесса ультрафлотации к обогащению шламового минерального сырья. Бюлл. «Цветная металлургия», 1964, № 10.
25. Вериго К. Н., Бедняшова Т. А. Обогатительные фабрики Японии. Бюлл. «Цветная металлургия», 1958, № 5.
26. Веселовский В. С., Орманская Г. Л. Поверхностные химические соединения. Изд-во МГУ, 1957.
27. Власова Н. С. О влиянии некоторых факторов на флотацию каменноугольной мелочи. Сб.: «Флотация углей». Углетехиздат, 1954.
28. Волкова З. В. Минерализация пузырьков воздуха во флотации. «Горный журнал», 1946, № 3.

29. ...ольф...
природн...
30. ...фосф...кович С. И. и др. Электронно-микроскопическое исследование
кварца. ...ани...атов. ДАН СССР, 1952, т. 85, № 1.
31. ...АН СС...енко Л. Г. и др. О свойствах поверхности высокодисперсного
физики к...арве...СР, 1960, т. 131, № 3.
32. ...пения»...й Э. Н. и др. Об образовании полостей в воде. Сб.: «Вопросы
Бюлл. «Ц...лазу... Изд-во «Мир», 1964.
33. ...ветная...нов Л. А. Оперативный метод контроля обогатимости руд.
аполярны...лем...металлургия», 1966, № 4.
процесса...соби...оцкий В. А. О возможности расширения области применения
34. ...Изд-в...рателей при флотации. Сб.: «Интенсификация флотационного
Авторско...лем...о «Наука», 1964.
1964, № ...свиде...оцкий В. А. Способ интенсификации флотационного процесса.
35. ...9. ...тельство 83818. 1949. «Бюлл. изобретений и товарных знаков»,
пы и ее ...лем...
распреде...начени...оцкий В. А. Концентрация ксантогената в жидкой фазе пуль-
36. ...ения к...е для интенсификации флотационного процесса. Сб.: «Контроль
средств ...лем...сантогената в процессе флотации». Изд-во «Наука», 1965.
руд и угл...лучше...оцкий В. А. Теоретические предпосылки некоторых путей и
37. ...й Каз...ния флотации руд цветных металлов. Сб.: «Задачи обогащения
адсорбци...лем...СР» Изд-во АН СССР, 1962.
АН КазС...нного...оцкий В. А., Кошербаев К. Т. О скорости формирования
38. ...Р», 19...слоя реагентов-собирателей на минеральных частицах. «Вестник
взаимоде...лем...63, № 2 (215).
гащение ...ствия...оцкий В. А., Пиккат-Ордынская А. И. О скорости
39. ...олезны...реагентов — собирателей с сульфидными минералами. Сб.: «Обо-
40. ...лем...х ископаемых. Изд-во АН СССР, 1960.
41. ...одэн...оцкий В. А. и др. Флотация. Госгортехиздат, 1961.
месторож...ород...А. М. Флотация. Госгортехиздат, 1961.
СССР, 19...ения. ...ецкий М. И. Флотация труднообогатимых руд Коунрадского
42. ...2. Сб.: «Задачи обогащения руд и углей КазССР». Изд-во АН
43. ...рим...
чатом ки...риф...Р. Е. Минералогия глин. Изд-во иностр. лит., 1956.
44. ...ении. ...Фитс П., Уоллис Д. Роль состояния поверхности при пузырь-
тации ол...емь...Сб.: «Вопросы физики кипения», Изд-во «Мир», 1964.
техиздат, ...еиново...янова Е. А. Активация кварца катионами металлов при фло-
45. ...1955. ...й кислотой. Сб.: «Исследование минерального сырья». Госгеол-
ных суспе...Церя...
мии. Изд-...нзий...ин Б. В. Современное состояние теории устойчивости лиофоб-
46. ...во АН ...золей. Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной хи-
вблизи вс...Церя...СССР, 1956.
ОТН», 195...плыва...ин Б. В., Духин С. С. Теория движения минеральных частиц
47. ...9, № 1. ...ющего пузырька в применении к флотации. «Изд-во АН СССР,
порошкоо...Церя...
воздуха (...бразны...ин Б. В. и др. Прибор для определения удельной поверхности
48. ...руково...х и дисперсных тел по сопротивлению течению разряженного
боре Деря...Церя...дство). Изд-во АН СССР, 1953.
49. ...гина. ...ин Б. В. и др. Измерение удельной поверхности, сажи на при-
тел по ме...Церя...ЖПХ, 1956, т. XXIX, вып. 1.
50. ...годам...ин Б. В. и др. Определение удельной поверхности дисперсных
средах ме...Церя...воздухопроницаемости. ЖФХ, 1955, т. 29, вып. 5.
лоидных ч...тодом...ин Б. В. и др. Изучение слипания поверхностей в жидких
союзной к...частиц...скрещенных нитей с целью моделирования взаимодействия кол-
51. ...онфер...и характеристики их поверхностной сольватации. Труды III Все-
Изд-во «М...Цин Р...нции по коллоидной химии. Изд-во АН СССР, 1956.
52. ...Мир», 1...Б. Образование пузырей. Сб.: «Вопросы физики кипения».
Рога на в...Цоло...964.
НИГРИ, 1...водопр...това И. А. Флотация шламов обогатительных фабрик Кривого
53. Е...1956, № ...водной воде различной жесткости. Бюлл. научно-техн. информ.
...мель...янов Д. С. Влияние угольных и пустопородных шламов на

флотацию углей. Научные труды Харьковского горного института, т. 6. 1958.
54. Ерчиковский Г. О. Теория флотации и флотационных реагентов. В кн.: К. Брухгольд. Флотационный процесс. Гос. научно-техн. изд-во, 1931.
55. Зарифьянц Ю. А. и др. ЖФХ, 1961, т. 35.
56. Ильин Б. В. и др. Влияние природы поверхности кремнезема на его адсорбционные свойства. «Вестник МГУ», 1957, № 6.
57. Инс К. Р. Изучение дифференциальной флотации. Сб.: «Основные положения флотационного процесса», т. 2 Цветметиздат, 1932.
58. Каковский И. А. и др. Связь между флотируемостью минеральных частиц различной крупности, строением и расходом собирателя. «Цветные металлы», 1961, № 8.
59. Ким М. П., Жуланов Б. Д. Классификация и обесшламливание сильвинитовых руд на двухступенчатом дуговом грохоте. Научные труды Пермского научно-исследовательского угольного института. Сборник 8. Пермь. Книжное изд-во, 1965.
60. Кирхберг Г. Обогащение полезных ископаемых. Госгортехиздат, 1960.
61. Киселев В. Ф. О связи поверхностной энергии кремнезема с его дисперсностью. ЖФХ, 1960, т. 34.
62. Классен В. И. Влияние воздуха, выделяющегося из раствора, на флотируемость минералов. «Цветные металлы», 1945, № 2.
63. Классен В. И. Теория селективной активации, флотируемых минералов воздухом, выделяющимся из раствора. «Цветные металлы», 1946, № 5.
64. Классен В. И. Вопросы теории аэрации и флотации. Госхимиздат, 1949.
65. Классен В. И. Обогащение бедных гидроборацитовых руд. Сб.: «Обогащение руд горнохимического сырья». Госхимиздат, 1950.
66. Классен В. И. О влиянии тонких шламов на флотацию. «Горный журнал», 1950, № 10.
67. Классен В. И. Применение флотационных методов для обогащения стекольных песков. Сб.: «Обогащение неметаллических полезных ископаемых». Изд-во АН СССР, 1952.
68. Классен В. И. Флотация углей. Госгортехиздат, 1963.
69. Классен В. И. Проблемы теории действия аполярных реагентов при флотации. Сб.: «Физико-химические основы действия аполярных собирателей при флотации руд и углей». Изд-во «Наука», 1965.
70. Классен В. И. и др. Повышение эффективности флотации путем орошения пены. «Цветные металлы», 1956, № 5.
71. Классен В. И. и др. Первое промышленное испытание эжекторных флотационных машин для флотации руд. «Цветные металлы», 1963, № 1.
72. Классен В. И. и др. Некоторые данные о флотации руды в эжекторной машине. Сб.: «Новые исследования в области обогащения мелких классов углей и руд». Изд-во «Наука», 1956.
73. Классен В. И., Матвеев И. И. Об использовании выделения газов из раствора в цикле измельчения классификации. «Цветные металлы», 1965, № 3.
74. Классен В. И., Мещеряков Н. Ф. О применении флотации в цикле измельчения. «Изв. АН КазССР», серия «Металлургия и обогащение», 1960, № 3.
75. Классен В. И., Мещеряков Н. Ф. Флотация тонких шламов воздухом, выделяющимся из раствора. «Цветные металлы», 1959, № 1.
76. Классен В. И., Мещеряков Н. Ф. Закономерности выделения растворенных газов и использование этого явления при флотации. «Изв. АН СССР», серия «Металлургия и топливо», 1959, № 4.
77. Классен В. И., Мокроусов В. А. Введение в теорию флотации. Госгортехиздат, 1959.
78. Классен В. И., Невская В. А. Флотация углей при большом количестве глинистых шламов. «Кокс и химия», 1958, № 3.
79. Классен В. И., Невская В. А. О действии реагентов пенообразователей-собирателей при флотации угля в присутствии тонких шламов. «Изв. АН СССР», серия «Металлургия и топливо», 1960, № 6.
80. Классен В. И., Плаксин И. Н. Общие итоги работ по флотации

углей и перспективы ее научного и технического развития. «Изв. АН СССР, ОТН», 1955, № 11.

81. Классен В. И., Попова Э. И. К механизму измельчения мелких кварцевых зерен в шаровых мельницах. ДАН СССР, 1952, т. 85, № 1.

82. Классен В. И., Розанова О. А. Влияние тонких шламов и жидкого стекла на флотацию апатита. «Химическая промышленность», 1953, № 8.

83. Классен В. И., Тихонов С. А. О механическом выносе шламовых частиц при флотации. «Цветные металлы», 1964, № 9.

84. Клименко Н. Г. и др. Пути повышения селективности флотации тонковкрапленных колчеданных руд. Бюлл. «Цветная металлургия», 1966, № 20.

85. Коган Ш. М. Влияние дисперсности на адсорбционную способность полупроводников. Сб.: «Проблемы кинетики и катализа», т. X. Изд-во АН СССР, 1960.

86. Колмогоров А. Н. О логарифм-нормальном законе распределения частиц при дроблении. ДАН СССР, 1941, т. 31, № 2.

87. Крохин С. И., Черемухина Р. И. О механизме действия реагентов при флотации. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1959, № 1.

88. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. Гостехиздат, 1954.

89. Курманалиев Т. И. Аккумуляция тяжелых минералов в цикле измельчения. «Народное хозяйство Киргизии», Фрунзе, 1961 № 6.

90. Курочкина А. В. Влияние извести и сернистого натрия на флотируемость молибденита из шламистых и медно-молибденовых руд. Бюлл. «Цветная металлургия», 1966, № 8.

91. Кэй Д., Лэби Т. Справочник физика экспериментатора. Изд-во иностр. лит., 1949.

92. Лавров И. В. Приготовление препаратов водных суспензий тонких абразивных микропорошков для электронно-микроскопического исследования. Сб.: «Абразивы и алмазы», вып. 1 (45). НИИ информации по машиностроению», 1965.

93. Лавров И. В. Закономерность геометрии частиц измельченных материалов. Сб.: «Абразивы и алмазы», вып. 6 (50). НИИ информации по машиностроению, 1965.

94. Лавров И. В., Ермакова Т. Б. Объемные измерения под микроскопом. Сб.: Абразивы и алмазы», вып. 1 (45). НИИ информации по машиностроению, 1965.

95. Левиуш И. Т., Эйгелес М. А. Исследование по флотации берилла. Сб.: «Флотация силикатов и окислов», № 6. Госгеолтехиздат, 1961.

96. Лившиц А. К., Кузькин А. С., О действии углеводородных масел при флотации. «Цветные металлы», 1963, № 5.

97. Лившиц А. К., Кузькин А. С. Действие депрессоров пустой породы при ксантогенатной флотации с углеводородными маслами. «Цветные металлы», 1962, № 2.

98. Лившиц А. К., Шубов Л. Я. Исследование действия углеводородных масел и корбоновых кислот как дополнительных собирателей при флотации цементной меди. «Цветные металлы», 1965, № 6.

99. Лившиц А. К., Шубов Л. Я. О применении аполярных масел при флотации тонких частиц. Сб.: «Физико-химические основы действия аполярных собирателей при флотации руд и углей». Изд-во «Наука», 1965.

100. Ломтева Г. П., Классен В. И. О кинетике вакуумной флотации минералов. Научные труды Гиредмета, т. XVI. Изд-во «Металлургия», 1966.

101. Лопатин А. Г. Способ флотационной перечистки тонкоизмельченных черновых цинковых концентратов с добавкой зернистой фракции. Бюлл. «Цветная металлургия», 1966, № 20.

102. Люйкен, Бирбрауэр. Флотация в теории и на практике. ОНТИ, 1933.

103. Малиновский В. А. Применение сульфида цинка при флотации полиметаллических руд. «Цветные металлы», 1941, № 1.

104. Малиновский В. А., Галигузов Н. С. Применение отходов механической и целлюлозной промышленности в качестве пенообразователей для флотации углей. Сб.: «Обогащение углей», вып. III. Углетехиздат, 1956.

105. Мартьянов Ю. А. и др. Применение флотоклассификации на ...лийской обогатительной фабрике. Сб.: «Добыча и обработка руд цветных м...лов», № 2. Алма-Ата, 1964.

106. Матвеенко Н. В. Расчет флотационных характеристик медных ...нералов. «Цветные металлы», 1965, № 8.

107. Мещеряков Н. Ф. Флотоклассификация как способ обогащ... «Горный журнал», 1962, № 9.

108. Мещеряков Н. Ф. Процесс флотоклассификации. Авторское с...тельство 154190. Бюлл. изобретений, 1963, № 9.

109. Митрофанов С. И. и Митрофанова А. С. Затемнение п... сульфидных минералов при селективной флотации. «Минеральное сырье,» № 9.

110. Митрофанов С. И. Исследование руд на обогатимость. Метал... издат, 1954.

111. Митрофанов С. И. Селективная флотация. Металлургиздат,

112. Митрофанов С. И., Фрумкина Р. А. О зависимости между ...ней плотностью собирателя и скоростью флотации частиц пирита разл... крупности. Сборник научных трудов Гинцветмета, вып. 12. Металлургиздат,

113. Митрофанов С. И., Фрумкина Р. А., Ратникова О. А. ...висимости между средней плотностью собирателя и скоростью флотации ч... галенита различной крупности. Сборник научных трудов Гинцветмета, вы... Металлургиздат, 1961.

114. Мокрушин С. Г., Авилова Т. П. Сульфиды меди, свинца и ц... как твердые эмульгаторы. «Коллоидный журнал», т. XIV, 1952, № 2.

115. Найфонов Т. Б. и др. Флотация перовскита комплексообразу... собирателем. «Цветные металлы», 1966, № 3.

116. Недоговоров Д. И. Флотация шламов. Бюлл. «Цветная мета... гия», 1962, № 2.

117а. Недоговоров Д. И., Балашова Н. Д. Взаимодействие ш... вых и нешламовых частиц при флотации несульфидных минералов.

117б. Недоговоров Д. И., Балашова Н. Д. Активация шламам... неральных граней во флотационной пульпе. Труды института ЦНИГРИ, вы... 1964.

117в. Недоговоров Д. И. Флотация несульфидных минералов ж... кислотными собирателями с применением их в форме мыл и эмульсий. ... института ЦНИГРИ, вып. 60, 1964.

118. Недоговоров Д. И. Изучение флотационных свойств шламов ... ханизма их влияния на флотацию несульфидных минералов. Автореферат ... сертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, 1965.

119. Недоговоров Д. И. Анализ схем раздельной и совместной фло... песков и шламов. «Обогащение руд», 1965, № 1.

120. Недоговоров Д. И., Демшин В. С. Селективная флотация ... ких частиц несульфидных минералов. Труды института ЦНИГРИ, вып. 77,

121а. Недоговоров Д. И. Селективная флотация тонких частиц. ... института ЦНИГРИ, вып. 70, 1967.

121б. Недоговоров Д. И., Солнышкин В. И., Чекунова ... К вопросу о механизме шламовой депрессии. Труды института ЦНИГРИ, 70, 1967.

122а. Недоговоров Д. И. Доводка флотационных оловянных ко... тратов. Бюлл. «Цветная металлургия», 1962, № 4.

122б. Недоговоров Д. И., Воронин А. Н. Повышение эффектив... тонкой классификации в гидроциклонах. Сборник ЦНИГРИ, вып. 6. 1961.

123. Обогащение бедных руд в Западной Европе. Госгортехиздат, 19...

124. Офенгенден М. Е. О влиянии некоторых реагентов регул... на процесс флотации каменноугольной мелочи. Сб.: «Флотация углей». Уг... издат, 1954.

125. Панкратов П. И. Полупромышленные испытания обратной фло... окисленных железных руд шахтной добычи. Сб.: «Флотационное обогащени... сленных бедных железных руд Криворожского бассейна», сер. 3, инф. 2. ... метинформация, 1966.

126. Патент Британский № 17816, 1904 г.
127. Патент США № 3175687, кл. 210—120, 1962.
128. Патент ФРГ кл. 1 с, 4 (B03d) № 1177093, заявлен 21.12.62.
129. Пиз Д. К., Блинкс Л. Р. Кавитация на твердых поверхностях при отсутствии газовых зародышей. Сб.: «Вопросы физики кипения». Изд-во «Мир», 1964.
130. Плаксин И. Н., Околович А. М. О роли извести и тонкодисперсной фракции при флотационном разделении некоторых сульфидных минералов. ДАН СССР, 1950, т. XXI, № 2.
131. Плаксин И. Н., Околович А. М. Ксантогенат в жидкой фазе флотационной пульпы. Сб.: «Контроль распределения ксантогената в процессе флотации». Изд-во «Наука», 1965.
132. Плаксин И. Н., Хажинская Г. Н. Метод радиометрического анализа при исследовании процесса флотации ИГД АН СССР. Научные сообщения, вып. VI. Госгортехиздат, 1960.
133. Плаксин И. Н. и др. Исследование некоторых вопросов взаимодействия сульфидных минералов с флотационными реагентами. Изв. АН СССР, ОТН, 1954, № 8.
134. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. О влиянии крупности частиц галенита на закрепление флотационных реагентов-собирателей. ДАН СССР, 1962, т. 142, № 1.
135. Плаксин И. Н. и др. Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. Изд-во «Наука», 1965.
136. Полькин С. И. Флотация руд редких металлов и олова. Госгортехиздат, 1960.
137. Полькин С. И. О некоторых вопросах развития теории флотации. «Цветные металлы», 1953, № 5.
138. Рабинович М. П. и др. О распределении нагрузки между мельницами при двухстадиальном измельчении руды. «Цветные металлы», 1966, № 3.
139. Реагентные режимы флотации руд цветных металлов на зарубежных фабриках. Цветметинформация, 1966.
140. Ребиндер П. А. Структурообразование и самопроизвольное диспергирование в суспензиях. Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии. Изд-во АН СССР, 1956.
141. Ребиндер П. А., Шрайнер Л. А., Жигач. Понизители твердости в бурении. Изд-во АН СССР, 1944.
142. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Изд-во «Мир», 1965.
143. Россовский С. Н. Методы обогащения выветренных пирохлорцинковых руд. Труды ЦНИГРИ, вып. 60, 1964.
144. Россовский С. Н., Урусова С. М. О возможности выщелачивания ниобия из руд и бедных концентратов. Труды ЦНИГРИ, вып. 60. 1964.
145. Рыбаков В. А., Дроздова О. Н. Влияние способа измельчения абразивных материалов на форму и физико-механические свойства полученных зерен. Сб.: «Абразивы и алмазы», вып. 4, НИИ информации по машиностроению, 1963.
146. Руннолина У. и др. Флотация ильменитовой руды на фабрике Отанмаки. VI Международный Конгресс по обогащению полезных ископаемых, Госгортехиздат, 1962.
147. Сазерленд К. А., Уорк И. В. Принципы флотации. Металлургиздат, 1958.
148. Свидетельство авторское, СССР, 134219. Бюлл. изобретений, 1960, № 24.
149. Скородумов Л. П. Поведение тонких классов окисленных полезных руд в процессе флотации. Сб.: «Флотационное обогащение окисленных бедных железных руд Криворожского бассейна», сер. 3, инф. 2. Черметинформация, 1966.
150. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений, Изд. 3. Изд-во АН СССР, 1955.
151. Соложенкин П. М. и др. О влиянии парамагнитных центров целестина на его флотационные свойства. ДАН СССР, 1966, т. 171, № 3.

152. Сорокин М. М. Пути снижения вредного влияния ионов, содержащихся в промышленных водах, на флотацию оксигидрильными собирателями. Сб.: «Контроль распределения ксантогената в процессе флотации». Изд-во «Наука», 1965.
153. Стоев С., Кузев Л. Флотация звуконесущими пузырьками. «Кокс и химия», 1966, № 7.
154. Стремовский Л. И. О механизме влияния тонких шламов на флотацию. Сб.: «Обогащение руд горнохимического сырья». Госхимиздат, 1950.
155. Табакопуло Н. П., Тарасов Ю. А. Доизвлечение металлов из отвальных хвостов обесшламливанием и флотацией. «Цветные металлы», 1957, № 12.
156. Таггарт А. Ф. Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. II. Металлургиздат, 1933.
157. Таггарт А. Ф. и др. Опыты с флотационными реагентами. Сб.: «Основные положения флотационного процесса», т. 2. Цветметиздат, 1932.
158. Таубман А. Б., Янова Л. П. О некоторых особенностях механизма действия неполярных флотореагентов при флотации каменных углей. «Коллоидный журнал», 1962, т. XXIV, № 1.
159. Троицкий В. В. Сульфидизация шламов — прогрессивный метод повышения извлечения при флотации сульфидных руд. Бюлл. «Цветная металлургия», 1961, № 23 (196).
160. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. Изд-во «Мир», 1966.
161. Фрейндлих Г. Тиксотропия. Гостехиздат, 1939.
162. Фукс Г. И., Цыганкова Е. В. Сб.: «Исследование и применение нефтепродуктов». Гостоптехиздат, 1948.
163. Фукс Г. И. и др. О прилипании микроскопических частиц к твердым поверхностям в жидкости. ДАН СССР, 1949, т. LXV, № 3.
164. Фукс П. И. Механика аэрозолей. Изд-во АН СССР, 1955.
165. Ходаков Г. С. Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел. «Успехи химии», 1963, т. XXXII, вып. 7.
166. Ходаков Г. С. Плуцис Э. Р. О растворимости тонкоизмельченного кварца в воде. ДАН СССР, 1958, т. 123, № 4.
167. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. Исследование тонкого диспергирования кварца и влияние добавок жидкости на этот процесс. ДАН СССР, 1959 т. 127, № 5.
168. Черных С. И., Азатян Р. Г. Опыт освоения двухстадиальной схемы измельчения на Ахтальской обогатительной фабрике. Бюлл. «Цветная металлургия», 1965, № 6.
169. Эйгелес М. А. Влияние размеров частиц на их активирование и пассивирование. ДАН СССР, 1947, т. 57, № 9.
170. Эйгелес М. А. Об одном способе повышения показателей флотационного обогащения. «Цветные металлы», 1960, № 11.
171. Эйгелес М. А., Алпаткина Т. И. Об изменении полного состава водной части рудной пульпы регуляторами флотации. Флотация силикатов и окислов. Труды ВИМСа, вып. 6, новая серия. 1961.
172. Эйгелес М. А., Вартанян К. Г. Авторское свидетельство, СССР, 107956, 5. V. 1953. Бюлл. изобретений, 1957, № 8.
173. Эйгелес М. А. Левиуш И. Т. Скорость флотации и размер частиц. Труды II Научно-технической сессии Механобра. Металлургиздат, 1952.
174. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Академиздат, 1956.
175. Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений, НТИ, НКТП СССР, 1935.
176. Авада Э. Седиментация частиц в суспензии, Якудзайгаку, т. 22, № 4 пер. Гос. публ. научно-техн. библиотека 65/26998, № 1962.
177. Bankoff S. G. Experiments with slimecoatings in Flotation. Trans. AIME, 1943, v. 153, p. 473.
178. Bergman A. Die Flotation von Braueneisenerzschlammen. "Bergbauwissenschaften", 1960, Jg. 7, Nr. 14.
179. Bond F. C. Control of Particle Shape and Size. "Chem. Engng.", 1954, v. 61, N 8.

180. Bradfield R. The concentration of cations in clay soils. "J. Phys. Chem.", 1932, v. 36, p. 340.
181. "Bulletin of the Institution of Mining and Metallurgy", 1950, N 521, April.
182. Buzagh A. Über die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen an Wänden von gleicher Beschaffenheit. "Kolloid — Z.", 1930, Bd. 51, S. 105.
183. Clement N., Auge P. Untersuchungen über die Flotierbarkeit von feinkörnigem Hämatit. "Z. Erzbergbau und MetallhÖttenwesen", 1966, Jg. 19, Nr. 10.
184. Clelland D. W., Cumming W. M., Ritchie P. D. Physico-chemical studies an dusts Surfaces. "J. Appl. Chem.", 1952, v. 2, part. I, p. 31.
185. Clelland D. W., Ritchie P. D. То же, часть вторая. "J. , Appl. Chem.", 1952, v. 2, p. 42.
186. Clement M., Schmitt E. Über das Verhalten sehr fein körniger komplexer Erze sulfidischer zusammengesetzung bei der Flotation. "Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen", 1966, Jg. 19, Nr. 12.
187. Dědek F. Pouzili některych novÝch metod pri vyzkum flotace uhli. "Paliva", 1962, N 8.
188. Del Giudice G. R. M. "Trans. AIME, 1934, v. 112, p. 398.
189. Dorenfeld A. C. "Engng. and Mining J. ", 1953, v. 154, N 5.
190. Fahrenwald A. W. Emulsion Flotation. "Mining Congr. J.", 1967, VIII, v. 43, N 8.
191. Falconer S. A. Treatment of Mineral Surfaces for Froth Flotation. "Mining Engng.", 1949, VII, v. 1, N 7.
192. Fayed Z. A. Olflotation feinstkorniger Mineralien. "Aufbereitungs Technik", 1965, Bd. 7, S. 374.
193. Fleming M. G. Selectivity factors in flotation. "Chemistry and Industry", 1959, v. 3, October, 40.
194. Flotation Collectors for Sulphide Lead Slime. "Mining J.", 1962, v. 259, N 6643.
195. Frommer D. UDSM tests on selective iron ore flotation point way to greater recoveries. "Mining Engng.", 1964, v. 16, N 4.
196. Fuerstenau D. W., Gaudin A. M., Miaw H. L. "Trans. AIME", 1958, v. 211, p. 792.
197. Gaudin A. M., Groh S. O., Handerson H. B., "AIME Techn. Publ.", 1931, N 414.
198. Gaudin A. M., Malozemoff P. Hypothesis for the Nonflotation of Sulfide Minerals of Nearcolloids Size., "Trans. AIME", 1934, v. 112, p. 303.
199. Gaudin A. M., Schuhmann R., Schlechten A. W. "J. Phys. Chem", 1942, N 8.
200. Gregg S. J. "Trans. Brit. Ceram. Soc.", 1957, v. 54, N 5, p. 252.
201. Greene E. W., Duke J. B., Hinter J. L. Австралийский патент, Кл. 125/Bo 3d/250438, от 24.01.61.
202. Greene E. W., Duke J. B. Selective froth flotation of ultrafine mineral ore slimes. "Mining Engng.", 1962, v. 14, N 10.
203. Grounds A. Fine particle treatment by ultraflotation. "Mine and Quarry Engng.", 1964, v. 3, p. 128.
204. Grützner W. Entersuchungen über die Beeinflussung von Sammlern vor dem Flotationsprozeß durch elektrische Feld. "Bergbauwissenschaften", 1963, Jg. 10, Nr. 7.
205. Hauser E. Über die Thixotropie von Dispersionen geringer Konzentration. "Kolloid — Z.", 1929, Bd. 48., S., 57.
206. Howat D. D. Flotation concentration of Oxidised Minerals and Salts. "Mine and Quarry Engng.", 1944, March, April, August.
207. Joung P. Die Anwendung von Mischungen oberflächenaktiver Stoffe zur Flotation oxidischer Eisenerze. "Bergbauwissenschaften", 1960, Jg. 7, Nr. 14.
208. Jowett A., El Sinbowy H., Smith H. G. Slime coating of coal in Flotation Pulps. "J. of Fuel and Combustion Sci.", 1956, v. 35, N 3.
209. Kelsall D. E., Mc Adam J. Ciclosizee. "Quarry Mine and Pit", 1945, v. 4, N 1.

210. Kihlstedt P. G. Flotation of Hematite-ores with Tall-Oil-Emulsions. Доклад на Международном Конгрессе по обогащению. Стокгольм, 1957.
211. Klössel E. Die Kupfer-Blei-Trennung in der Reicherzaufbereitung Rammelsbarg. "Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen", 1965, Bd. 18, N 1, S. 25.
212. Koopmans K., Rieck G. D. "Brit. J. Appl. Phys.", 1965, v. 16, N 12.
213. Kronn M., "Austral Inst. of Mining and Metallurg.", 1939.
214. Makower B., Shaw T. M., Alexander L. T. The specific surface and density of some soils and their colloids. "Soil Sci. Soc. America Proc.", 1937, v. 2, p. 101.
215. Bils R. A. "Mining Engng.", 1955 v. 7 N 9.
216. "Mining Engng.", 1959, v. 5, pp. 527—530.
217. "Mine and Quarry Engng.", 1952, October, p. 313.
218. Norman V. E., Giseke N. Beneficiation of Spodumene Rock by flotation. "AIME Techn. Publ.", 1940, N 1161.
219. Norman J. E., Ralston O. C. Conditioning Surfaces for Froth Flotation. "Trans. AIME, 1939, v. 134, p. 424.
220. Panu H., Pandelescu C. Untersuchungen über die Flotation sehr fein vermahlener Erze. "Studii si cercetări de metalurgie Acad. RPR", 1962, v. VII, Nr. 2.
221. Panu H., Pandelescu C., Protopopescu A. "Studii si cercetări de metalurgie Acad. RPR", 1963, v. VIII, N 3 (резюме).
222. Panu H., Pandelescu C., Protopopescu A. Inîluence de l'aération sur la flotation des minerais. "Rev. Sci. techn. (Romîn.), serie de Metallurgic", 1964, t. 9, N 1.
223. Panu H., Pandelescu C., Protopopescu A. Contributions à l'étude de la flottation des minerais très fins, a air digagi de la Solution. "Rev. Sci. techn. (Romin.), serie de Métallurgie", 1964, t. 9, N 2.
224. Pucheger F. "Naturwissenschaften", 1952. Bd. 39, S. 428.
225. Riley H. L., Gandrud B. W. "US Bur. Mines Rept. Invest.", 1954, N 5071.
226. Schranz H. Die Flotation feinstkörniger Mineralien. "Tidsskr. kjemi, bergvesen of metallurgi", 1961, v. 21, N 3.
227. Schranz H. Verfahren zur Flotation feinstkörniger Mineralien, DBP 1 155 072, kl. 1 c, 8/01.
228. Schubert H., Schmidt J. Die Verwendung unpolarer Öle bei der Flotation von Kupferschieferzen. "Bergakademie", 1963, Jg. 15, N 12.
229. Schubert H., Schmidt J., Schubert K. Nove směry v konstrukci flotačnich strojn a zvyšováni efektivnosti flotačniho procesu. "Rudy", 1966, Jg. 14, N 11.
230. Schulman I. "Chem. Engng.", 1962, v. 69, N 18.
231. Slime-Coating in Galena Flotation. "Canad. Mining and Metallurg. Bull.", 1960, v. 53, N 583—584.
232. Slimes. "Engng. and Mining J.", 1966, v. 167, N 6, pp. 511, 514.
233. Sun S. C. "Trans. AIME" 1943, v. 153, p. 479.
234. Spedden K., Hannan W. "Mining Technology", 1948, v. 12, N 2.
235. Сигэру Мукаи."Trans. Mining and Metallurg. Alumini Assoc.", 1965, v. 15, N 8.
236. Суито Э., Кейсоку то Сейге, 1963, т. 2, № 11.
237. Тадаси О., Сабуро Я. "J. Mining and Metallurg Inst. Japan", 1961, v. 77, N 872.
238. Töpfer E. Untersuchungen über den Einfluß der Korngröße auf das Schwimmverhalten von Grobkorn und Feinstkorn. "Freiberger Forschungsh", A, 1964, Nr. 328.
239. US Patent N 2665004, 1954.
240. Weyl W. A., Marboe E. C. Some Mecanical Properties of Glases and Crystals as Affected by Changes in Chemical Binding Forces, 1959.
241. Wollers K. Die Flotation feinstkörniger Mineralien. "Die Bergbauwissenschaften", 1958, Bd. 5, H. 12.
242. Wright A. E. Three-dimensional shape analysis of fine — grained sediments. "J. Sediment. Petrol.", 1957, v. 27, N 3.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава I. Характеристика тонких шламов	5
1. Источники возникновения тонкодисперсных частиц	5
2. Особенности физических и физико-химических свойств тонких частиц минералов	7
3. Методы количественного определения основных физических характеристик тонких шламов	17
Глава II. Влияние тонких шламов на флотацию	29
Глава III. Шламовые покрытия на частицах минералов	31
1. Механизм образования шламовых покрытий	31
2. Методы оценки шламовых покрытий	42
3. Влияние шламовых покрытий на флотацию	43
Глава IV. Взаимодействие тонких шламов с реагентами и водой	49
1. Поглощение шламами флотационных реагентов	49
2. Влияние шламов на ионный состав пульпы	54
Глава V. Особенности минерализации пузырьков тонкими частицами	58
1. Влияние размера частиц на соприкосновение с пузырьками воздуха и условия их закрепления	58
2. Возникновение на частицах пузырьков при выделении газов из раствора	62
3. Аэрофлокулярная флотация и шламы	68
Глава VI. Снижение отрицательного влияния тонких шламов на флотацию	69
1. Условия селективного взаимодействия частиц разного размера с реагентами	69
2. Дробная подача собирателя	76
3. Подбор реагентов и способы их подготовки	78
4. Применение раздельного контактирования песков и шламов с реагентами с последующей их совместной и раздельной флотацией	82
5. Оптимальные физические условия флотации	89
Глава VII. Приемы улучшения флотации тонких шламов	98
1. Флотация с минералами-носителями	98
2. Применение эмульсий аполярных реагентов	109
3. Флотация газами, выделяющимися из раствора	118
4. Решение некоторых технологических задач флотации шламсодержащих руд	136
Литература	151