



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

РЕДАКЦИОННЫЙ

С О В Е Т

Председатель

Л.А. ПУЧКОВ

Зам. председателя

Л.Х. ГИТИС

Члены редсовета

И.В. ДЕМЕНТЬЕВ

А.П. ДМИТРИЕВ

Б.А. КАРТОЗИЯ

М.В. КУРЛЕНЯ

В.И. ОСИПОВ

Э.М. СОКОЛОВ

К.Н. ТРУБЕЦКОЙ

В.В. ХРОНИН

В.А. ЧАНТУРИЯ

Е.И. ШЕМЯКИН

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

***ректор МГГУ,
чл.-корр. РАН***

***директор
Издательства МГГУ***

академик РАЕН

академик РАЕН

академик РАЕН

академик РАН

академик РАН

академик МАН ВШ

академик РАН

профессор

академик РАН

академик РАН

А.А. Абрамов

**ВЫСШЕЕ
ГОРНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ**

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Книга 1

**Рудоподготовка
и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo,
Cu-Mo, Cu-Zn руды**

Допущено Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области горного дела в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки дипломированных специалистов «Горное дело»



**Москва
Издательство Московского
государственного горного университета
2005**

ТОМ III

УДК 622.132.345:625
ББК 33.4
А 16

Федеральная целевая программа «Культура России (2001—2005 годы)»
подпрограмма «Поддержка полиграфии
и книгоиздания России (2002—2005 годы)»

Экспертиза проведена Учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации по образованию в области горного дела
(письмо № 51-78/6 от 17.04.03)

Книга соответствует «Гигиеническим требованиям к изданиям книжным
для взрослых. СанПиН 1.2.1253—03», утвержденным
Главным государственным санитарным врачом России 30 марта 2003 г.

Рецензенты:

- проф., д-р техн. наук *В.А. Бочаров* (Московский государственный институт стали и сплавов (Технический университет));
- проф., д-р техн. наук *И.И. Максимов* (Институт «Механобр»)

Абрамов А.А.

А 16 Технология переработки и обогащения руд цветных металлов:
Учебное пособие для вузов. В 2 кн. — М.: Издательство Московского
государственного горного университета, 2005. — Кн. 1. Рудоподготов-
ка и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo, Cu-Mo, Cu-Zn руды. — 575 с.: ил.
ISBN 5-7418-0346-6 (в пер.)

Рассмотрены технологические свойства руд цветных металлов, современ-
ные методы совершенствования технологии и требования к их переработке,
технологии подготовки руд к обогащению и кондиционирования оборотных
вод, комплексной переработки и обогащения руд. Приведены результаты ис-
следований технологии обогащения различных типов руд, даны анализ и тео-
ретическое обоснование наиболее эффективных технологических режимов и
схем обогащения, рассмотрены пути дальнейшего совершенствования и опти-
мизации технологических процессов средствами автоматизации, а также усло-
вия повышения комплексности использования труднообогатимых руд. описа-
ны новые режимы флотации окисленных и смешанных медных руд с сульфиди-
затором и восстановителем, методы повышения качества коллективных и
селективных концентратов. Уделено внимание вопросам технологического
картирования, усреднения и предконцентрации руд, отмечены современные
тенденции в построении технологических схем рудоподготовки с учетом осо-
бенностей вещественного состава руд, достижений в области обогатительного
машиностроения, влияния крупности измельченного материала на эффектив-
ность его обогащения

А.А. Абрамов — д-р техн. наук, профессор кафедры «Обогащение по-
лезных ископаемых» Московского государственного горного университета.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение по-
лезных ископаемых» направления подготовки дипломированных специали-
стов «Горное дело». Может быть полезно инженерно-техническим работни-
кам горно-обогатительных комбинатов, проектных и научно-исследователь-
ских институтов.

УДК 622.132.345:625
ББК 33.4

ISBN 5-7418-0346-8
ISBN 5-7418-0346-6

© А.А. Абрамов, 2005
© Издательство МГГУ, 2005
© Издательство «Горная книга», 2005
© Дизайн книги. Издательство МГГУ, 2005

Предлагаемая книга является результатом анализа современной технологии переработки и обогащения основных типов сульфидных, окисленных и сульфидно-окисленных руд цветных металлов на фабриках бывшего СССР и зарубежных стран с учетом современных достижений науки и техники, опыта работы лучших предприятий по комплексной переработке и обогащению руд цветных металлов, современных тенденций совершенствования и оптимизации существующих технологий.

Книга включает 13 глав, в которых рассмотрены характерные технологические особенности руд цветных металлов, современные методы совершенствования технологии и требования к их переработке (гл. 1), технология подготовки руд к обогащению и кондиционирования оборотных вод (гл. 2), технология комплексной переработки и обогащения сульфидных медных, медно-пиритных и медно-магнетитовых руд (гл. 3), окисленных медных (гл. 4), молибденовых и медно-молибденовых (гл. 5), медно-цинковых (гл. 6), свинцовых и медно-свинцовых (гл. 7), цинковых и свинцово-цинковых (гл. 8), полиметаллических (гл. 9), медно-никелевых (гл. 10), кобальтсодержащих (гл. 11), висмутсодержащих (гл. 12), сурьмяных, ртутных и мышьяковых руд (гл. 13).

По каждому типу руд приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований технологии обогащения различных их разновидностей, даны анализ и теоретическое обоснование наиболее эффективных технологических режимов и схем обогащения, рассмотрены пути дальнейшего совершенствования и оптимизации технологических процессов средствами автоматизации, а также условия повышения комплексности использования труднообогатимых руд.

Впервые сделана попытка перейти от описания используемых на фабриках технологических схем к анализу и теоретическому обоснованию наиболее эффективных технологиче-

ских режимов обогащения, применяемых на современных обогатительных фабриках, с учетом особенностей вещественного состава перерабатываемых руд.

При анализе флотационных режимов использованы результаты исследований закономерностей изменения флотационных свойств разделяемых минералов в присутствии различных реагентов, а при их обосновании — разработанные к настоящему времени теоретически и экспериментально подтвержденные физико-химические модели оптимальных условий селективной флотации минералов. Такой подход позволил, кроме того, выявить некоторые новые пути совершенствования технологических режимов и рекомендовать для их оптимизации системы автоматического контроля и регулирования, основанные на применении детерминированных зависимостей между концентрациями реагентов в пульпе в оптимальных условиях коллективной и селективной флотации руд.

Рассмотрены новые режимы флотации окисленных и смешанных медных руд с сульфидизатором и восстановителем, окисленных свинцовых минералов с сульф- и оксигидрильными собирателями, прямой и обратной катионной флотации окисленных цинковых минералов, селективной и коллективной флотации и методы повышения качества коллективных и селективных концентратов. На основе закономерностей изменения флотационных свойств разделяемых минералов в присутствии различных реагентов показаны наиболее перспективные пути совершенствования существующих технологических режимов обогащения и переработки окисленных, смешанных и труднообогатимых сульфидных руд, в том числе с применением комбинированных схем. Приведены новые комбинированные схемы, включающие обжиг, выщелачивание, экстракцию или сорбцию, позволяющие повысить комплексность использования сырья, улучшить технологические показатели и экономику его переработки и обогащения.

Учитывая важное технологическое и технико-экономическое значение рудоподготовки при обогащении, в книге достаточно подробно рассмотрены вопросы технологического картирования, усреднения и предконцентрации руд, дана сравнительная характеристика процессов дробления и измельчения,

отмечены современные тенденции в построении технологических схем рудоподготовки с учетом особенностей вещественного состава руд, достижений в области обогащательного машиностроения, влияния крупности измельченного материала на эффективность его обогащения. Рассмотрение геохимических особенностей образования руд цветных металлов позволило, в свою очередь, сформулировать оптимальные условия подготовки руды и пульпы перед обогащением.

Впервые рассмотрено применение физико-химических моделей в качестве задания функциональным блокам систем автоматизации при оптимизации технологических процессов коллективной и селективной флотации для осуществления автоматического контроля и регулирования технологических процессов, обеспечения получения высокого качества продукции, снижения потерь цветных компонентов с отходами производства и повышения комплексности использования сырья в условиях полного водооборота и с учетом охраны окружающей среды.

Приведенные в книге системы автоматизации могут быть использованы также для кондиционирования оборотных вод на обогащательных фабриках с учетом физико-химического состояния применяемых процессов флотации.

Поскольку руды цветных металлов являются комплексным сырьем и источником получения не только цветных, но и редких, благородных, редкоземельных металлов, серы, бари-та, флюорита, кварца, полевых шпатов и других элементов и минералов, крайне необходимых различным отраслям народного хозяйства, особое внимание при написании книги уделено рассмотрению возможностей повышения степени комплексности использования руд цветных металлов, а именно: повышению экономической эффективности вовлечения сырья в эксплуатацию и увеличению его запасов за счет переработки забалансовых, бедных, но многокомпонентных руд; увеличению доли дополнительной прибыли, получаемой за счетпутного извлечения ценных спутников и минеральных компонентов; обеспечению потребности в минеральном сырье в других отраслях промышленности.

Достаточно подробно также рассмотрены методики фазового анализа соединений цветных металлов и исследования характера их связи между собой и с минералами породы, позволяющие определить максимально возможные показатели обогащения.

Автор выражает искреннюю благодарность совету директоров ОАО «Казцинк» Республики Казахстан за консультации по вопросам практики обогащения полиметаллических руд и оказание спонсорской помощи при подготовке к изданию данной книги.

РУДЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ

1.1

**Типы руд и месторождений
цветных металлов**

1.2

**Особенности руд цветных
металлов**

1.3

**Технологические процессы добычи,
переработки и обогащения руд
цветных металлов**

1.4

**Влияние вещественного состава руд
на показатели обогащения**

1.5

**Комплексность использования сырья
в процессах добычи и обогащения руд**

1.6

**Комплексность использования сырья
при металлургическом переделе**

1.7

Охрана окружающей среды

1.1. ТИПЫ РУД И МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

К важнейшим промышленным типам медных руд относят медистые песчаники, медно-порфировые и медно-колчеданные руды.

Большая часть мировых запасов *меди* сосредоточена в *медно-порфировых месторождениях*, руды которых отличаются низким содержанием полезных компонентов (меди и молибдена), но имеют большую промышленную ценность в связи со значительными масштабами минерализации, крупными размерами рудных тел и возможностью разработки их открытым способом. Эти руды обеспечивают основную часть мировой выплавки меди и значительную долю производства молибденовых концентратов. Помимо меди и молибдена они являются также важным источником получения золота, серебра, селена, теллура и рения.

Медно-порфировые месторождения сконцентрированы в основном в Западно-Американском медно-порфировом поясе Кордильер и Анд. Наиболее крупные месторождения медно-порфировых руд сосредоточены в Чили (Чуквикамата, Эль Тениенте) и южной части Перу. Медно-порфировые месторождения известны также в других странах Латинской и Центральной Америки, США и Канаде, Казахстане (Коунрадское, Бошекульское и др.), Узбекистане (Алмалыкская группа), Армении (Каджаранское, Агаракское, Джиндара), Филиппинах и Малайзии, Индонезии, Папуа — Новой Гвинее, Ираке, Болгарии, Югославии, Испании и других странах.

Большое промышленное значение имеют *медистые песчаники и сланцы*. Месторождения медистых песчаников представлены Джезказганским месторождением в Казахстане, Удоканским месторождением в России. Крупнейшим в мире районом развития песчаников является меденосный пояс в Африке, протянувшийся вдоль границ Заира и Замбии. Стратиформные месторождения меди известны также в Польше, Германии, США и КНР.

Важный промышленный тип — *медно-колчеданные месторождения*. Главные их компоненты — медь, цинк и сера. Обычно колчеданные месторождения характеризуются менее крупными масштабами минерализации меди, но их доля в разведанных запасах и добыче меди, особенно в России (на Урале) и Канаде, значительна. Разработка медно-колчеданных месторождений рентабельна, так как попутно с медью из руд извлекают цинк, золото, серебро, серу, железо и многие другие компоненты, стоимость которых в несколько раз превышает стоимость меди. В Канаде из медно-колчеданных месторождений получают 1/3 всех цветных металлов.

Уникальное скопление медно-колчеданных руд известно под названием Иберийского пиритового пояса. Здесь известны около 300 колчеданных месторождений. Среди них — крупнейшие колчеданные месторождения Рио-Тинто, Тарсис и Ла Царца в Испании, Санто-Доминго, Алжуштрел и Луцелло в Португалии, Бор в Югославии. Медно-колчеданные месторождения развиты также в США, на Кубе и Кипре.

Месторождения *свинца и цинка* характеризуются тем, что в состав их руд могут входить также медь, олово, сурьма, висмут, кадмий, селен, теллур, таллий, индий, золото, серебро. В связи с этим руды свинца и цинка называют полиметаллическими. Различают скарновые, метасоматические, жильные, колчеданные, стратиформные и метаморфизованные полиметаллические месторождения.

Существенные запасы разных по составу полиметаллических руд сосредоточены в Казахстане. Уникальными по запасам и качеству руд метаморфизованными свинцово-цинковыми месторождениями являются месторождения Брокен-Хилл в Австралии, Сулливан и Пайн-Пойнт в Канаде. В Японии основные запасы меди сосредоточены в колчеданных полиметаллических рудах типа «куроко». Различные по запасам месторождения свинца и цинка известны также в США (Ред Дог), Мексике, Перу, Испании и Польше.

Основу *никелевой промышленности* составляют *сульфидные медно-никелевые руды*, приуроченные к ультраосновным и основным породам, и *силикатные руды*, связанные с латеритной корой выветривания ультраосновных пород. Ценность сульфидных медно-никелевых и силикатных никелевых руд велика в

связи с попутным извлечением из этих руд кобальта, платины и других металлов. Основная часть разведанных запасов сульфидных медно-никелевых руд находится в России (на Кольском полуострове, в Восточной Сибири) и в Канаде, где расположено одно из крупнейших месторождений — Садбери. Небольшие сульфидные медно-никелевые месторождения известны в ЮАР и Австралии. В странах, расположенных в тропических и субтропических зонах, более 95 % запасов никеля заключено в силикатных рудах коры выветривания (Новая Каледония, Индонезия, Бразилия, Колумбия, Доминиканская Республика и др.). Месторождения силикатных никелевых руд известны также в Украине, России и Казахстане.

1.2. ОСОБЕННОСТИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Руды цветных металлов обладают рядом характерных особенностей, которые определяют не только выбор технологии их переработки и обогащения, но и технологию разработки месторождений. К основным из них относятся следующие.

Комплексность сырья. В рудах цветных металлов, наряду с основными металлами (медью, свинцом, цинком, никелем, кобальтом, молибденом, вольфрамом, висмутом) присутствуют золото, серебро, кадмий, индий, селен, теллур, рений, таллий, галлий, редкие земли, сера, барит, флюорит, кварц и другие элементы и минералы. Основная масса (80—85 %) цветных металлов в рудах представлена сульфидными минералами. Благородные металлы и примеси присутствуют в рудах главным образом в виде изоморфных смесей и тонкодисперсных включений в минералы основных и сопутствующих полезных компонентов, таких, как, например, молибденит, барит, пирит и др. Несульфидные минералы представлены оксидами, силикатами, карбонатами, фосфатами и другими породными минералами в различном их соотношении. Существующий уровень технологии переработки и обогащения руд цветных металлов позволяет осуществить практически безотходное производство, однако возможность организации его на практике зависит также от экономических, географических, политических и других факторов, действующих в регионе.

Низкое содержание цветных металлов в рудах. Среднее содержание меди в медно-порфировых рудах за рубежом в настоящее время составляет около 0,9 %, в медистых песчаниках — 3,5 %, в медно-колчеданных рудах — 1,4 %. В этих же пределах изменяются средние содержания свинца, никеля и цинка. Содержания сопутствующих металлов при этом оцениваются обычно сотыми и тысячными долями процента.

По содержанию металлов руды условно делят на богатые, бедные и забалансовые (непромышленные), границы между которыми определяются состоянием техники и технологии обогащения, экономическими интересами и потребностями государства в производстве металлов. Производство и потребление основных цветных металлов (меди, свинца, цинка, никеля) сопровождаются непрерывным снижением их содержания в перерабатываемых рудах. Например, среднее содержание меди в медных рудах США за последние 90 лет снизилось в 10 раз и предполагалось, что к 2000 г. упадет до 0,25 %. Изменение оптимальной области экономически оправданного содержания меди в рудах показано на рис. 1.1.

Тонкая дисперсная связь ценных компонентов с вмещающими горными породами и между собой. По крупности вкрапленности различают руды: крупновкрапленные (размер включений извлекаемых минералов более 0,4 мм); средней вкрапленности (0,15—0,4 мм) и тонковкрапленные (меньше 0,15 мм). По характеру вкрапленности различают равномерно-вкрапленные, неравномерно-вкрапленные руды и руды с агрегатной вкрап-

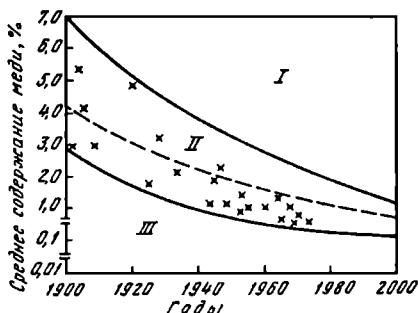


Рис. 1.1. Изменение границ неперспективной (I) и экономически неэффективной (II) областей содержания меди в рудах США, а также среднего ее содержания в экономически оптимальной (III) области за период 1900—2000 гг.

ленностью минералов. Различный характер минерализации перерабатываемых руд требует разработки более совершенной технологии рудоподготовки, применения более сложных, стадийных схем обогащения.

Сложность и изменчивость вещественного состава руд. Руды цветных металлов весьма разнообразны и изменчивы по химическому и минеральному составу, характеру вкрапленности и текстурно-структурным особенностям, степени окисленности, крепости, дробимости, измельчаемости, обогатимости.

В зависимости от соотношения сульфидных и окисленных минеральных форм основных металлов руды подразделяют на сульфидные, смешанные и окисленные. Если основные металлы в медных и медно-молибденовых рудах более чем на 90 %, а в полиметаллических — более чем на 80 % представлены сульфидными минералами, то руды считают сульфидными; если содержание сульфидных фракций основных металлов меньше 50 % — окисленными. При промежуточных содержаниях сульфидных форм основных металлов руды считаются смешанными. С увеличением степени окисления руд ухудшается их обогатимость. Причины: возрастающая сложность минерального состава руд; окисление поверхности, активация и взаимоактивация имеющихся сульфидов; многообразие и худшая флотуруемость (по сравнению с сульфидами) окисленных минералов; тесная связь окисленных минералов цветных металлов с минералами породы и между собой; резкое возрастание в рудах содержания охристо-глинистых шламов, растворимых солей и непостоянства вещественного состава руд.

Основная масса (80—85 %) цветных металлов сосредоточена в сульфидных оруденениях и сульфидные руды являются основным источником их получения. В зависимости от содержания сульфидов в руде различают вкрапленные (менее 25 % сульфидов) и сплошные (массивные) (более 50 % сульфидов) руды. Сульфидные медные руды при этом подразделяют на первичные и вторичные (в зависимости от соотношения первичных и вторичных сульфидов меди в них).

Различные сочетания свойств руд создают большое многообразие их типов и разновидностей, отличающихся между собой важными технологическими свойствами по отношению к процессам дробления, измельчения, обогащения и др. Поэтому технологические типы и сорта руд на каждой обогатительной

фабрике определяют по результатам специально проведенных технологических испытаний.

Сложные горно-технологические условия залегания в недрах рудных месторождений. Месторождения руд цветных металлов отличаются обычно сравнительно небольшими запасами, особой сложностью морфологии и разобщенностью рудных тел, весьма крепкими рудами и вмещающими породами, предопределяющими большую трудоемкость при их разработке. Разнообразие наблюдаемых при этом структур и текстур сопровождается резкими изменениями физико-механических свойств руды. Руды считают мягкими, если коэффициент их крепости по шкале М.М. Протодяконова не превышает 10, средними — 10—14, твердыми — 14—18, весьма твердыми — более 18. При этом средневзвешенный показатель абразивности составляет, мг: для мягких руд — до 10; для средних — 10—30; для твердых — 30—45 и для весьма твердых — более 45.

Разработка месторождений осложняется необходимостью выдачи руд по технологическим сортам. Промышленные типы руд выделяют по содержанию в них основных и сопутствующих компонентов, а также по форме рудных тел и генезису. Дальнейшее дифференцирование руд до технологических сортов, как объектов обогащения, осуществляют путем выделения подтипов и разновидностей их по степени окисленности, крупности и характеру вкрапленности рудных минералов, крепости, текстурно-структурным особенностям и другим признакам на основании результатов технологического картирования месторождения. Число технологических сортов определяет выбор способа вскрытия месторождения и системы его разработки.

Основная тенденция, характеризующая положение с сырьевой базой цветной металлургии, — обеднение руд, уменьшение крупности и усложнение характера вкрапленности ценных компонентов, увеличение степени окисления и ухудшение обогатимости руд. В эксплуатацию вовлекаются все более бедные руды, и особенно это характерно для медных руд. Например, на фабрике «Бренда» (Канада) перерабатывают руды с содержанием меди 0,2 %, «Гибралтар» (Канада) — 0,37 %, «Сиеррита» (США) — 0,32 %. В Финляндии и на Филиппинах вовлекаются в переработку бедные никелевые руды с содержанием никеля в них 0,2—0,3 %. Среди колчеданных медно-цинковых руд России и Казахстана доля труднообогатимых руд уже сейчас достигает 70—75 %.

Качественному ухудшению сырьевой базы и значительно-му увеличению требуемых капиталовложений при неминуемом росте стоимости извлекаемых из руд металлов пытаются про-тивопоставить:

- максимально возможное увеличение объема добычи и переработки руды на каждом вновь вводимом или расши-ряемом (за счет новых участков) месторождении, чтобы снизить удельные капитальные затраты и эксплуатацион-ные расходы на каждую тонну перерабатываемой руды. Для этого ведется интенсивная разработка все более круп-ного и высокопроизводительного горно-транспортного и обогащительного оборудования (экскаваторов, автосамосвалов, дробилок, мельниц, флотационных машин и др.). Производственная мощность некоторых медных горно-обогащительных предприятий составляет около 100 тыс. т/сут («Сиеррита», «Бугенвиль» и др.); проектируют и строят еще более мощные предприятия (до 150—170 тыс. т/сут) на базе месторождений Серро-Колорадо и Тенке-Фунгуруме;
- новые технологические решения по рудоподготовке и обогащению руд, более экономичные проектные и обще-инженерные решения как в комплексе рудник — фабрика, так и в комплексе рудник — фабрика — металлургический завод, чтобы снизить удельные затраты на добычу и пере-работку руды, повысить комплексность ее использования и тем самым прибыль предприятия;
- максимальное сокращение сроков разведки месторожде-ний, проектирования, строительства и пуска горно-обога-щительных предприятий с целью сокращения материальных затрат и быстрой окупаемости капиталовложений.

1.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДОБЫЧИ, ПЕРЕРАБОТКИ И ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

1.3.1. Добыча руд

Рудные месторождения, размещенные относительно близко к земной поверхности, разрабатывают открытым способом; месторождения, размещенные на значительной глубине, —

подземным способом. В настоящее время глубина открытых разработок (карьеров) составляет 150—300 м, на отдельных месторождениях она достигает 600 м и более. Подземные горные работы ведут в среднем на глубине 500 м, на отдельных рудниках — на глубине 800—1000 м. С переходом на более глубокие горизонты горно-технические условия производства горных работ резко усложняются, производительность оборудования снижается, себестоимость добытой руды повышается.

Преимущественное развитие получил открытый способ добычи рудного сырья, которому свойственны более низкие потери и разубоживание добываемых руд, чем при подземном способе, более низкая себестоимость, более высокая производительность и благоприятные условия труда. При прочих равных условиях в первую очередь в эксплуатацию вводятся месторождения, позволяющие вести разработку их открытым способом.

Несмотря на преимущественное развитие открытого способа разработки, абсолютный объем добычи на подземных рудниках также непрерывно возрастает в связи с необходимостью вовлечения в эксплуатацию месторождений, залегающих на больших глубинах. При этом все большее развитие получают три основные технологические системы разработки: с использованием самоходного оборудования; с поточным ведением работ (основаны на применении комплексов вибрационных механизмов непрерывного действия); с твердеющей закладкой выработанного пространства.

Технология с самоходным оборудованием широко применяется при различных вариантах камерно-столбовой системы для отработки мощных и средней мощности рудных тел. Создана технология горных работ, позволяющая осуществлять поточную выдачу руд из блоков с помощью комплексов вибрационного оборудования при системах принудительного этажного и подэтажного обрушения и обеспечивающая наилучшие показатели по выпуску руды из блока. Системы с твердеющей и гидравлической закладкой обеспечивают сплошную выемку запасов мощных залежей с минимальными потерями. Внедрение таких систем снижает потери и разубоживание в 3—4 раза, что компенсирует затраты на ведение закладочных работ.

С целью более полного использования запасов недр в России, Казахстане, США, Канаде, Австралии, ЮАР применяют высокоэффективный метод выемки руды горизонтальными слоя-

ми. При закладке выработанного пространства (на подземных рудниках) твердеющими смесями используют футерованные резиной или базальтом трубопроводы, срок службы которых в 50—100 раз больше, чем обычных стальных.

Важнейшее направление повышения производительности труда в условиях глубоких карьеров — переход на циклично-поточную технологию ведения горных работ, в том числе и при селективной выемке руды на добычных уступах. Интенсификация процессов добычи руды посредством применения гранулированных взрывчатых веществ в сочетании с комплексной механизацией заряжения шпуров и скважин осуществляется с учетом необходимости максимального разупрочнения горной массы при взрыве. Лучшие результаты достигаются при учете стратиграфических особенностей залегания рудных тел, оптимальном содержании газообразующих компонентов во взрывчатом веществе, соответствующем расположении взрывных скважин и расходе взрывчатого вещества. Рудник или карьер входит составной частью в единую систему управления качеством руд комплекса горный цех — обогатительная фабрика.

1.3.2. Дробление и измельчение руд

Необходимая крупность продуктов и требования к процессам дробления и измельчения. Эффективность процесса обогащения зависит от того, насколько полно при рудоподготовке удалось обеспечить отделение (раскрытие) извлекаемых минералов и преимущественное распределение их зерен по тем классам крупности, извлечение из которых гравитационными, флотационными и другими методами происходит наиболее полно.

Применительно к основному методу обогащения руд цветных металлов — флотации — конечная крупность измельчения руды или продуктов обогащения должна удовлетворять двум основным требованиям. Во-первых, необходимо, чтобы размеры зерен флотируемого минерала не превышали верхнего предела и были не меньше нижнего предела крупности, иначе невозможно эффективное их закрепление на пузырьках воздуха при флотации. Во-вторых, основная масса флотируемых минералов должна находиться в свободном виде, т. е. освобождена

из сростков с пустой породой (перед коллективной флотацией) и из сростков друг с другом (перед селективной флотацией).

В большинстве случаев не удается достигнуть полного раскрытия всех сростков, представленных обычно сростками зерен соизмеримых размеров, пленками одного минерала на поверхности зерен другого, эмульсионными включениями или прожилками одного минерала в другом и другими более сложными формами срастания минералов. При флотации приходится отделять частицы, более насыщенные включениями извлекаемого минерала, от менее насыщенных ими зерен. Поведение таких частиц при флотации оказывает весьма существенное влияние на технологические показатели (Frew and Davey, 1993).

Для полного раскрытия всех сростков потребовалось бы слишком тонкое измельчение всей руды с сильным переизмельчением минералов, что экономически и технологически нецелесообразно. Поэтому каждая руда имеет свою экономически выгодную степень измельчения. Чем выше содержание полезных минералов в руде, больше производственная мощность фабрики и крупнее вкрапленность извлекаемых минералов, тем желательнее более полное раскрытие сростков.

Для повышения эффективности измельчения и селективности раскрытия сростков минералов применяют реагенты-диспергаторы (Rusell, 1989): полимерные неорганические (полифосфаты, полисиликаты) и органические (полиакрилаты) соли щелочных металлов, дипольные органические соединения (алканамины). Такие соединения, как хромат и сульфит натрия, не только являются активаторами измельчения, но и наряду с жидким стеклом и нитратом натрия действуют как ингибиторы, уменьшающие износ дробящей среды (Ayuyala et al., 1993). В качестве активатора измельчения для сульфидных руд «Dow Chemical Company» выпускает реагент GA-4272 (Klimpel, 1988). Механизм влияния реагентов заключается (El-Shall, 1988) в изменении реологических свойств пульпы, воздействии на трещинообразование, флокулирование или диспергирование частиц, эффективность классификации.

Механизм селективного разрушения руд определяется не только состоянием границ раздела минералов, соотношением упругих и прочностных свойств раскрываемых минералов и вмещающих пород, но и видом деформаций и нагрузок, при-

кладываемых к руде в различных стадиях ее разупрочнения (Хопунов, 1987). В результате промышленных испытаний, проведенных на фабрике «Айтик», установлено, что при одинаковой степени измельчения или затратах энергии лучшее раскрытие минеральных зерен достигается в мельницах самоизмельчения, чем при измельчении со стальными шарами. При этом образуется более благоприятная для прилипания воздушного пузырька при флотации структура поверхности минеральных зерен (Forssberg et al., 1988).

Для повышения эффективности раскрытия сростков исследовались также нетрадиционные способы измельчения, например, термическая декрипитация, измельчение мощным электрическим импульсом, обеспечивающим раскрытие сростков по плоскостям срастания минералов. Недостаток таких методов заключается в сложности и дороговизне оборудования (Wills, 1989 а). Установлено, что радиационно-химическая обработка способствует повышению селективности раскрытия минералов в процессе измельчения и обеспечивает повышение извлечения свинца, цинка и драгоценных металлов на 8—10 % (Торегожин, 1990).

В условиях постоянного снижения содержания металлов в рудах и необходимости их более тонкого измельчения значение экономических факторов при рудоподготовке резко возрастает, поскольку доля дробления и измельчения в себестоимости обогащения руд составляет 65—70 %. При этом обязательными требованиями к процессам, оборудованию и схемам рудоподготовки являются: тщательный учет особенностей вещественного состава руды с целью выбора наиболее эффективного оборудования и предотвращения переизмельчения материала; осуществление нескольких технологических операций в одном агрегате высокой производительности при высокой степени сокращения крупности материала; обеспечение минимальных энергетических и материальных затрат; высокая надежность и износоустойчивость оборудования; возможность автоматизации, улучшения условий труда и охраны окружающей среды.

Сравнительная характеристика дробильно-измельчительного оборудования. Учитывая решающее влияние на снижение капитальных затрат, эксплуатационных расходов и повышение производительности труда увеличения размеров и мощности дробильно-измельчительного оборудования, к настоящему

времени освоен ряд новых машин и аппаратов, характеризующихся большой удельной производительностью и высокими технологическими показателями. Среди них конусные дробилки (эксцентрикковые) диаметром 2900 мм для крупного дробления, диаметром 3000 мм для среднего и мелкого дробления (производительностью до 10—12 млн т/год одной стандартной и до 5—6 млн т/год одной короткоконусной дробилки), дробилки типа «Жиродиск» для получения дробленого продукта крупностью –10 мм, инерционные дробилки типа КИД, обеспечивающие дробление материала от 90—100 до 8—12 мм, шаровые мельницы диаметром 6 и 7 м и мельницы для мокрого само- и полусамозмельчения диаметром 10,5—13 м.

Например, стоимость измельчения на комбинате «Печенганикель» (Россия) при установке в первой и второй стадиях измельчения шаровых мельниц «Раума-Репола» (Финляндия) диаметром 6,5 м, длиной 9,65 м и мощностью двигателя 9,65 МВт (ротором которого является барабан мельницы) сократилась на 30 %, по сравнению с мельницами обычного размера, упростился контроль и обслуживание (Wills, 1990).

Наилучшие показатели по производительности имеют крупные конусные (эксцентрикковые) и роторные дробилки (3000 т/ч), барабанные мельницы (стержневые, шаровые, самоизмельчения), обеспечивающие переработку одним агрегатом около 300 т/ч руды. Агрегаты взрывоструйного измельчения имеют производительность до 50 т/ч, струйные мельницы — до 5 т/ч. Валковые дробилки используют при переработке липких руд, ударные — для дробления небразивных руд.

Производительность дробилок и мельниц при снижении крупности дробленого или измельченного продукта уменьшается, шаровых мельниц — возрастает с уменьшением крупности исходного материала (рис. 1.2).

При стадийном дроблении и измельчении стальной средой энергозатраты минимальны. Характерные зависимости стоимости дробления, измельчения и общей стоимости рудоподготовки от крупности дробленого продукта показаны на рис. 1.3.

С уменьшением крупности дробленой руды производительность шаровых мельниц растет и стоимость измельчения уменьшается, но затраты на дробление повышаются. При определенной (оптимальной) крупности дробленой руды суммарные

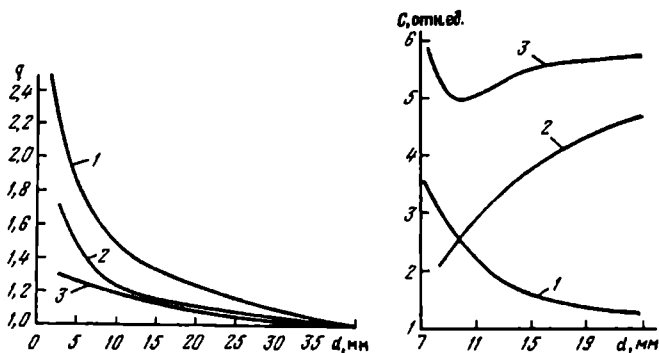


Рис. 1.2. Зависимость относительной производительности q шаровых мельниц от крупности исходного материала d для медных порфировых руд:

1 — общее увеличение производительности; 2 и 3 — увеличение производительности за счет соответственно образования готового продукта при дроблении и повышения эффективности измельчения

Рис. 1.3. Влияние крупности дробленого продукта d на относительную стоимость C дробления (1), измельчения (2) и общую стоимость дробления и измельчения (3) [по данным В.К. Захваткина, 1957]

расходы на дробление и измельчение будут минимальными. Наиболее выгодная в экономическом отношении крупность продукта сухого дробления для измельчения его в шаровых мельницах зависит от производственной мощности фабрики.

Производственная мощность фабрики,

тыс. т/сут.....	0,5	2,5	10	40
Крупность дробленого продукта, мм.....	10—15	6—12	5—10	4—8

Переход на самоизмельчение сопровождается повышением энергозатрат примерно на 10 %. Однако использование мельниц самоизмельчения позволяет заменить две стадии дробления и одну-две стадии измельчения стальной средой и за счет этого снизить эксплуатационные и капитальные затраты на 8—10 %, повысить производительность труда на 10 % при сокращении крупности материала от 300 (400) до 0,3 мм.

Снижение концентрации гидрофильных соединений железа в пульпе, по сравнению с измельчением в шаровых и стержневых мельницах, приводит к росту показателей последующей

флотации, при этом также снижается переизмельчение и улучшается раскрытие минеральных зерен (Wills, 1988 a). Однако способ рудного самоизмельчения эффективен не для всех типов руд из-за большой чувствительности к изменению физических свойств руды, необходимости во многих случаях додрабливания фракции зерен «критической крупности», добавления шаров и др. (Wills, 1988 b).

Процесс самоизмельчения выгоден, когда энергия сравнительно дешева, а мелющие тела дороги (Digre, 1988; Minerals Engineering, 1990). Сухое самоизмельчение целесообразно при последующем сухом процессе и в некоторых случаях коллективной флотации сульфидов [гидрофобность которых при сухом самоизмельчении в значительной мере сохраняется (Hoberg et al., 1985)], так как его энергоемкость выше, чем мокрого (Digre, 1988). Прямое сравнение процессов мокрого и сухого самоизмельчения показывает, что за счет экономии топлива при мокром измельчении затраты на измельчение меньше на 40 %, по сравнению с сухим методом (Minerals Engineering, 1990).

Степень сокращения крупности материала при самоизмельчении превышает 1000, тогда как при взрывоструйном измельчении она составляет 500, при измельчении в шаровых и рудно-галечных мельницах — около 100, при дроблении в роторных и инерционных дробилках — 18—20. Однако процесс самоизмельчения может быть использован для руд лишь с определенными физико-механическими свойствами. Замена шарового измельчения паро- или газоструйным измельчением вызывает увеличение энергозатрат в 1,2—1,5 раза, центробежным измельчением — в 2 раза, электрогидравлическим дроблением — в 3—4 раза.

Износ металла, футеровок и измельчающей среды при использовании шаровых мельниц составляет 1,5—1,7 кг/т, а при использовании вибрационных и планетарных мельниц — до 1,8—2 кг/т. При использовании высококачественных шаров твердостью 700 НВ и равномерной структурой по всему сечению (фирм «Армко», Италия, и «Хелипекс», Великобритания) их расход снижается в 3—4 раза. Минимальный износ (100—200 г/т) имеют мельницы самоизмельчения, струйные и взрывоструйные аппараты.

Наиболее высокий коэффициент движения (0,92—0,96) имеют шаровые и рудно-галечные мельницы. Для мельниц самоизмельчения коэффициент движения составляет 0,87—0,89, а для мельниц самоизмельчения, работающих с добавками шаров, и струйных мельниц — 0,8—0,85.

Исследуются технологии с применением мельниц с перемешиванием, включая башенную и мельницу «Nentsche» на предприятиях «Ред Дог», «Хеллиер» и «Хилтон». Фирма «МИМ Холдингс» установила башенную мельницу на фабрике «Хилтон» и более крупную мельницу тонкого измельчения на предприятии «Маунт Иза», и таким образом при переработке Pb-Zn-руд увеличилось извлечение цинка на 10 %. Две промышленные мельницы с перемешиванием используются на фабриках фирмы «Аргайл Даймонд» (Burke, 1995).

Производительность труда уменьшается при переходе от одного вида рудоподготовки к другому в следующем порядке: самоизмельчение, стадияльное дробление и измельчение стальной средой, взрывоструйное и струйное измельчение, вибрационное измельчение, электрогидравлическое дробление, центробежное измельчение.

По совокупности характеристик современному уровню требований наиболее отвечают: самоизмельчение (в том числе первичное, вторичное и взрывоструйное) и стандартные способы рудоподготовки, включающие стадияльное дробление в эксцентриковых дробилках до –12 (20) мм и измельчение в крупных шаровых мельницах. В соответствии с этим наиболее широкое развитие и применение на обогатительных фабриках получили три основных технологических направления подготовки руд цветных металлов к обогащению:

- стадияльное дробление и измельчение стальной средой;
- стадияльное дробление и рудно-галечное измельчение;
- одностадияльное первичное дробление и рудное самоизмельчение до конечной или промежуточной крупности, дополняемое в последнем случае шаровым или рудно-галечным измельчением.

Повышение эффективности работы дробильно-измельчительного оборудования. Эффективность работы дробильного оборудования повышают посредством увеличения частоты ка-

чаний дробящего конуса, создания распределителей питания дробилок мелкого дробления, совершенствования профиля дробящей камеры, механизации ремонта и обслуживания дробилок, автоматического управления их работой. Процесс дробления в дробящей камере многих конусных дробилок происходит неэффективно. Объясняется это несогласованностью размеров приемных отверстий, объемов зон дробления рабочей полости дробилок, крупности и массы продукта, поступающего в зону на дробление. На практике это приводит к неравномерной загрузке дробилок по стадиям, местному износу футеровок конусов и значительному отходу (50—70 %) их в металлический лом. Профилирование рабочей камеры дробилок в зависимости от крупности исходного и дробленого продуктов, требуемой переработки, с учетом рациональной загрузки дробилок по стадиям, и равномерное питание исходным продуктом дробящего пространства дробилок обеспечивают повышение производительности каскада дробилок на 15—20 % с одновременным снижением крупности готового продукта на 20 %, расхода брони на 30 % и электроэнергии на 20 %.

Совершенствование схем и способов *самоизмельчения* осуществляется посредством догрузки шаров в количестве 5—8 % объема мельницы, выведения из цикла классов критической крупности и использования их в качестве измельчающей среды при рудно-галечном измельчении, додрабливания этих классов в конусных дробилках. Оснащение мельниц больших размеров тихоходными низкочастотными синхронными электродвигателями позволяет снизить капитальные затраты на строительство систем электроснабжения и за счет отсутствия редукторов и других передач увеличить КПД установки на 6—8 %, а также обеспечить оптимальную частоту вращения барабана мельницы, составляющую 70—75 % критической при степени заполнения барабана 38—42 %.

Максимальная производительность мельниц рудного самоизмельчения достигается при поддержании в них объема измельчающей среды, составляющей от 25—30 % объема коротких мельниц до 40—45 % объема длинных.

При содержании в руде глинистого материала до 10 % ее целесообразно подвергнуть промывке с целью повышения эффективности процесса самоизмельчения и производительности мельниц. При высоком содержании вязкой глины отмывка необходима, так как в процессе самоизмельчения происходят

наиболее интенсивная дезинтеграция и эффективное отделение глинистых частиц от кристаллических пород.

Мокрое самоизмельчение может сопровождаться применением гравитационных методов обогащения в замкнутом цикле измельчения с выделением сравнительно крупных хвостов и получением рудной гали для вторичного измельчения.

Основное условие, обеспечивающее наибольшую эффективность рудно-галечного измельчения руды, — ускорение разгрузки из мельниц измельченного материала и уменьшение времени нахождения циркулирующей нагрузки в процессе, что достигается обычно заменой классификаторов на соответствующие грохоты в замкнутом цикле измельчения.

Рудно-галечное доизмельчение промпродуктов и концентратов позволяет, как правило, улучшить гранулометрическую характеристику измельченного продукта и эффективность последующей его селективной флотации при сокращении расхода реагентов. При доизмельчении до крупности 66—99 % $-0,074$ мм удельная производительность рудно-галечных мельниц по классу $-0,074$ мм изменяется от 0,85 до 0,22 т/(м³·ч). Расход рудной гали (средней крупностью $-100 +50$ мм) составляет при этом 1—4 % массы измельченного материала. Регулировка крупности измельчения достигается изменением уровня загрузки галей (в пределах 35—45 % объема мельницы).

Повышение удельной производительности установленных на фабрике *шаровых и стержневых мельниц* достигается обычно за счет максимально возможного снижения крупности их питания, повышения пропускной способности, выявления оптимальной частоты вращения мельниц и оптимальной рационализованной загрузки их измельчающими телами, определения оптимальных размеров догружаемых шаров и целесообразности химических добавок — понизителей прочности материала. Так, уменьшение крупности дробленной руды с 50 до 20 мм, применение шаровых мельниц с широкой горловиной и секторной спиралью, уменьшение диаметра дробящих тел, рационализованная загрузка шаров, удлинение барабанов стержневых и шаровых мельниц на 700 мм, внедрение системы автоматического поддержания постоянства питания мельниц рудой привели к повышению производительности Балхашской фабрики на 75 % и извлечения меди на 0,8 %.

Увеличение *степени раскрытия* полезных минералов при минимальном переизмельчении их свободных зерен и минералов породы достигается в результате:

- перевода шаровых мельниц на некатарактный режим работы при доизмельчении промпродуктов и коллективных концентратов;
- установки флотоклассификаторов, монокамер, флотоотсадочных машин, гравитационных аппаратов в замкнутых циклах измельчения, осуществления флотации песков гидроциклона в машинах типа «Ским Эйр» с целью вывода из процесса раскрытых зерен полезных минералов;
- применением более эффективных классифицирующих аппаратов, например, гидроциклонов или гидроосцилляторов, имеющих более высокие эффективность классификации (в 2 раза), производительность по сливу (в 3—3,5 раза) и занимающих меньшую площадь (в 2—2,5 раза).

Совершенствование техники и технологии грохочения и классификации в циклах дробления и измельчения. В настоящее время широко применяют в промышленности вибрационные грохоты с просеивающей поверхностью площадью от 10 до 24 м²; созданы вибрационные грохоты для грохочения влажных и глинистых материалов. Наиболее простой и эффективный путь интенсификации *процесса грохочения* — применение просеивающих поверхностей из эластомеров. Использование резиновых карт, резонирующих ленточно-струнных сит, армированных резиновых карт позволяет повысить удельные показатели серийно выпускаемых вибрационных грохотов без изменения их динамических режимов в среднем в 1,5—1,6 раза, а в отдельных случаях — до 1,8—2 раза.

Характерная особенность *циклов измельчения* современных фабрик — почти полное упразднение механических классификаторов и широкое использование гидроциклонов, размеры которых с целью сохранения высокой эффективности классификации независимо от производительности фабрики не превышают 500—750 мм, а в цикле доизмельчения концентратов и промпродуктов — 250—350 мм. Совершенствование конструкции гидроциклонов (например, за счет спирального ввода питания) и расширение ассортимента новых видов износостойких материалов (керамика, специальные резины, по-

лиуретаны и др.), применение насосов с регулируемой частотой вращения и систем автоматизации позволяют значительно увеличить сроки службы гидроциклонов и технологические показатели их работы.

Для улучшения *классификации* в циклах измельчения рекомендуется:

- применять несколько гидроциклонов, установленных параллельно;
- использовать для питания гидроциклонов насосы с регулированием их оборотов;
- применять дуговые грохоты и гидроциклоны для повторной классификации пескового продукта первичных гидроциклонов с целью уменьшения содержания в этом продукте зерен флотационной крупности и их переизмельчения.

Классификацию слива мельниц рудного самоизмельчения (при измельчении до промежуточной крупности) часто осуществляют на вибрационных и других грохотах, работающих последовательно (фабрика «Лима»). Причем в циклах одностадийного рудного самоизмельчения устанавливают песковые насосы с автоматически регулируемой частотой вращения.

Грохоты тонкого грохочения, применяемые в качестве классифицирующих аппаратов, позволяют снизить ошламование полезных минералов, повысить точность разделения материала по крупности, обеспечить максимальный выход продуктивных классов крупности и за счет этого улучшить качественные и количественные показатели как измельчительных циклов, так и обогащательных операций. Все большее распространение получают грохоты «Могенсен» и дуговые грохоты (типа «Бартлес-СТ», ДСМ и «Рэпифайн»), обладающие более высокой эффективностью и меньшим забиванием ситовых отверстий (по сравнению со щелевыми), а также отдельные конструкции высокочастотных грохотов (фирм «Дорнер и Ревум», «Нейшнл Инжиниринг», США), производительность которых в 4—5 раз превышает производительность обычных грохотов.

Иногда для классификации применяют вертикальные грохоты (например, фирмы «Биндер», США), имеющие большую производительность при полном отсутствии забивания сита. Грохочение как операция классификации во II и III стадиях из-

мельчения, а также в циклах доизмельчения при разделении по крупности 0,5—0,2 мм может быть успешно осуществлено на гидравлических грохотах стационарного типа с периодическим встряхиванием сита (ГПГ-0,75 и 299ГрА, Россия). В первом из них использовано плоское сито, во втором — дуговое с центральным углом 30°. Наилучшие показатели грохочения на полиметаллических рудах получены при массовой доле твердого в питании грохота 30—40 %. Отличие гидравлических грохотов с эластичной синтетической сеткой — отсутствие каких-либо специальных устройств для очистки сита. Высокие эксплуатационные показатели их работы достигаются за счет применения в качестве просеивающей поверхности тканей сетки из синтетической монопнити, обладающей высокой эластичностью и живым сечением более 50 %, а также оригинальной конструкцией грохота, обеспечивающей быструю замену сетки. Достоинство гидравлических грохотов — возможность эффективного грохочения довольно плотных пульп с массовой долей твердого в питании до 60—65 %.

Для разделения продуктов обогащения на классы, требующие раздельной переработки, перспективны вибрационные грохоты с ситом, колеблющимся в водной среде (ГВП, Россия).

Повышение износостойкости оборудования. Для увеличения срока службы сит грохотов (в 10—30 раз) успешно применяют резиновые покрытия (например, из абразивостойкого полиуретана или полиуретановых каучуков) и резиновые сита шведских фирм «Треллеборг» и «Скега». Износостойкость футеровок спиралей классификаторов повышают за счет применения резины, полиуретана, специальных чугунов и других износостойких сплавов и материалов. Материалом насадок гидроциклонов является обычно карбид кремния.

Для футеровки барабанов мельниц на многих фабриках в странах бывшего СССР нашли применение металлические футеровки унифицированного типа, износостойкость которых выше обычных (волновых, клиновых и др.) в 1,3—1,5 раза. Для мельниц первой стадии измельчения с учетом кинетики измельчения материала и движения в них шаров разработаны футеровки ступенчатого типа. Промышленная проверка их на мельницах размером 3,2 × 3,8 м показала возможность повышения износостойкости по сравнению с унифицированными в

1,5 раза с одновременным повышением производительности и снижением энергозатрат на 5—7 % по готовому классу. Получено несколько новых сплавов для футеровки мельниц («Борфорс», «Параболлой» и др.), срок службы которых в 2—3 раза превышает срок службы чугуна «Нихард».

Опыт эксплуатации резиновых футеровок показал целесообразность их применения на рудоразмольных мельницах второй и последующих стадий измельчения диаметром до 4 м с мелющими телами менее 80 мм и частотой вращения не более 80 % критической. Температура не должна превышать 80 °С, а pH — выходить за пределы 5—12. Резиновые футеровки обеспечивают увеличение срока их службы по сравнению с металлическими в 1,2—3,9 раза, уменьшение массы футеровки в 5—6 раз, значительное снижение шума (в 2—3 раза при мокром и в 5—7 раз при сухом измельчении), снижение затрат труда при перефутеровках на 30—50 %, исключение газосварочных работ и безопасные условия труда.

1.3.3. Переработка и обогащение руд

Методы и основные направления развития технологии обогащения руд цветных металлов. Основной процесс обогащения руд цветных металлов — флотация. Широкое применение данного процесса предопределяется комплексностью сырья, тонкой вкрапленностью минералов цветных металлов, особенностями минерального и вещественного составов руд. Различия минералов по плотности, магнитным свойствам, способности к люминесценции и другие используют в технологических процессах гравитационного, магнитного обогащения и радиометрической сепарации в циклах первичного обогащения (предконцентрации) и доводки черновых концентратов цветных металлов.

В результате обогащения получают товарные концентраты и продукты, содержание металлов и вредных примесей в которых в значительной мере зависит от химического состава извлекаемых в них минералов и от характера их прорастворения с другими минералами. Необходимость повышения качества концентратов и извлечения в них металлов, комплексности использования сырья и улучшения охраны окружающей среды требует дальнейшего совершенствования методов, техники и технологии переработки и обогащения руд цветных металлов.

К основным направлениям развития технологии обогащения руд цветных металлов относятся (Абрамов, 1983, 1991):

- расширение области применения методов предварительной концентрации руд с использованием процессов обогащения в тяжелых средах, отсадки и радиометрических методов обогащения (рентгенорадиометрической, рентгенолюминесцентной, радиорезонансной, гамма-абсорбционной, фотометрической сортировки и др.) с учетом совершенствования схем рудоподготовки, обеспечивающих наиболее экономически выгодное соотношение крупности продуктов дробления и измельчения;
- применение в процессе флотации новых, более экономичных, эффективных и малотоксичных флотационных реагентов, внедрение более совершенных реагентных режимов и способов интенсификации процессов флотации, а также сочетания стадийальных операций коллективной и селективной флотации;
- разработка и широкое распространение комбинированных схем, включающих или различные методы обогащения, или сочетание методов обогащения с методами пирометаллургии (особенно с операциями экстракционного и сорбционного извлечения металлов из руд и растворов, а также биологического выщелачивания металлов);
- разработка и внедрение нового, более производительного оборудования, модернизация и повышение работоспособности действующего оборудования с целью подготовки его к автоматическому управлению;
- дальнейшая автоматизация обогатительных фабрик за счет внедрения разработанных систем автоматизации на базе автоматического контроля ионного состава пульпы, вещественного состава руды и продуктов обогащения, широкого применения для управления процессами электронно-вычислительной техники.

Гравитационные методы обогащения. Наиболее широко при обогащении руд цветных металлов применяются процессы разделения в тяжелых суспензиях и отсадка, реже используются концентрация на столах и другие методы гравитационного обогащения.

Процесс разделения в тяжелых суспензиях используют в основном для предварительного обогащения (предконцентрации)

исходной руды или горной массы после крупного или среднего дробления. К настоящему времени созданы установки для тяжелосреднего обогащения руды крупностью $-150 + 6$ мм с сепаратором барабанного типа и различные конусные тяжелосредние сепараторы для обогащения руды крупностью $-100 + (6-8)$ мм.

Создаются сепараторы колесного типа производительностью 600—700 т/ч, сепараторы с внутренней регенерацией тяжелой суспензии и турбоциклоны, ведутся работы по созданию крупных автоматизированных установок, обеспечивающих стабильную плотность суспензии и высокую эффективность работы, надежных в работе грохотов и специальных насосов, предназначенных для перекачивания суспензий.

Выбор утяжелителя имеет большое значение. Наиболее часто при обогащении руд цветных металлов применяют ферросилиций плотностью 2600—3000 кг/м³. Однако крупность гранулированного ферросилиция не позволяет обычно получить кинетически устойчивую суспензию без стабилизирующих добавок. Хорошими добавками являются магнетитовый и пирротиновый концентраты. Их применение (до 60 %) в смеси с гранулированным ферросилицием позволяет получить устойчивую суспензию с хорошими реологическими свойствами и снизить на 35—40 % расходы утяжелителя. Применение в качестве утяжелителя свинцового концентрата при обогащении полиметаллических руд снижает общее извлечение свинца на 2—3 %, так как галенит быстро истирается до крупности 5—10 мкм и теряется в хвостах флотации.

Вязкость и устойчивость суспензии зависят от ее плотности, концентрации и дисперсности твердой фазы, температуры и других факторов. Основное сопротивление движению тела в структурной суспензии — ее сопротивление сдвигу; если оно менее 3 Па, то наблюдается максимальная эффективность разделения (95—98 %). Наилучшие результаты разделения в конусных тяжелосредних сепараторах обеспечиваются при полном удельном сопротивлении 0,12 т/м² (рис. 1.4).

Эффективность обогащения в барабанных и конусных сепараторах может быть повышена с помощью различных методов уменьшения структурирования суспензии. К ним относят оптимизацию соотношения ферросилиция и магнетита в утяжелителе, вибрацию, ультразвук, добавки поверхностно-активных веществ.

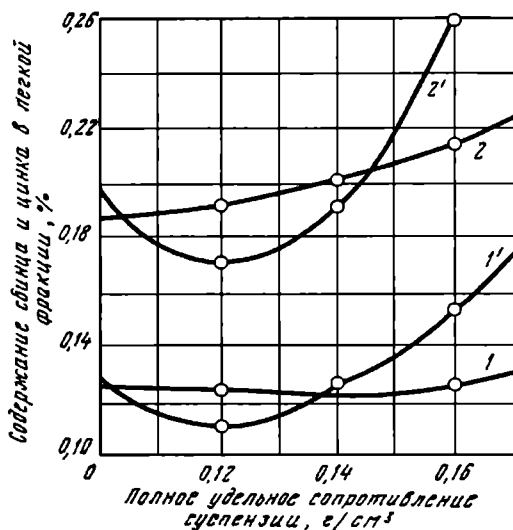


Рис. 1.4. Влияние полного удельного сопротивления суспензии на содержание свинца (1, 1') и цинка (2, 2') в легкой фракции конусных сепараторов при обогащении сульфидных (1, 2) и смешанных (1', 2') полиметаллических руд на Зыряновской фабрике

Влияние наложения поля низкочастотных колебаний на свойства тяжелой среды проявляется в значительной аномалии вязкости и частичном разрушении структуры в слое суспензии, непосредственно прилегающем к разделяемым частицам, вызывая повышение скорости их падения или всплывания при разделении. В результате этого возрастает селективность разделения и уменьшается взаимное загрязнение легкой и тяжелой фракций. Добавки реагентов-пептизаторов не только снижают сопротивление сдвигу суспензии и ее вязкость, но и повышают эффективность регенерации утяжелителя и уменьшают безвозвратные потери утяжелителя за счет увеличения эффективности его отмывки от продуктов разделения.

При разработке технологических схем обогащения в тяжелых суспензиях основное внимание уделяется обогащению труднообогатимых мелких классов в статических условиях и центробежном поле. Наиболее эффективно оно осуществляется при использовании тяжелосредных гидроциклонов и центрифуг. Новым с точки зрения аппаратурного оформления процесса разделения в тяжелой суспензии мелких классов руды в цен-

тробежном поле является так называемый «вихревой процесс Дайна», осуществляемый в аппарате цилиндрического типа. Установлена эффективность его применения для разделения материала крупностью от 0,2 до 50 мм при производительности одного аппарата 10—100 т/ч. Особенность процесса — раздельный ввод в аппарат исходного материала (через загрузочный конец цилиндра) и тяжелой суспензии (через тангенциальный патрубок под давлением).

В разработанном процессе тяжелосреднего центрифугирования «Магстрим» увеличение эффективной плотности среды достигается помещением ее в магнитное поле.

Преимущество обогащения в тяжелых суспензиях в центробежном поле — возможность более четкого разделения тонкого материала, поскольку большие скорости потоков вызывают разрушение структурной вязкости и повышают стабильность суспензии при точности регулировки ее плотности до 2,5 кг/м³. Поэтому при обогащении в тяжелосредних гидроциклонах крупность материала может быть снижена до 0,5 мм, а в тяжелосредних центрифугах — до 50 мкм.

Отсадку используют для предконцентрации руд и горной массы, выделения крупновкрапленных минералов (например, свинца в виде готового концентрата), улавливания свободных зерен благородных металлов и крупных сростков их с другими минералами в цикле измельчения. Для этих целей в России применяют серийные машины ОМ, специально для отсадки крупнодробленых руд — отсадочные машины типа МО с решетом площадью от 2,5 до 24 м² с улучшенной регулировкой процесса отсадки и автоматической разгрузкой продуктов. Совершенствование машин направлено на улучшение конструкций электропневматического привода, разгрузочных устройств, обеспечение возможности осуществления более разнообразных циклов отсадки и повышение износостойкости решет в отсадочном отделении.

Концентрацию на столах используют в основном при переработке продуктов обогащения, содержащих благородные металлы. Износостойкость и эффективность работы покрытия стола повышают за счет применения новых материалов.

Щелевые концентраторы, шлюзы, короткоконусные гидроциклоны, гидроловушки и другие аппараты используют для улавливания или извлечения в отдельных циклах обогащения драгоценных металлов и платиноидов.

Магнитные методы обогащения. Используют при переработке медно-магнетитовых руд, для извлечения моноклинного пирротина из медно-никелевых руд, регенерации тяжелых суспензий, доизвлечения железосодержащих и других слабомагнитных минералов из руд или хвостов обогащения с целью повышения комплексности использования перерабатываемого сырья (Абрамов и Леонов, 1991; Jiresting and Forssberg, 1992, 1993).

Барабанные сепараторы с напряженностью магнитного поля в рабочей зоне на поверхности барабана 155—160 кА/м и производительностью по питанию от 20 до 50 т/ч предназначены для сепарации сильномагнитных руд, обезжелезнения различных материалов крупностью до 6 мм и регенерации тяжелых суспензий. Валковые сепараторы с напряженностью магнитного поля в рабочей зоне на поверхности вала 1350 кА/м и производительностью по питанию от 0,7 до 12 т/ч могут быть использованы для сухого магнитного обогащения слабомагнитных руд, доводки черновых концентратов и обезжелезнения различных материалов крупностью до 2—3 мм. Роторные сепараторы со средней магнитной индукцией (при заполнении ротора зубчатыми пластинами) от 1,1 до 1,5 Тл и производительностью по питанию от 5 до 100 т/ч пригодны для мокрой магнитной сепарации тонкоизмельченных слабомагнитных руд, материалов крупностью не более 0,8 мм.

Например, на фабрике «Гарпенберг» используется сепаратор «Аллис-Сала-ХГМС» для извлечения сфалерита из свинцового концентрата, куда он частично переходит в цикле свинцовой флотации. Это позволяет существенно повысить извлечение цинка и качество свинцового концентрата (Jiresting and Forssberg, 1992, 1993).

Радиометрические методы обогащения. Крупнопорционная сортировка руд, горной массы и вскрышных пород на радиометрических контрольных станциях (РКС) осуществляется рентгенорадиометрическим, нейтронно-активационным и фотонейтронным методами на основе измерения интенсивности первичного или вторичного излучения крупных объемов руд, загруженных в транспортные емкости (вагонетки, автомашины и др.). При этом кондиционные руды отделяют от забалансовых и пустой породы. Производительность РКС определяется в основном транспортными устройствами и может составлять тысячи тонн в час.

При радиометрической сепарации руд в операциях их предконцентрации и обогащения происходит поочередный анализ каждого куска, поэтому производительность сепараторов возрастает с увеличением и снижается с уменьшением крупности обрабатываемого материала. Крупность перерабатываемого материала составляет 10—150 мм, производительность сепараторов 20—150 т/ч. При этом широко используются сенсорные системы группы фирм «РТЗ Ор Сортирз» (США): фотометрическая с гелионеоновым лазером (модель 16), радиометрическая (модель 17), электромагнитометрическая (модель 19), ультрафиолетовая. Фирмой «Гансонз Сортекс» (Великобритания) создана серия «М» фотометрических сепараторов для сортировки материалов различной крупности, мм: -150+50 (811М); -75+30 (712М); -50+19 (711М); -35+15(1011М). В России выпускают рентгенолюминесцентные и фотометрические сепараторы, подготовлены для промышленного производства модели рентгенорадиометрического, радиорезонансного и термозлектрического сепараторов.

Флотационные методы обогащения. С применением флотации в настоящее время перерабатывают более 90 % руд цветных металлов. Совершенствование технологии флотационного обогащения осуществляется за счет внедрения новых технологических схем, реагентов, реагентных режимов и флотационных машин, применения различных видов энергетических воздействий в операциях пульпоподготовки и флотации, осуществления автоматического контроля и регулирования процессов коллективной и селективной флотации, а также кондиционирования оборотных вод и пульпоподготовки.

Схемы с предварительной коллективной флотацией всех извлекаемых ценных компонентов наиболее перспективны для бедных крупновкрапленных руд и руд с агрегатной вкрапленностью, при обогащении которых уже при грубом измельчении можно удалить в хвосты основную массу породы. Процесс коллективной флотации является в этих условиях предконцентрацией руд с минимальными затратами на измельчение и флотацию. Последующее разделение коллективного концентрата может быть осуществлено после доизмельчения его и раскрытия сростков методами селективной флотации.

К достоинствам схем с предварительной коллективной флотацией (Лениногорская фабрика и др.) относятся снижение

эксплуатационных и капитальных затрат, повышение комплексности использования сырья и качества концентратов, возможность использования оборотных вод без предварительного кондиционирования, более благоприятные условия для автоматизации технологического процесса. Недостатки схем связаны с трудностями разделения коллективных концентратов. Поэтому в настоящее время на обогатительных фабриках наиболее широко используют развитые стандартные коллективно-селективные (Карагайлинская, «Эрдэнэт» и др.) и селективно-коллективные схемы (Зыряновская и др.) флотации. Для тонковкрапленных руд с повышенным содержанием пирита, а также в случаях, когда цинк мало активирован в месторождении, наиболее целесообразны селективные схемы флотации.

Развитие всех схем идет за счет увеличения стадийности измельчения и обогащения руды, обеспечивающего наибольшее раскрытие сростков, наименьшее переизмельчение извлекаемых минералов и повышение извлечения металлов и качества концентратов. Одной из причин необходимости и эффективности стадийности измельчения сульфидных руд является селективность и последовательность раскрытия генетических разновидностей сульфидов от более поздних к более ранним генерациям (Семидалов и др., 1989).

Получает дальнейшее развитие технология (особенно для медных и медно-молибденовых руд) с грубым измельчением руд в начале процесса, межцикловой флотацией, классификацией руды на пески и шламы (с выделением в отвал тонкодисперсной фракции), доизмельчением и доизвлечением из песковой части хвостов полезных компонентов с использованием аполярных собирателей (фабрики бывшего СССР, США, Канады, Филиппин и др.). Стадийность схем обогащения обеспечивает дополнительное извлечение не только цветных металлов, но и благородных (золота, серебра, платины), редких (молибдена, рения и др.) металлов. Переход на стадийную схему измельчения и обогащения, например, на фабрике «Нью Брокен Хилл» обеспечил повышение извлечения свинца на 10 % за счет улучшения условий флотации мелких и крупных зерен свинца с выделением 70 % его в межцикловой флотации. Перефлотация песковой фракции хвостов на фабрике «Чино» позволила увеличить общее извлечение меди на 5 %.

Широкое распространение при обогащении медных, никелевых и свинцово-цинковых руд в Узбекистане (Алмалыкская

фабрика и др.), Канаде («Сулливан» и др.), Ирландии («Тайнах»), Австралии («Маунт Иза» и др.), Японии и других странах получают схемы с раздельной обработкой реагентами песковой и шламовой частей исходного питания или продуктов обогащения (концентрата, промпродукта или хвостов) и последующей раздельной или совместной их флотацией. Это позволяет полнее учесть различные физические и физико-химические свойства минералов песковой и шламовой фракций, оптимизировать их реагентную обработку и условия флотации посредством применения соответствующих типов машин. Раздельная флотация песков и шламов позволила на Квайсинской фабрике повысить извлечение цинка на 3—4 %, на Алмалыкской медной фабрике — извлечение меди на 1,5—2 %, на фабрике «Маунт Иза» — извлечение свинца на 6 %, цинка на 7,6 %.

Значительное повышение селективности и эффективности флотации достигается посредством *модификации существующих и применения новых флотационных реагентов*. Основные направления: замена токсичных реагентов на нетоксичные или менее токсичные; применение более селективно-действующих собирателей, пенообразователей, реагентов-модификаторов; изыскание реагентов, хорошо разрушающихся при химической или термической обработке, эффективных реагентов и реагентных режимов депрессии сфалерита, пирита и сульфидов меди, реагентов и реагентных режимов для флотации окисленных медных и цинковых минералов; активация реагентов путем эмульгирования аполярных реагентов, электрохимической обработки ксантогенатов, других анионных собирателей и реагентов-модификаторов (Абрамов, 1993 а).

Основные собиратели при флотации сульфидов из руд цветных металлов — ксантогенаты и дитиофосфаты (аэрофлоты): этиловые, изопропиловые, изобутиловые и *n*-бутиловые (Тропман и др., 1988; Haggis, 1988; и др.). Высшие ксантогенаты применяют только при необходимости доизвлечения сростков или труднофлотируемых минеральных разновидностей металла, гидролизированные аэрофлоты — для извлечения цементной меди, меркаптаны («Палабора») — для более эффективного извлечения благородных и цветных металлов.

Аллиловые эфиры бутилксантогеновой (реагент АБ-1) и амилксантогеновой (реагент S-3302) кислот сами по себе и в сочетании с углеводородными маслами являются более сильными

собираателями молибденита, чем углеводородные масла, обеспечивая повышение извлечения меди и молибденита в коллективном цикле флотации. Основное их преимущество проявляется при разделении медно-молибденовых концентратов.

Диалкилтионокарбаматы: изопропилметилтионокарбамат (реагент ИТК) и изопропилэтилтионокарбамат (Z-200) — позволяют улучшить показатели коллективной медно-цинковой и селективной медной и цинковой флотации из пиритных руд, медно-молибденовой флотации из медных порфировых руд, медной флотации при разделении медно-никелевого файнштейна.

Реагент ИР-70 (продукт взаимодействия тиомочевины и 1,3-дихлорбутана-2) обеспечивает при флотации золотосодержащих руд аналогичные или более высокие показатели, чем бутиловый ксантогенат, при сокращении расхода собирателя в 3—6 раз. Реагент МИГ-4Э (этилвинилбутиловый эфир) при флотации полиметаллических руд, содержащих пирит и неактивированный сфалерит, может обеспечить более высокую селективность извлечения минералов серебра, золота, рения, висмута, сульфидов меди и молибдена.

При флотации барита и несulfидных минералов из хвостов сульфидной флотации, кроме oleиновой кислоты и жирно-кислотной фракции таллового масла с низким (не более 2—3 %) содержанием смоляных кислот, могут использоваться дихлоркарбоновые кислоты фракции C_{17} — C_{20} . Эффективными собирателями барита являются алкилсульфаты на основе спиртов C_{16} — C_{20} и «Аспарал-Ф» (аналог «Аэрозоля-22»). Для доизвлечения окисленных минералов меди предлагают реагент ИМ-50 (смесь алкилгидроксамовых кислот C_7 — C_9).

В качестве пенообразователей на обогатительных фабриках применяют в основном МИБК (метилизобутилкарбинол), реагенты Т-80 (смесь спиртов пиранового и диоксанового ряда с некоторыми гликолями), ОПСБ (смесь монобутиловых эфиров полипропиленгликолей), сосновое масло. На отдельных фабриках используют также циклогексанол, реагент Д-3 (диметилфталат), ТЭБ (триэтоксипутан) и другие на основе оксиэтилена и оксипропилена. Из новых пенообразователей, рекомендованных к внедрению при флотации медно-молибденовых и медно-никелевых руд, наиболее перспективны реагенты ВГ-3 (из класса полигликолей) и МП (из класса пиразо-

лов). По пенообразующей способности ВГ-3 превосходит реагент ОПСБ, а МП идентичен реагенту МИБК. Замена реагента ОПСБ на ВГ-3 позволяет в ряде случаев повысить извлечение молибдена в коллективный медно-молибденовый и конечный молибденовый концентраты; при совместном использовании реагентов МП и МИБК — увеличить извлечение меди в медный концентрат и снизить потери в него никеля при обогащении медно-никелевых руд.

Новые реагенты-депрессоры — реагенты МФТК (тиокарбамат низкомолекулярных органических соединений) и ИМД-10 (продукт взаимодействия сернистого натрия с треххлористым фосфором). Первый из них оказался наиболее эффективным при разделении медно-молибденовых концентратов (Городецкая и др., 1988), второй — в цикле десорбции ксантогената с поверхности коллективных концентратов.

Экономическая эффективность обогащения руд цветных металлов возрастает при использовании не только новых реагентов, но и за счет *совершенствования действующих и освоения новых технологических режимов селективной флотации.*

Неустойчивость в промышленных условиях многих разработанных и весьма эффективных в лабораторных условиях реагентных режимов (в том числе бесцианидных) обусловлена большой их чувствительностью даже к небольшим изменениям вещественного состава сырья и ионного состава пульпы. Поэтому условиями внедрения новых и повышения эффективности существующих режимов селективной флотации (в условиях возрастающих колебаний состава перерабатываемых руд) являются автоматический контроль и регулирование расхода реагентов по ионному составу пульпы в соответствии с количественными зависимостями, получаемыми в результате термодинамического анализа и физико-химического моделирования механизма действия реагентов в условиях разработанного или используемого процесса флотации (Абрамов и др., 1977; Jones, 1991; и др.).

Существенное повышение эффективности флотационного процесса может быть достигнуто за счет интенсификации процесса путем использования электрохимической, ультразвуковой и радиационной обработки пульпы и реагентов, применения добавок аполярных масел, сочетания собирателей (например, ксантогенатов и дитиофосфатов) с различной длиной

углеводородных радикалов, регулирования окислительно-восстановительного потенциала пульпы посредством загрузки реагентов-окислителей или реагентов-восстановителей, наложения внешнего электрического поля, подогрева пульпы, изменения продолжительности предварительной аэрации и концентрации кислорода в пульпе, регулирования ионного состава пульпы загрузкой ионообменных смол (Абрамов, 1993 а; Методиев и Стоев, 1986; Механджийски и Джендова, 1990; Морозов и др., 1987 с; Тумашев и Богидаев, 1990; Цонков, 1992; Hyde and Stojsec, 1987; Lin and Burdick, 1988; Singh, 1993). Сущность перечисленных способов — регулирование электронных переходов, состава продуктов и скорости взаимодействия реагентов на минеральной поверхности и в объеме пульпы.

Большого внимания заслуживает температурная обработка при разделении концентратов. Повышение эффективности селективной флотации в этом случае обусловлено различными закономерностями изменения термодинамических характеристик разделяемых минералов и изменением стабильности реагентов в объеме пульпы. Повышение эффективности селективной флотации было достигнуто за счет введения пропарки при разделении медно-никелевых концентратов, а также применения разработанного на Балхашской обогатительной фабрике процесса разделения медно-молибденовых концентратов с использованием «острого» пара. Внедрение последнего метода на Алмалыкской обогатительной фабрике позволило повысить извлечение молибдена на 3,9 %.

Селективность взаимодействия известных реагентов с поверхностью минеральных частиц при флотации руд может быть повышена их модифицированием по одному из следующих способов (Бочаров и др., 1995; Жолшибекова и др., 1990; Napson et al., 1988; и др.):

- подбором оптимальных сочетаний и соотношений реагентов-собирателей с различными дегидратирующими соединениями (неорганическими электролитами, органическими неэлектролитами типа карбамида, гваякола и др.). Например, смесь растворов сульфгидрильного собирателя и галогенида калия, взятых в определенном соотношении, более эффективна, чем один собиратель;
- получением водорастворимых внутрикомплексных соединений на основе азотсодержащих веществ и солей

цветных металлов для использования их в качестве селективных активаторов сульфидов меди, цинка и железа. Например, внутрикомплексные соединения цинка в качестве лигандов, в которых использованы карбамид и уротропин, т.е. $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, более селективные активаторы сульфидов меди и цинка в присутствии пирита, чем медный купорос, и обеспечивают более высокое извлечение цинка и серебра при флотации пиритсодержащих медно-цинковых руд;

- получением новой модификации известного реагента в результате внедрения в него другой функциональной группы, специфической по отношению к конкретному катиону металла из группы разделяемых минералов. Например, ряд новых соединений получен (по регламенту «ноу-хау») на основе органического водорастворимого вещества, содержащего карбоксильные группы, путем введения в него различных катионов (цинка, алюминия, меди) в качестве другой функциональной группы. При этом реагент, содержащий катион меди, является селективным активатором окисленных и сульфидных минералов свинца и цинка; цинксодержащий реагент (карбоцинк) — селективным депрессором сульфидов цинка; алюминийсодержащий реагент — активатором флотации карбонатов щелочно-земельных металлов, но депрессором силикатов и кварца;

- подбором оптимальных сочетаний и соотношений реагентов с различными активными веществами. Например, смесь медного купороса и фосфата, взятых в определенном соотношении, обладает сильным активирующим действием на флотацию пассивированных солями кальция сульфидов железа и сростков пирита с другими сульфидами и благородными металлами. Смесь активированного угля в определенном массовом соотношении с сульфидным реагентом обладает эффективным депрессирующим действием на флотацию сульфидов цинка.

Совершенствование флотационных машин и аппаратов, их агитационных и аэрационных характеристик сопровождается резким увеличением объема камер, как следствие общей тенденции к увеличению единичной мощности всего обогащательного оборудования, с целью снизить капитальные и эксплуатационные затраты, повысить общую производительность труда (Ме-

щераков, 1990; Мещеряков и др., 1998; Lawrence, 1995; и др.). Объем камер флотационных машин достигает 100 м³ и более.

Основными типами флотационных машин являются механические («Денвер», «Механобр», «Вемко-Фагергрин» и др.), пневмомеханические («Оутокумпу», «Аджитейр» и др.) и пневматические (колонные, аэролифтные и др.). Основные потери извлекаемых минералов в хвостах флотации при их использовании находятся в крупных (более 100μ) и/или тонких классах (менее 15μ).

Создание нового флотационного оборудования определяется необходимостью решения технологических задач флотации крупнозернистого материала (крупнее 45 % класса -0,074 мм), материалов обычной крупности (45—100 % класса -0,074 мм) и тонкоизмельченных материалов (не менее 95—100 % класса -0,074 мм).

Основные флотационные машины, применяемые в операциях рудной флотации крупнозернистых материалов (30—45 % класса -0,074 мм) и тяжелых пульп плотностью более 3000 кг/м³, — механического типа («Денвер», «Вемко-Фагергрин» и др.). Совершенствование конструкций машин такого типа направлено на исключение следующих их недостатков: снижение объема засасываемого воздуха по мере износа аэрационного узла, связанного с увеличением радиального и осевого зазоров между импеллером и статором; относительно низкий срок службы деталей аэратора; высокий расход электроэнергии. Для повышения износостойкости аэраторов их гуммируют полиуретаном и резинами на основе новых марок каучуков.

Для повышения эффективности процесса флотации крупнозернистых материалов проводят работы по применению в этих условиях флотационного оборудования, основанного на новых технологических принципах (например, вибрационная флотационная машина ВФМ-3,2, машины пенной сепарации на потоки 3—5 м³/мин). Фирмой «Оутокумпу Оу» (Финляндия) разработана специальная машина («Ским Эйр») для флотации крупных частиц раскрытых минералов и зерен благородных металлов из песков гидроциклона в плотной пульпе.

Для флотации материалов обычной крупности при содержании твердого в пульпе до 50 % широко применяют пневмомеханические машины большого объема. Во всех конструкциях используется бесстаторный аэратор оригинальной конструк-

ции с импеллером щелевого типа. Установлено, что пневмомеханические флотационные машины могут успешно применяться в простых схемах флотации, не требующих установки большого числа всасывающих блоков, при крупности питания 60 % – 0,074 мм на рудах плотностью до 3000 кг/м³ и не менее 70–80 % – 0,074 мм на более тяжелых рудах. Для сложных схем разработаны пульпоподъемные камеры производительностью соответственно 60, 180 и 360 м³ при давлении 0,07 МПа.

Для интенсивной флотации тонкоизмельченных материалов широко используют пневматические колонны и машины различной конструкции. В России для этих целей разработана машина ФМИЗ-3,2 с турбоцентробежным аэратором и специальным исполнением камеры, в которой зоны аэрации и всплывания разъединены.

Комбинированные технологические схемы с включением обогатительных и металлургических процессов используют при переработке сложных по составу, труднообогатимых руд цветных металлов, получение из которых только обогатительными методами высококачественных монометаллических концентратов с высоким извлечением практически невозможно (Масленицкий и Беликов, 1986; Тарасов и Бочаров, 2001; и другие).

К настоящему времени нашли применение, например, комбинированные схемы операций пирометаллургии и флотации: процесс сегрегации, включающий предварительный обжиг руды с последующей флотацией восстановленных до металла меди или никеля; плавка на фанштейн с последующим его флотационным разделением на никелевый и медный концентраты; флотационное извлечение меди из шлаков медной плавки; переработка коллективных концентратов и полупродуктов с помощью процессов ПЖВ (плавка в жидкой ванне), КИВЦЭТ (кислородно-взвешенная циклонная электротермическая плавка), «Империял Сметтинг» (плавка с возгонкой и конденсацией цинка), хлоридвозгонки и т. д.

Гидрометаллургические процессы, применяемые в комбинированных схемах, наиболее перспективны при переработке окисленных, смешанных и низкосортных сульфидных руд, бедных концентратов и полупродуктов. Например, применительно к труднообогатимым окисленным медным рудам разработаны и осуществляются в промышленном масштабе различные варианты серно-кислотного, хлоридного, аммиачного

выщелачивания и перевода меди в раствор с использованием автоклавного, чанового, кучного и подземного выщелачивания. Интенсификация методов выщелачивания осуществляется путем использования различных культур микроорганизмов, обеспечивающих повышение скорости выщелачивания в 10—20 раз, поддержания pH в пределах 1,7—3,5, добавки минеральных солей и поверхностно-активных веществ. Для извлечения меди из растворов используют процессы сорбции, экстракции, ионной флотации и цементации с последующей флотацией цементной меди.

В результате отработки экономически рациональных комбинированных флотационно-гидрометаллургических схем переработки окисленных и смешанных руд (Удоканского, Божекульского, Чатыркульского и других месторождений) созданы эффективные, механически прочные сорбенты (амфолиты АНКБ, АМК и др.) для извлечения меди и разделения меди и цинка в кислых и аммиачных средах, освоено промышленное производство экстрагентов типа ЛИКС и разработана высокопроизводительная аппаратура для экстракционного извлечения меди из растворов и пульп, а также электролитная ванна для получения катодной меди (с нерастворимыми анодами) из растворов с пониженным содержанием меди.

Перспективным направлением применения комбинированных схем при переработке труднообогатимых (например, медно-цинковых и полиметаллических) руд является выделение при обогащении не поддающихся эффективному флотационному разделению коллективных концентратов или промпродуктов и получение богатых селективных концентратов. Выделяемые коллективные концентраты и промпродукты могут перерабатываться одним из пирометаллургических или гидрометаллургических методов. Установлено, что освоение такой технологии позволит сквозное извлечение меди повысить на 3—5 %, цинка — на 10—15 %, серы — на 12—15 %, молибдена — на 1,5 %, драгоценных металлов — на 5—10 %, более полно извлекать редкие и рассеянные элементы.

Помимо повышения комплексности использования сырья применение таких схем позволит: перевести обогатительные фабрики на более грубое измельчение и за счет этого резко увеличить их производительность без дополнительных капитальных вложений; осуществить полный водооборот без строитель-

ства дорогостоящих очистных сооружений и резко сократить расход реагентов за счет остаточной концентрации их в оборотных водах; значительно упростить регулировку процесса и оснащение его средствами автоматизации; снизить эксплуатационные расходы и себестоимость обогащения.

При этом следует учитывать также, что технология обогащения в большинстве случаев позволяет (Абрамов, 1993 б):

- выдавать коллективный концентрат или промпродукт с необходимым соотношением в них основных металлов для последующего металлургического процесса. Так, можно менять отношение меди к никелю в медно-никелевых концентратах, меди к цинку в медно-цинковых промпродуктах;
- выдавать концентраты с необходимым соотношением в них флюсующих добавок с учетом характера загрязняющих примесей. Небольшое снижение качества концентратов при этом сопровождается значительным повышением извлечения металлов. Например, по данным Алмалыкской медной обогатительной фабрики снижение содержания меди в медном концентрате на 1 % по сравнению с плановым при оптимальном соотношении флюсующих компонентов в нем повышает извлечение меди на 0,3 %, молибдена — до 2 %, золота — на 2 %, серебра — на 2 %;
- обеспечивать высокую эффективность извлечения из разбавленных растворов и сточных вод ценных компонентов и тонкодисперсных веществ (посредством применения ионной флотации, электрофлотации, адгезионной сепарации и др.). Например, использование их в Японии для извлечения только меди и цинка из сточных вод обогатительных фабрик дает прибыль 250 тыс. долл/год.

1.3.4. Обезвоживание продуктов обогащения

Проблема разделения твердой и жидкой фаз применительно к обогатительным и гидрометаллургическим процессам имеет особо важное значение, поскольку при этом приходится иметь дело с большими объемами пульпы и весьма малыми размерами частиц твердой фазы. Развитие и совершенствова-

ние процессов сгущения и фильтрования осуществляют как за счет увеличения удельной производительности оборудования, так и интенсификации.

Сгущение. Модернизированы сгустители с периферическим приводом и созданы сгустители с центральным приводом больших размеров, удовлетворяющие условиям работы на открытом воздухе при температуре до -60°C , диаметром от 25 до 100 м, оснащенные системами и устройствами для автоматического подъема и опускания гребельного механизма сгустителей.

Одновременно с созданием сгустителей больших размеров проведены исследования по интенсификации работы сгустителей и созданы десятиканальные сифонные осадительные батареи (54-СГ). Установка этих батарей позволяет существенно снизить потери металла в сливе, а также уменьшить содержание частиц -10 мкм в песках, поступающих на флотацию.

Разработан радиальный сгуститель диаметром 9 м, который оснащен канальными сифонными осадительными батареями и который можно использовать в качестве не только сгустителя, но и дешламатора. Удельная производительность этого сгустителя существенно выше, чем радиального. Намечены разработка и производство радиально-канальных сгустителей диаметром 18; 30; 50 м. Создан также сгуститель с параллельными плоскостями по типу Ламелла. Этот сгуститель имеет малые габариты, легкую утепляемость, позволяющую ослабить тепловые потери, которые снижают чистоту слива. Рабочая площадь, занимаемая таким сгустителем, в 10 раз меньше, чем при использовании радиального сгустителя той же производительности.

С целью интенсификации процесса сгущения разработана технология, предусматривающая предварительную классификацию концентрата в гидроциклонах, пески которых поступают в вакуум-фильтры, а слив — в сгустители, что обеспечивает достижение большей плотности исходного питания фильтров, а следовательно, большей их производительности и облегчает работу гребкового устройства сгустителя. Кроме того, предусмотрена операция разрушения пены флотационных концентратов, выполняемая перед их классификацией в центробежном пеноразрушителе, разработанном в Механобре на основе блок-импеллера флотационной машины М6-А.

Перспективные флокулянты при сгущении продуктов обогащения — полиакриламид (ПАА) и полиокс. Исследуют свойства сухого ПАА, применение которого по сравнению с гелеобразным улучшает условия труда при растворении, повышает скорость осаждения суспензий. Ведут работы по изысканию эффективных флокулянтов неизбирательного действия, чтобы снизить общие потери со сливами сгустителей при сгущении концентратов, и селективно-действующих флокулянтов для снижения потерь ценных компонентов в тонких классах (-10 мкм) при использовании процесса сгущения перед операциями обогащения.

Для интенсификации процесса сгущения используется воздействие виброакустического, электрического, магнитного и других полей. Использование электрического поля вне сгустителей обычных типов испытывалось для уплотнения осадка при сгущении хвостовых пульп.

Фильтрация. Для фильтрации сгущенного продукта используют дисковые вакуум-фильтры, которые имеют относительно небольшую поверхность фильтрации. Для обезвоживания больших объемов концентратов разработан вакуум-фильтр с площадью фильтрации 250 м^2 .

Замена хлопчатобумажных фильтротканей на синтетические, обладающие хорошим набором осадка, высокой степенью его сброса и постоянной производительностью в течение всего периода работы, существенно улучшает результаты фильтрации, повышает удельную производительность дисковых вакуум-фильтров и срок непрерывной их работы (в 4—5 раз), увеличивает срок службы ткани и улучшает чистоту фильтрата. Если при экипировке фильтра между перфорированной поверхностью барабана фильтра и фильтротканью расположить сетку из капроновой монопнити, то срок службы фильтроткани увеличивается в 10 раз и более с одновременным увеличением удельной производительности фильтра на 15—20 %.

Интенсифицировать процесс фильтрации и снизить влажность осадка возможно посредством воздействия водяного пара, применения реагентов (обеспечивающих снижение вязкости жидкой фазы, гидрофобизацию поверхности частиц твердой фазы и т. д.), использования физических воздействий на пульпу и осадок (электроосмос и др.), новых конструкций секторов дисковых вакуум-фильтров из легких антикоррозийных

материалов (в том числе из синтетических), пресс-фильтров типа «Ларокс» (Финляндия) или КМП-22 (Россия), высоковакуумных насосов.

1.4. ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД НА ПОКАЗАТЕЛИ ОБОГАЩЕНИЯ

К основным характеристикам вещественного состава руд цветных металлов, определяющим технико-экономические показатели обогащения, относят: содержание ценных компонентов; минеральный состав; характер вкрапленности и срастания минералов; наличие в них изоморфных примесей; вторичные изменения минералов вследствие окисления, выветривания и взаимоактивации.

Содержание ценных компонентов. Руда — смесь ценных компонентов, каждый из которых может найти применение в народном хозяйстве. Степень извлечения каждого из них в отдельные концентраты зависит от его содержания в руде. При прочих равных условиях извлечение возрастает с увеличением содержания данного компонента в руде. Это обычно обусловлено тем, что содержание неизвлекаемой части его в руде более или менее одинаково и с увеличением общего содержания флотируемого компонента увеличивается доля его извлекаемой части. Однако при переработке на фабрике различных сортов руд такой связи может и не быть, если окажется, что в рудах с более высоким содержанием извлекаемого компонента он представлен труднофлотируемыми или неизвлекаемыми минералами, а в рудах с небольшим содержанием данного компонента — легкофлотируемыми минеральными разностями.

Минеральный состав. Технологические показатели по извлечению каждого компонента из руды и качество получаемых концентратов зависят от минерального состава руды, во-первых, потому, что каждый металл или элемент может быть представлен различными минералами, обладающими различной флотируемостью. Например, медь в рудах может быть представлена легкофлотируемыми сульфидными минералами (халькопиритом, борнитом, халькозином и ковеллином), гораздо хуже флотирующимися окисленными минералами (мала-

хитом, азуритом, купритом и практически неизвлекаемыми при флотации хризоколлой и алюмосиликатами меди). Разные группы минеральных форм требуют различных реагентных режимов и при их совместном присутствии трудно обеспечить оптимальные условия флотации всех минералов. Поэтому в технологической схеме обычно предусматривают раздельное флотационное извлечение, например, сначала сульфидных, затем — окисленных минералов. Изменение соотношения минеральных форм в сторону увеличения труднофлотируемых разностей извлекаемого компонента приводит к уменьшению его извлечения в концентрат.

Во-вторых, возможность селективной (избирательной) флотации зависит от степени близости физико-химических свойств разделяемых минеральных компонентов и трудности ее осуществления возрастают при разделении минералов с одинаковым анионом или катионом. Например, если флотационное отделение сульфидных минералов от несульфидных является обычно простой операцией, то разделение сульфидов протекает гораздо труднее. Трудности селективной флотации минералов с одинаковым катионом или анионом обусловлены еще и тем, что разные минеральные формы одного и того же металла или элемента обладают различными свойствами. Если, например, отделение галенита от халькопирита протекает довольно легко, то отделение его от халькозина требует особых условий.

В-третьих, селективная флотация будет осложняться при наличии в рудах легкофлотируемых алюмосиликатов, высоком содержании шламистых минералов и пород, обладающих большой поглотительной способностью по отношению к флотационным реагентам. Например, флотационное извлечение окисленных минералов свинца из сильно разрушенных руд становится практически невозможным, если в них присутствуют оксиды и гидроксиды марганца. Трудной задачей является также эффективная депрессия флотоактивных силикатов, резко понижающих содержание извлекаемого компонента в концентрате.

Влияние генезиса руд. Условия образования полезных ископаемых (генезис) определяют их строение, характер кристаллизации, изоморфизм, скорость и степень окисления и электронные свойства минералов.

Например, сульфидные руды, образующиеся в результате раскристаллизации расплавленных магм или осаждения сульфидных минералов из горячих водных растворов, отличаются

плотностью, крупнокристаллическим строением и не имеют пор. Окисленные же руды, образовавшиеся в процессе окисления и выщелачивания сульфидных руд, характеризуются обычно мелкокристаллическим строением и большим числом пор, заполненных охристо-глинистым материалом. При измельчении таких руд охристо-глинистый материал образует большое количество так называемых «первичных» шламов, оказывающих вредное влияние на флотацию.

Генезисом определяется содержание изоморфной примеси в минералах. Широкое изменение содержания изоморфного, например, железа в цинковой обманке, пентландите, молибдена в шеелите, марганца в вольфрамите оказывает существенное влияние на необходимые условия активации и депрессии изоморфных разновидностей минерала. Изоморфизм — основная причина наличия в рудах легко- и труднофлотируемых разновидностей одного и того же минерала.

От генезиса месторождения зависят соотношение концентраций электронов и дырок и характер изменения уровня Ферми у полупроводниковых минералов. Исследование влияния их на флотируемость сульфидных минералов показало, что изменение концентрации электронов в поверхностном слое минералов не требует изменения установленных ранее соотношений концентраций реагентов в граничных условиях флотации минералов, но может существенно повлиять на максимально возможное извлечение минералов в концентрат. Причина этого — нарушение условий образования диоксидногидрида на поверхности при высокой концентрации электронов или, наоборот, дырок в поверхностном слое минерала. Повысить извлечение минерала при высокой концентрации электронов можно, например, посредством применения реагентов-окислителей, а при высокой концентрации дырок — использования реагентов-восстановителей, понижающих их концентрацию в поверхностном слое до оптимальной.

Вторичные изменения минералов. Вторичным изменениям могут быть подвергнуты как рудные минералы, так и минералы вмещающих пород.

Наиболее важные изменения минералов пустой породы связаны с окремнением, каолинизацией, хлоритизацией и серицитизацией их поверхности. Каолинизация и серицитизация — основные процессы изменения полевых шпатов, для железо-

магнезиальных минералов наиболее характерна хлоритизация. В процессе вторичных изменений происходит унификация поверхностных свойств различных породных минералов при возрастании общей степени их гидрофобности и образуется большая масса легкофлотируемых серицит-хлоритовых шламов, даже при сравнительно крупном измельчении. В результате этого возрастают трудности депрессии пустой породы, предотвращения вредного влияния шламов и получения богатых концентратов.

Вторичные изменения рудных, например, сульфидных минералов связаны в основном с их окислением и взаимоактивацией.

Окисление сульфидов в зоне окисления месторождения или в процессе добычи, транспортирования, дробления и измельчения руды приводит к образованию на их поверхности более полярных соединений, чем сами сульфиды. При взаимодействии с собирателем на таких поверхностях образуются рыхлые гидрофобные шламы, затрудняющие флотацию сульфидных зерен. Наилучшие результаты в этом случае дает предварительная сульфидизация окисленной поверхности сульфидных минералов.

Наибольшие трудности при селективной флотации может вызывать взаимоактивация минералов как на самом месторождении, так и в процессе подготовки руды к флотации. Особенно трудно поддаются селекции сульфидные руды из зон вторичного обогащения, когда поверхность практически всех сульфидов железа, цинка, свинца покрыта пленками вторичных сульфидов меди. В этом случае флотируемость всех минералов становится одинаковой. Их удастся разделить только после очень тонкого измельчения — при ограниченном развитии активирующих пленок на поверхности, или только после удаления их с помощью соответствующих растворителей.

1.5. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ И ОБОГАЩЕНИЯ РУД

Целесообразность и необходимость комплексного использования руд цветных металлов обусловлены совокупностью факторов: геохимических, вследствие комплексного характера руд; технологических, в связи с наличием технологии, позво-

ляющей разделить их на основные составляющие минеральные компоненты; экономических, в связи с возможностью получения дополнительной прибыли и повышения других технико-экономических показателей (экономии капитальных затрат, трудовых ресурсов, высвобождения техники, сокращения земельного отвода и др.); экологических, поскольку безотходная технология добычи и переработки руд (при замкнутом водообороте) позволяет свести к минимуму влияние горного производства на окружающую среду.

Несмотря на многообразие типов руд цветных металлов, повышение комплексности их использования в горно-обогатительном производстве осуществляется по следующим общим направлениям.

Повышение полноты использования недр при добыче руд. Этому способствуют технологические схемы с ядерно-физическим контролем контуров рудных тел, отдельной добычей технологически несовместимых сортов руд, предконцентрацией и сортировкой горной массы, внутрирудничным усреднением состава технологических сортов руд. Такие схемы позволяют снизить потери руд и разубоживание горной массы при добыче, выделить и усреднить до необходимых кондиций технологические сорта руд, выдать часть породы, выделенной из горной массы, в виде товарной продукции, использовать остальные отходы горного и обогатительного переделов для заполнения выработанного пространства.

Особого внимания при этом требует одновременная отработка запасов месторождения, представленных окисленной и сульфидной рудами, которые могут перерабатываться одновременно по комплексной технологической схеме («Лейкшор») или отдельно по собственной технологии (на большинстве предприятий), а также кучным и подземным выщелачиванием забалансовых руд, отвалов и целиков.

Повышение полноты извлечения основных и сопутствующих цветных металлов. Извлечение основных металлов (меди, свинца, цинка, никеля) из руд в одноименные концентраты на большинстве современных обогатительных фабрик достаточно высокое (80—90 %).

Дальнейшее повышение извлечения металлов осуществляется посредством совершенствования технологии рудоподготовки с целью более полного раскрытия сростков при минимальном переизмельчении извлекаемых минералов, использо-

вания разветвленных и многостадийных схем флотации, изыскания более селективных флотационных реагентов, применения комбинированных методов обогащения и освоения новых технологических процессов.

К наиболее перспективным методам повышения извлечения цветных металлов из труднообогатимых руд относят комбинированные схемы переработки окисленных и смешанных руд методом серно-кислотного (в том числе бактериального) выщелачивания с использованием экстракционной, сорбционной или цементационной технологии извлечения меди из раствора или пульпы, а также технологию обогащения медьсодержащих и полиметаллических руд с выделением богатых селективных концентратов и коллективного продукта для последующей переработки его металлургическим способом («Империял Сметтинг», методом КИВЦЭТ, автоклавным выщелачиванием и др.). В последнем случае может быть обеспечено значительное повышение извлечения сопутствующих редких металлов, концентрируемых в полупродукте. В обычных условиях извлечение этих металлов в селективные концентраты пропорционально извлечению в них основных металлов. Выделить в отдельный концентрат удастся только молибден в виде молибденита при извлечении до 75 % из медно-порфириновых руд.

Повышение извлечения благородных металлов. Значение руд цветных металлов как дополнительного источника получения благородных металлов непрерывно возрастает.

Для извлечения свободного золота в циклах измельчения используют гидроловушки (фабрики «Хоумстейк», «Алмалыкская» и др.) и отсадочные машины (фабрики «Доум», «Зыряновская» и др.), в операциях флотации — короткоконусные гидроциклоны и щелевые концентраторы (фабрика «Алмалыкская», «Зыряновская» и др.), шлюзы (фабрики «Квемонт», «Норанда», «Магна» и др.).

Однако гравитационные аппараты позволяют извлекать золото крупностью до 0,5 мм не более чем на 90 %, а крупностью до 0,25 мм — на 70 %. Золотины размером мельче 0,1 мм улавливаются хуже, тогда как их доля составляет 30—40 % всего свободного золота. Такое золото стремятся извлечь в процессе флотации в медные или свинцовые концентраты, из которых они могут быть выделены при последующей металлургической переработке.

Если извлечение золота и серебра во флотационные концентраты оказывается недостаточно высоким, то флотационные хвосты или промпродукты подвергают дополнительно цианированию (фабрики «Квемонт», «Норанда», «Бетонг Бей» и др.). Цианированием извлекают золото и серебро также из пиритных концентратов и руды («Хоумстейк» и др.). Перспективны в этом случае комбинированные схемы с применением сорбционно-бесфильтрационных процессов извлечения золота. Кроме флотации и цианирования для извлечения мелкого золота и платины используют орбитальные шлюзы с концентрационными столами, новые специальные гравитационные аппараты центробежного типа.

Доизвлечение ценных компонентов из производственных растворов и сточных вод. Для этого используют ионную флотацию, электрофлотацию, адгезионную сепарацию, процессы сорбции и экстракции, позволяющие извлекать малые количества растворенных и тонкодиспергированных веществ из больших объемов жидкостей. Например, процесс ионной флотации внедрен на Балхашском горно-металлургическом комбинате для доизвлечения молибдена из жидкой фазы отвальных хвостов, с которыми терялось до 4 % металла. На Зырянской обогатительной фабрике применяют ионообменное извлечение золота, серебра, меди и цинка из цианистых сточных вод фабрики (слива сгустителя медного концентрата).

Попутное получение неметаллорудных и других концентратов. Руды цветных металлов являются источником получения не только цветных, редких, благородных металлов, но и сырья для многих других отраслей промышленности. Обогатительные фабрики попутно с концентратами цветных металлов получают концентраты: пиритные — для производства серной кислоты; баритовые (фабрики «Косака», «Бучанс», «Кентауская», «Салаирская» и др.) — для химической и нефтехимической промышленности; флюоритовые, полевошпатовые, тальковые, кварцевые, силлиманитовые — для литейного производства и производства строительных материалов; магнетитовые — для черной металлургии; серицитовые — для алюминиевой промышленности и др. Кроме того, хвосты фабрик — хороший материал для закладки выработанного пространства и производства микроудобрений (фабрика «Янг» и др.).

1.6. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ ПРИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПЕРЕДЕЛЕ

Извлечение свинца, меди, цинка при переработке концентратов на металлургических заводах составляет около 97 %, никеля — более 90 %. Наряду с медью на заводах медной подотрасли попутно извлекают 13 ценных компонентов и на их основе производят более 20 видов попутной продукции (оксид цинка, свинец, золото, серебро, селен, теллур, медный купорос, германий, рений, молибден, сера, никель и др.). На заводах свинцово-цинковой подотрасли помимо свинца и цинка в готовую продукцию извлекают еще 17 элементов (медь, серебро, золото, висмут, сурьма, кадмий, мышьяк, индий, сера и др.). На предприятиях никель-кобальтовой промышленности, кроме меди, никеля и кобальта, извлекают также металлы платиновой группы, золото, серебро, селен, теллур и другие компоненты.

В общей сложности из 105 известных химических элементов в цветной металлургии извлекают 74. Причем каждый элемент извлекают из сырья по специальной технологической схеме. Особой сложностью отличаются процессы, применяемые для извлечения редких металлов и редкоземельных элементов. К таким процессам относят хлорную металлургию, процессы сорбции и экстракции, металлотермическое и водородное восстановление, электронно-лучевые процессы, кристаллофизическую очистку и наращивание кристаллов. Широко применяют также электротермию, вакуумные процессы и процессы при высоких давлении и температуре.

Большое значение в повышении комплексности использования сырья, создании безотходных производств, сокращении выбросов серы с газами имеют *гидрометаллургические процессы* с применением автоклавного и бактериального выщелачивания, сорбции и экстракции. Например, процесс автоклавно-окислительного выщелачивания пирротиновых концентратов, который позволяет утилизировать 60 % серы в виде товарной, а 20—25 % — вывести в гипсовые хвосты, достичь извлечения никеля — 90,8 %, меди — 84,2 %, кобальта — 88,9 %. При реализации данного технологического процесса исключается сброс сточных вод в связи с их очисткой и повторным использованием, а железный кек можно применять в качестве сырья

для доменного производства или получения губчатого железа. В этом случае технология становится безотходной. Флотационно-сорбционная технология обеспечивает повышение извлечения меди на 12 % и сокращение переработки меди, содержащейся в руде, по полному пирометаллургическому циклу в 2 раза. Перспективно также применение методов кучного выщелачивания с экстракционным извлечением меди из раствора, что обеспечит вовлечение в переработку забалансовых руд и замкнутый цикл производства без сточных вод и отходящих газов.

1.7. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Экологические требования к горному, обогательному и металлургическому переделам при добыче и переработке руд цветных металлов — резкое сокращение отходов производства и рекультивация занятой ими поверхности; предотвращение загрязнения атмосферы и вод вредными промышленными выбросами.

Сокращение отходов производства. Решение этой задачи — комплексное их использование, создание безотходной технологии. В настоящее время резко возросли объемы вовлекаемых в переработку вскрышных пород, лежалых и отвальных хвостов, шлаков металлургических заводов, пиритных огарков, легкой фракции, выделяемой при обогащении в тяжелых средах, а также отвалов забалансовых и труднообогатимых руд. Отходы обогащения используют для закладки выработанных пространств на рудниках. Механизация и автоматизация процесса транспорта и укладки хвостов на рудниках Канады позволили практически исключить строительство дорогостоящих хвостохранилищ.

С проблемой безотходной технологии непосредственно связан вопрос упорядоченного складирования и хранения (в общей массе или пофракционно) хвостов обогащенных фабрик с целью их наиболее рационального и экономического использования (если не в настоящее время, то в дальнейшем). Поэтому в процессе технологических исследований и проектирования горно-обогатительных предприятий хвосты рассматривают как потенциальный товарный продукт с вытекающими отсюда последствиями (заблаговременная, пофракционная

классификация, упорядоченное хранение, исследования технологии доработки и области потребления, поиск потребителя).

Рекультивация земель в зоне разработки месторождения и складирование отходов производства. В настоящее время в ряде случаев (США) отказываются от разработки новых месторождений открытым способом (самым экономичным и производительным) и переходят к подземной добыче, чтобы сохранить большие территории земли в естественном виде. При рекультивации земель важная и недостаточно решенная до настоящего времени проблема — закрепление отвалов и содержание хвостохранилищ, учитывая временный характер их консервации. Хвостовые отвалы, содержащие практически 100 % частиц размером –1 мм, являются эрозионно опасными материалами, для закрепления которых от ветровой и водной эрозии используют биологический и физико-химический методы стабилизации.

Физико-химическая стабилизация выполняется образованием на пылящей поверхности хвостохранилищ покрытия с помощью вяжущих веществ (минеральных, органических и вяжущих синтетических высокомолекулярных соединений). Из них хорошо зарекомендовали себя вяжущие составы на основе органических соединений, представленных продуктами переработки нефти, сланцев, отходами целлюлозно-бумажной промышленности (водные эмульсии битума, сланцевое масло, сульфитно-спиртовая барда и т. д.). Биологическая стабилизация действующих и отработанных хвостохранилищ и отвалов предусматривает создание на эродируемой поверхности покрова из многолетних трав, посадку лесных полос, полосное размещение культивируемых растений после нанесения на нее слоя почвы (10—20 см).

Предотвращение загрязнения окружающей среды. Промышленные воды предприятий цветной металлургии загрязнены примесями твердых минеральных веществ, остатками флотационных реагентов, большинство которых токсичны (цианиды, ксантогенаты, нефтепродукты и др.), ионами тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, никеля и др.), мышьяком, фтором, ртутью, сурьмой, сульфатами, хлоридами и др. Предотвращение загрязнения ими водоемов достигается посредством совершенствования технологических процессов, системы водооборота, кондиционирования оборотных и очистки сточ-

ных вод с утилизацией ценных компонентов (Баймаханов и Алифбаева, 1988).

С целью совершенствования системы водооборота получают распространение схемы замкнутого оборотного водоснабжения со сгущением хвостов на промплощадке фабрик в открытых сгустителях больших размеров с транспортировкой и складированием сгущенных хвостов (Абрамов и Леонов, 1991; Forssberg and Hallin, 1988). При такой схеме сокращаются расходы электроэнергии на перекачку оборотных вод и хвостов, на сооружение и эксплуатацию хвостохранилищ, уменьшаются площади земельных отводов под хвостохранилища и загрязнение водоемов сточными водами.

Для предотвращения фильтрации вод из хвостохранилищ, куда поступают обычно и рудничные воды, применяют новые способы и конструкции противифльтрационных устройств с использованием водоупорных свойств намывного материала; разрабатывают эффективные типы и конструкции дренажных устройств, включая разработку обратных фильтров для складываемых тонкодисперсных материалов с учетом их химического состава. Для снижения содержания вредных веществ в промышленных водах разрабатывают технологические режимы разделения коллективных свинцово-цинково-медных и других концентратов с применением нетоксичных реагентов и частичным или полным исключением цианида. Интенсификация осаждения взвешенной фазы в сгустителях и хвостохранилище достигается посредством применения флокулянтов (например, полиакриламида и др.) и коагулянтов (извести, железного купороса и др.). Для грубой очистки и осветления промышленных сточных вод могут быть использованы методы адгезионной сепарации.

При очистке и кондиционировании промышленных вод наиболее часто (например, в России) используют метод хлорирования (хлорной известью, жидким хлором, гипохлоритной пульпой), позволяющий очищать пульпу от цианидов. Однако хлорирование повышает жесткость оборотных вод, увеличивает концентрацию в них хлоридов и сульфоксидов, затрудняющих ведение процессов селективной флотации. Поэтому метод хлорирования постепенно вытесняется более совершенными методами очистки.

Из новых методов, позволяющих очищать промышленные воды также от цианидов, сернистых соединений, поверхностно-активных соединений, ионов тяжелых металлов, получают раз-

витие обработка озонем, перекисью водорода, продувка углекислым газом, биохимические методы очистки, в том числе с применением высших водных растений и адаптация микроорганизмов.

Однако эти методы не всегда позволяют решить проблемы очистки вод до необходимых кондиций от мышьяка, фтора, молибдена, вольфрама, масел и нефтепродуктов, добиться обессоливания сточных вод, предотвратить зарастание трубопроводов карбонатом кальция.

Наиболее перспективен комплексный подход к решению задач очистки вод и утилизации ценных компонентов. Он заключается в применении для этих целей комбинированных химико-обогащительных, химико-металлургических и электрохимических процессов (ионная и электролитическая флотация ионов, молекул и осадков, сорбция и экстракция катионов цветных и редких металлов, постоянно- и переменноточковая обработка вод с целью избирательного осаждения, окисления или восстановления компонентов промышленных вод).

Причем ионная флотация не ограничивается только флотацией ионов, она может быть применена для извлечения заряженных коллоидов, некоторых незаряженных коллоидов, гидрозолей и др. Она успешно используется для извлечения или доизвлечения металлов из технологических растворов гидрометаллургической переработки руд и концентратов, концентрирования относительно дорогих металлов — благородных, редких, рассеянных — и разделения их на близкие по свойствам элементы, очистки вод отстойников, хвостохранилищ, переработки промышленных оборотных и бытовых вод, извлечения ценных компонентов из рек, морей при относительно высокой производительности и селективности.

Очистка сточных вод по схеме, включающей операции ионной флотации, осаждения, флотации осадка и ультратонких частиц сульфидных минералов, с использованием специальных флотационных машин на трех японских фабриках («Камиока», «Тошибора» и «Шикама»), работающих с применением цианида, позволила получить дополнительно (за счет извлечения меди и цинка из вод при их очистке) прибыль в размере более 200 тыс. долл/год. Следует отметить, что использование органических сорбентов для очистки вод сдерживается их высокой стоимостью. В связи с этим чаще применяют неорганические ионообменные материалы (фосфаты, арсенаты, сульфаты тита-

на, цеолиты, шлаки заводов фосфорных солей, шламы глиноземного производства, золу ТЭЦ), а из органических материалов — древесную стружку и опилки, рисовую шелуху и др.

Оборотные воды необходимо кондиционировать с учетом требований технологического процесса, в который их подают. Применительно к флотации эти требования описываются физико-химической моделью процесса, которая может служить заданием функциональному блоку систем автоматического контроля и регулирования процесса кондиционирования оборотных вод.

Детерминированные физико-химические модели процессов и селективной флотации, используемые в системах автоматизации, обеспечат надежную их оптимизацию даже при использовании оборотных вод и возможность перехода от нерационального способа очистки сточных вод с химическим разрушением реагентов к кондиционированию оборотных вод без разрушения необходимых в процессе реагентов, но с извлечением и утилизацией ценных компонентов (например, растворенных цветных и благородных металлов). Для реализации физико-химических моделей в системах автоматического контроля и регулирования процессов кондиционирования оборотных вод и флотации необходимы датчики концентрации реагентов в пульпе. Датчики и измерительные приборы необходимы также для контроля состава промышленных вод и систем автоматического регулирования процессов очистки сточных вод, чтобы обеспечить надежную защиту водоемов от загрязняющих веществ.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ К ПЕРЕРАБОТКЕ И ОБОГАЩЕНИЮ

2.1

**Технологические требования к качеству
руд, поступающих на обогащение**

2.2

**Геолого-технологическое картирование
месторождений**

2.3

Усреднение руд и продуктов их обогащения

2.4

Промывка руд

2.5

Предварительная концентрация руд

2.6

Схемы дробления

2.7

Схемы измельчения

2.8

**Особенности режимов и схем
измельчения окисленных и смешанных
руд цветных металлов**

2.9

**Подготовка пульпы к флотации в процессе
измельчения и кондиционирования**

2.10

**Влияние крупности измельченного материала
на выбор флотационных машин,
режимов и схем флотации**

2.11

**Принципы построения и оформления
операций флотационного цикла**

2.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ РУД, ПОСТУПАЮЩИХ НА ОБОГАЩЕНИЕ

Вовлечение в эксплуатацию все более бедных и труднообогатимых руд приводит к наращиванию объемов горных работ. Высокоэффективные системы разработки и высокопроизводительное оборудование большой единичной мощности, применяемые с целью снижения себестоимости добычи, приводят к повышению разубоживания, еще большему ухудшению качества полезного ископаемого, возрастанию трудностей в обогатительном переделе и резкому падению технологических, экономических показателей обогащения и комплексности использования сырья. Жесткая связь циклов добычи и обогащения полезных ископаемых обеспечивает получение максимальной общей эффективности горно-обогатительного комплекса только при соблюдении следующих обязательных условий по качеству руд, поступающих на обогащение (Абрамов и Леонов, 1991):

- максимально возможное удаление породы из крупнокусковой и дробленой горной массы, чтобы снизить бесполезные энергетические, капитальные и эксплуатационные затраты на дробление, измельчение и обогащение, обеспечить более полное раскрытие сростков минералов и за счет этого повысить качество концентратов, извлечение в них ценных компонентов и комплексность использования сырья;
- раздельная добыча и переработка технологически несовместимых сортов руд. Совместная переработка различных по вещественному составу (например, соотношению содержаний ценных компонентов и их минеральных форм, характеру вмещающих пород, текстурно-структурным особенностям др.) сортов руд приводит к резкому падению технологических и технико-экономических показателей обогащения. На большинстве горно-обогатительных предприятий перерабатывают руды 2—3 сортов, на некоторых 8—11 («Сартори» в Италии, «Сулливан» в Канаде и др.). Раздельная добыча и переработка технологических сортов руд позволяет (по сравнению с их валовой выемкой и пере-

работкой) резко повысить показатели обогащения, комплексность использования сырья, в том числе извлечение благородных металлов: золота и серебра из медных, медно-цинковых и полиметаллических руд, платины и платиноидов — из медно-никелевых руд;

- постоянство содержаний ценных компонентов, вредных примесей и физико-механических свойств, близких к «проектным» показателям каждого технологического сорта руды, для которых и предназначена разработанная технология комплексной переработки и обогащения, с целью получения максимально возможных технологических и технико-экономических показателей.

Выполнение перечисленных условий по качеству руд, поступающих на обогащение, достигается на основе взаимодействия геологов, горняков и обогатителей. Сущность такого взаимодействия — изучение технологических свойств руды еще в недрах, формирование технологических потоков руды, однородных по составу, выделение в поточном, порционном режимах и на сепарационном комплексе (с помощью операций предконцентрации) отвалных крупнокусковых хвостов, обеспечение оптимальной схемы дезинтеграции руды с минимизацией энергозатрат в системе взрывание — дробление — измельчение (самоизмельчение) и получение заданного гранулометрического состава материала на выходе измельчения.

Соответствие качества планируемой к переработке («проектной») руды, оптимальной для выбранной схем рудоподготовки и обогащения и фактически поступающей на обогащение, обеспечивается (Абрамов, 1983; 1990):

- предварительным технологическим изучением руд месторождения, в результате которого должно быть осуществлено технологическое картирование месторождения;
- перспективным планированием и оперативным управлением качеством руды в процессе горно-транспортных работ;
- рудничным и фабричным усреднением руды.

2.2. ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Основная задача геолого-технологического картирования месторождений — получение достоверной технологической оценки качества руды в недрах, ее неоднородности и сортно-

сти. В ходе его проведения на основе детального изучения вещественного состава, текстурно-структурных особенностей, физико-механических свойств и обогатимости руд по большому числу малообъемных проб выделяют, изучают и геометризируют технологические сорта и разновидности руд. При использовании ЭВМ в комплексе с графопостроителем возможны автоматическая классификация, выделение и построение на планах контуров сортов руды с одновременным вычислением показателей их качества в любых заданных объемах.

Результаты рудокартирования — основа управления качеством добываемых руд; их используют при проектировании и эксплуатации ГОКов. Они позволяют объективно оценить необходимость раздельной добычи и переработки руд, правильно решать задачи усреднения руд, предконцентрации и управления качеством рудного сырья, оценки блочности рудного массива и природной концентрации макротрещин в единице объема, структурной дефектности и прочностной способности на взрывное разрушение.

Данные технологического картирования позволяют (Абрамов, 1983, 1986; Харлампиев и др., 1992):

- составить графики отработки месторождения с учетом всех особенностей вещественного состава и обогатимости руд различных участков и горизонтов, разработать и создать (применительно к этим участкам) гибкие технологические схемы и режимы, обеспечивающие получение высоких показателей обогащения и комплексное использование сырья;
- определить запасы и возможное извлечение извлекаемых компонентов по каждому типу и сорту, по периодам эксплуатации, рудным телам, горизонтам и участкам месторождений;
- разработать при проектировании горно-обогатительных предприятий обоснованные системы стабилизации качества руд при отработке месторождения за счет усреднения руд при добыче, транспортировании, складировании, бункеровании и т. д.;
- оценить возможности предварительной сортировки руд по концентрации извлекаемых компонентов, вещественному составу, обогатимости с выделением отвальных продуктов на стадии первичного или среднего дробления в результате разделения по плотности (в тяжелых средах или

отсадкой), твердости и крупности (на грохотах), цвету, блеску, люминесценции (на фотометрических сепараторах), естественной или наведенной радиоактивности (на радиометрических сепараторах) и другим различиям в свойствах разделяемых минералов или минеральных ассоциаций;

- оценить твердость минералов и механическую прочность агрегатов, крупность вкрапленности минералов и их взаимопрорастание, контрастность прочностных свойств компонентов руды и ее измельчаемость, учитываемые при разработке схемы рудоподготовки и оптимизации степени измельчения.

2.3. УСРЕДНЕНИЕ РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Руды, поступающие на обогащение из различных участков месторождения, обычно отличаются по вещественному составу, физико-механическим свойствам и обогатимости, тогда как высокие и устойчивые показатели работы фабрики во многом определяются стабильностью их состава.

На рис. 2.1 показана зависимость недоизвлечения меди и цинка от среднего квадратичного отклонения их содержания в руде на одной из медно-цинковых фабрик России. Усреднение руды (по содержанию металлов) обеспечивает повышение извлечения меди на 0,8 %, цинка — на 2,5 %. Такое же усреднение на полиметаллической фабрике позволяет повысить извлечение в одноименные концентраты меди на 1,5 %, свинца — на 2,5 % и снизить содержание свинца в медном концентрате на 1 %, а меди в свинцовом концентрате на 1,5 % при одновременном уменьшении расхода реагентов на 25 % (Абрамов, 1983).

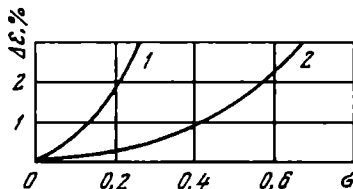


Рис. 2.1. Зависимость недоизвлечения $\Delta\epsilon$ меди (1) и цинка (2) от среднего квадратичного отклонения σ их содержания в руде

Мероприятия по усреднению руды на руднике и фабрике должны дополнять друг друга и обеспечивать снижение амплитуды и частоты колебаний всех показателей качества руды, оказывающих влияние на эффективность технологического процесса, а именно: содержания металлов, элементов и вредных примесей, соотношения их минеральных форм и степени окисления руды, характера и крупности вкрапленности минералов, активации и взаимоактивации их, содержания крупных (+300 мм) и мелких (–100 мм) классов крупности в руде и ее измельчаемости, влажности, глинистости и некоторых других параметров качества руды, необходимость стабилизации которых может выявиться в конкретных условиях работы фабрики.

Однородность вещественного состава руды и стабилизацию на необходимом уровне амплитудных и частотных характеристик колебаний показателей ее качества (в частности, продолжительности периода однозначных отклонений качества от среднего уровня) обеспечивают *на руднике* с помощью перспективного и оперативного геолого-технологического планирования горных работ в режиме усреднения, управления горно-транспортными работами в режиме усреднения при широком использовании ядерно-физических методов контроля качества руды, усреднения руды на сортовых или смесительных усреднительных складах. На новых (например, медных фабриках) усреднение осуществляется за счет одновременной выемки руды из различных участков месторождения в соответствии с обработанными на ЭВМ результатами оперативной эксплуатационной разведки и анализа получаемых из буровзрывных скважин продуктов на вещественный состав и обогатимость. Эксплуатация усреднительных складов на рудниках и приемных устройств на фабрике должна исключать смешивание руд разных месторождений в корпусе дробления.

Для усреднения руды и продуктов обогащения на фабрике используют склады недробленной и дробленной руды (сортовые или смесительные), специальные усреднительные штабельные склады, бункеры руды (сортовые или смесительные), гидравлические смесители, компенсационное усреднение, усреднение с помощью «сдвига фазы», а также применяют традиционные технологические операции и оборудование, обеспечивающие в определенных условиях уменьшение изменений показателей качества (например, сгустители, сборные зумпфы, контактные чаны и т. д.).

Шихтовку дробленой руды методом укладки в штабели используют, например, на Гайской фабрике. Для усреднения полиметаллической руды сложного состава на одной из фабрик России предусмотрен усреднительный склад, оборудованный сбрасывающей конвейерной тележкой и заборной усреднительной машиной, при обеспечении рудником такого порядка выдачи руды, при котором периоды отклонений содержания металлов в большую или меньшую сторону от среднеплановых не превышали бы двух-трех смен (Абрамов, 1983).

Руды, характеризующиеся резкими колебаниями их вещественного состава, усредняют и перерабатывают обычно по сортам («Нчанга», «Сулливан», «Лейкшор» и др.). При невозможности такой переработки руд их тщательно усредняют перед обогащением. Шихтовку руды с автоматизированным поддержанием заданного соотношения сортов руд в смеси используют, например, на Зырянской и некоторых японских фабриках. Руды усредняют за счет организации разгрузки бункера главного корпуса с помощью системы одновременно работающих питателей при автоматическом регулировании массы руды, поступающей с отдельных питателей. Дальнейшее усреднение питания флотации достигается подачей измельченной руды в общий пульподелитель между секциями (Абрамов и Леонов, 1991).

Усреднение качества руды и продуктов обогащения, обеспечивая стабилизацию технологического процесса на оптимальном уровне и эффективную работу систем автоматизации, позволяет повысить производительность фабрики (на 10—20 %), извлечение металлов (на 0,5—5 %), качество концентратов и снизить расход реагентов (на 10—15 %) (Абрамов, 1983; Бочаров и Рыскин, 1993).

2.4. ПРОМЫВКА РУД

Предварительная промывка большинства окисленных, смешанных и некоторых сульфидных руд обусловлена значительным содержанием в них первичных шламов, представленных охристо-глинистой массой гидроксидов железа и растворимых солей. Высокое содержание глины, например, в сульфидно-окисленных медных и свинцово-цинковых рудах существенно затрудняет их хранение в бункерах и поточное про-

хождение через дробилки («запрессовывающая» их), грохоты («замазывающая» отверстия сит), вызывает чрезмерный расход реагентов и не позволяет получать удовлетворительные показатели обогащения без предварительного удаления глины промывкой.

Предварительная промывка вызвана еще и тем, что извлечение меди, свинца и цинка из удаляемых охристо-глинистых шламов обычно можно осуществить только специальными металлургическими или химическими методами. Удаление шламов из крупнодробленой руды обеспечивает, кроме того, возможность применения для этих руд процесса обогащения в тяжелых суспензиях, осуществлению которого шламы препятствуют. При промывке удаляются также растворимые соли, что является наиболее эффективным методом устранения их вредного действия на флотацию.

Крупнодробленые руды промывают в бутарах, скрубберах, корытных мойках, на грохотах с выделением шламов для обогащения в отдельном цикле. Например, на фабрике «Амакан» медные руды промывают в скрубберах, обезвоживают на грохотах и в спиральных классификаторах, слив направляют на шламовую флотацию (Абрамов и др., 1991 б).

На фабрике «Нчанга» дробленую до –125 мм руду промывают на грохоте водой под высоким давлением; материал –8 мм поступает на классификаторы, из которых пески направляют в бункер дробленой руды, а слив — в гидроциклон. Слив гидроциклона поступает в буферный чан и перед флотацией подвергается обесшламливанию (по –5 мкм) в сгустителях (Абрамов, 1986).

Предварительную промывку с удалением в отвал тончайших шламов применяют также при обогащении сульфидных руд (на фабриках Японии, Филиппин, Болгарии, фабрике «Чаканей» и др.), окисленных и смешанных свинцовых и свинцово-цинковых руд месторождений Европы, Азии и Африки (Абрамов и др., 1991).

Типовая схема промывки крупнодробленых руд на грохоте показана на рис. 2.2.

При использовании в технологической схеме промывки мельницы самоизмельчения на ее разгрузочной цапфе устанавливают грохот-бутару с отверстиями размером 5 мм. Для обработки выделенной фракции –5 мм используют обычно спиральный классификатор, а для обработки слива этого класси-

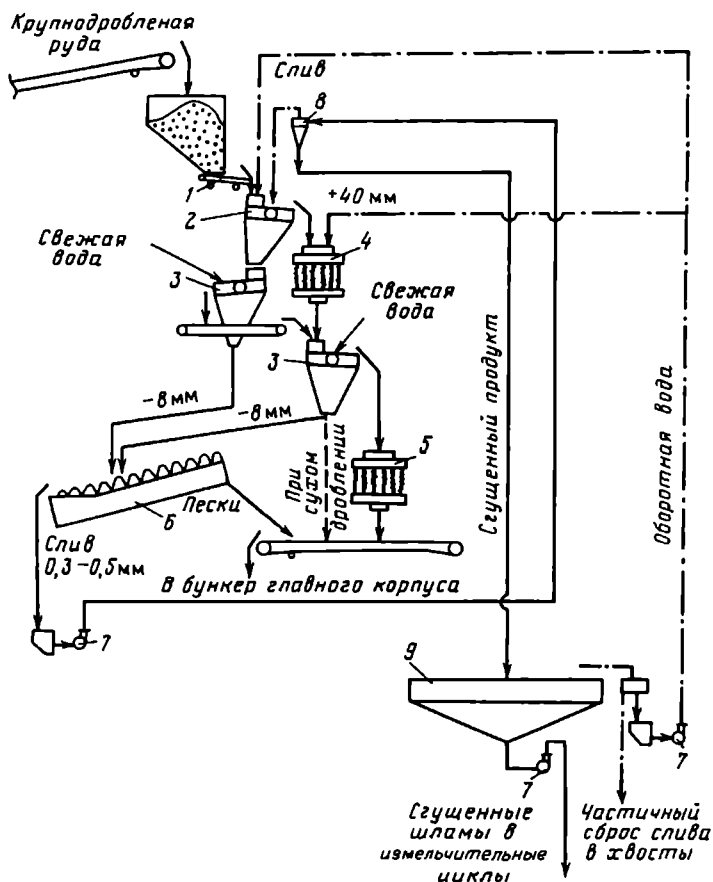


Рис. 2.2. Схема цепи аппаратов для промывки крупнодробленой руды на грохоте:

1 — лотковый питатель тяжелого типа; 2, 3 — грохоты; 4 — дробилка КСД; 5 — дробилка КМД; 6 — двухспиральный классификатор; 7 — песковый насос; 8 — гидроциклон; 9 — сгуститель

фикатора — гидроциклон. В результате такой обработки получают мытую кусковую руду, песковую руду и шламы ($-0,088$ мм), направляемые на флотацию в отдельном цикле. Промывка сильновлажных и глинистых руд позволяет существенно улучшить условия рудоподготовки и технологические показатели их обогащения при сокращении расхода реагентов и повышении производительности фабрики.

2.5. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РУД

Предварительная концентрация крупнодробленых руд в тяжелых суспензиях, отсадкой или радиометрической сортировкой позволяет при благоприятных особенностях их вещественного состава (Абрамов, 1983, 1986; Абрамов и др., 1991 b; Vesely, 1986):

- отделить значительную часть породы из крупнодробленной руды (фабрики «Зырянская», «Мехерник», «Меслула» и др.) и за счет этого снизить удельные затраты на измельчение, флотацию и тем самым себестоимость переработки сырья, расширить сырьевую базу месторождений посредством вовлечения в переработку забалансовых руд и резко снизить стоимость добычи руды за счет применения более эффективных систем отработки, но связанных со значительным разубоживанием руд. Например, предварительное обогащение свинцовых сульфидно-окисленных руд на фабрике «Меслула» в тяжелых суспензиях позволяет выделить до 65 % породы с отвальным содержанием в ней свинца, повысить его содержание в руде, поступающей на флотацию, в 2—2,5 раза и извлечение в концентрат (до 83,46 %), снизить себестоимость обогащения руды на 40 %;
- получить и вывести из процесса иногда уже на предварительной стадии обогащения часть материала в виде готовой продукции, например, крупнокускового свинцового концентрата (фабрики «Ожел Бялый», «Мибладен» и др.), крупнокускового металлургического флюорита и кианитового концентрата из руд некоторых месторождений (Кейвского, Покров-Киреевского, Усуглинского и др.) при одновременном повышении сортности основной продукции, общего извлечения полезных компонентов и снижении себестоимости обогащения. В качестве товарного продукта могут быть использованы и хвосты (легкая фракция) предварительной концентрации руд. Например, на фабриках «Ремсбек», «Эренфридерсдорф», «Хелжин» их реализуют в качестве строительного материала или заполнителя бетона, на фабрике «Мэскот» — железнодорожного балласта, «Сулливан» и на итальянских фабриках — закладочного материала, на некоторых фабриках — удобрений. Легкая

фракция обогащения руд в тяжелых суспензиях на Зыряновской фабрике пригодна для изготовления бетона, асфальтобетона, в качестве железнодорожного балласта, для закладки горных выработок и т. д.;

- разделить руды (например, на сплошные и вкрапленные) и обеспечить их усреднение по сортам, раздельная переработка которых всегда эффективнее. Применительно к медно-никелевым рудам Талнахского месторождения это позволяет повысить извлечение платины на 45 %;
- решить некоторые технологические проблемы выделения в отдельную фракцию вредных примесей, удаление которых (например, перед флотацией) существенно повышает извлечение полезных компонентов и качество концентратов. Так, удаление 80 % бетона в легкую фракцию перед флотацией руд Текелийского месторождения позволяет повысить извлечение свинца на 5 %;
- снизить расходы на транспортировку сырья на обогатительную фабрику при предварительной концентрации руд на руднике.

Около 30 % всего объема руд цветных металлов подвергаются предварительной концентрации, что особенно целесообразно при очень малой стоимости забалансовых руд, использовании систем с массовым обрушением, вызывающим значительное разубоживание руд, высокой стоимости обогащения, увеличении производительности рудника в случае ограниченной мощности обогатительной фабрики, эксплуатации месторождений, сложенных маломощными рудными телами или рудными телами сложной конфигурации, перемежающимися прослойками пустой породы.

Наиболее широкое применение для предварительной концентрации руд цветных металлов (фабрики «Зыряновская», «Меслула», «Блайберг», «Хитахи», «Муквамба» и др.) получил процесс разделения в тяжелых суспензиях.

Основные преимущества предконцентрации руд в тяжелых суспензиях обусловлены (Абрамов, 1983; Абрамов и др., 1991 b; Borkowski and Pudlo, 1986; Vesely, 1986):

- возможностью эффективно перерабатывать большие объемы минерального сырья (до 600—1000 т/ч) широкого диапазона крупности (от 2 до 300 мм) с разделением его на продукты при незначительной разности в плотности разделяемых минералов (с точностью $\pm 3 \text{ кг/м}^3$);

- невысокими капитальными затратами и эксплуатационными расходами, обусловленными незначительным расходом электроэнергии, воды, утяжелителя и небольшим штатом обслуживающего персонала;
- легкостью автоматизации технологического процесса.

Отличительная особенность обогащения руд в тяжелых суспензиях — высокая точность разделения в сепараторах, сравнительно простых по конструктивному оформлению и технологическому обслуживанию.

Обогащению в тяжелых суспензиях под воздействием обычных сил гравитации в барабанных, конусных и других типах сепараторов подвергают материал крупнее 5—10 мм. Более мелкий материал обогащают в центробежном поле — в гидроциклонах и центрифугах.

Типовые схемы цепи аппаратов при использовании в качестве разделительных аппаратов конусного или барабанного сепаратора и тяжелосредних гидроциклонов показаны на рис. 2.3 и 2.4. В обоих случаях в качестве утяжелителя используют ферросилиций или его смесь с магнетитом при общем расходе около 200 г/т. Для регенерации утяжелителя из разбавленных суспензий применяют магнитную сепарацию. Плотность тяжелой суспензии регулируется, как правило, автоматически с точностью от 2 до 2,5 кг/м³. Рудную пульпу и тяжелую суспензию (фабрики «Хосокура», «Рунберг» и др.) подают в гидроциклоны либо насосом (рис. 2.4, а), либо самотеком (рис. 2.4, б). Схема с подачей питания насосом требует меньших капитальных затрат, чем схема с подачей питания самотеком, и позволяет регулировать давление питания. Однако гидроциклоны с подачей питания самотеком работают более устойчиво, а капитальные затраты можно снизить, если после грохочения руду ленточным конвейером поднять на необходимую высоту и получить таким образом нужный напор (см. рис. 2.4, б).

Качество обогащения в гидроциклоне (по данным Механобра) для большинства руд выше, чем на отсадочных машинах, и лишь незначительно уступает качеству разделения в тяжелых жидкостях. Однако процесс разделения мелких классов руды в тяжелосредних гидроциклонах пока не получил широкого распространения в практике обогащения в основном по техническим причинам (трудности подготовки руды, дренажа и регенерации суспензии, износ гидроциклонов,

большие потери утяжелителя, отсутствие эффективных грохотов и изнosoустойчивых насосов).

Производительность установок для предконцентрации руд в тяжелых суспензиях составляет 10—750 т/ч при себестоимости обогащения 0,16—0,9 долл/т.

Выход легкой (отвальной) фракции при предконцентрации, например, полиметаллических руд составляет 20—70 % при потерях свинца в ней 0,2—5 %, цинка — 1—20 %. С введением операции предварительного обогащения руд в тяжелых суспензиях производительность фабрики «Сулливан» увеличилась с 8,5 до 11 тыс. т/сут, «Мехерник» — с 5 до 6 тыс. т/сут, «Бункер Хилл» — с 1,5 до 2,7 тыс. т/сут, «Эренфридерсдорф» — в 2,5 раза (Абрамов и Леонов, 1991).

Капитальные затраты на строительство установок для обогащения в тяжелых суспензиях значительно ниже затрат на эквивалентное расширение фабрики и окупаемость их обычно не превышает 1—1,5 года (Абрамов, 1983).

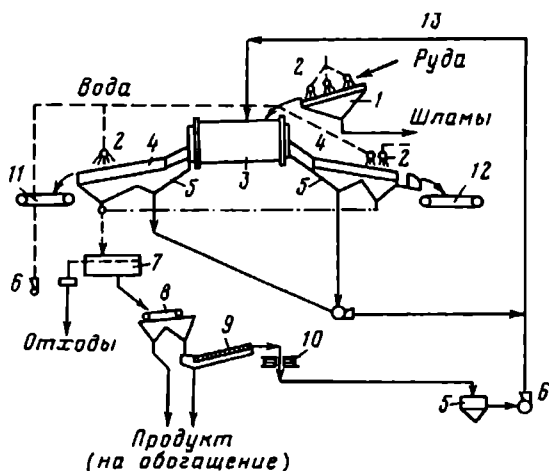


Рис. 2.3. Типовая схема цепи аппаратов процесса разделения крупнозернистого рудного материала в тяжелых суспензиях:

1 — грохот; 2 — разбрызгиватели циклонного типа; 3 — барабанный или конусный сепаратор; 4 — вибрационные грохоты; 5 — конусы; 6 — насосы; 7 — сгуститель; 8 — магнитный сепаратор; 9 — спиральный классификатор; 10 — демагнитизатор; 11 — ленточный конвейер легкой фракции; 12 — ленточный конвейер тяжелой фракции; 13 — тяжелая суспензия

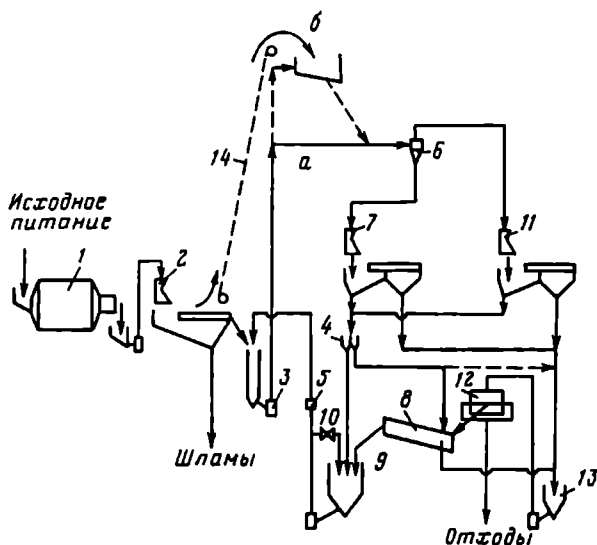


Рис. 2.4. Схема цепи аппаратов установки для разделения в тяжелой суспензии с подачей питания в гидроциклон насосом (а) и самотеком (б): 1 — дезинтегратор; 2 — грохот для отмычки шламов; 3 — питающий насос гидроциклона; 4 — делитель; 5 — датчик контроля плотности; 6 — гидроциклон; 7 — грохот для тяжелой фракции; 8 — сгуститель; 9 — емкость для тяжелой суспензии необходимой плотности; 10 — регулировочный кран для подачи воды; 11 — грохот для легкой фракции; 12 — магнитный сепаратор; 13 — емкость для разбавленной тяжелой суспензии; 14 — ленточный конвейер

Эксплуатационные затраты на обогащение в тяжелых суспензиях в 3—5 раз меньше затрат на измельчение до флотационной крупности и во столько же раз меньше затрат на флотацию руды. Расход электроэнергии на обогащение руды в тяжелых суспензиях составляет 0,64—3,7 кВт·ч/т руды, или 2,5—4 % общего расхода ее на фабрике («Ремсбек», «Мегген» и др.), воды — 0,4—1,4 м³/т, или около 10 % общего ее расхода, численность рабочих — 2—8 % их списочного состава на фабрике (Абрамов и др., 1991 б).

В целом себестоимость переработки руд с предварительной концентрацией их в тяжелых суспензиях примерно на 25—30 % меньше, чем при непосредственном обогащении всей руды. Экономическая эффективность применения предварительной концентрации руд резко возрастает при использовании легкой фракции в качестве товарного продукта.

Конкурирующим и параллельно развивающимся методом предварительной концентрации руд является отсадка, поскольку она лишена таких недостатков, свойственных процессу обогащения в тяжелых суспензиях, как капитальные затраты на строительство цехов, отмывка материала от глинистых частиц и невозможность увеличения плотности суспензий выше 3200 кг/м^3 с хорошими реологическими свойствами. Однако точность разделения и выход легкой фракции при применении отсадки меньше. Поэтому эффективность ее использования для предварительной концентрации руд уменьшается с повышением стоимости последующего их обогащения.

Комбинированные схемы обогащения руд в тяжелых суспензиях с использованием отсадки для предконцентрации мелких классов применяют в Великобритании и Франции, Казахстане и России.

Для автоматической сортировки созданы высокопроизводительные сепараторы (фирм «Гансонз Сортекс», Великобритания, «Ор Сorterз», США и др.), использующие различие в цвете, блеске, электропроводности, естественной и наведенной радиоактивности разделяемых минералов, способности ослаблять радиоактивное излучение и отражать электромагнитные волны различной длины. Их появление способствует более широкому применению метода автоматической рудосортировки при обогащении различных типов руд.

Так, сепараторы фирмы «Ор Сorterз», использующие различие в электропроводности минералов и позволяющие обрабатывать материал крупностью 20—250 мм с производительностью 20—350 т/ч, применяют для выделения самородной меди (в Канаде и Австралии) и обогащения медно-никелевых руд крупностью 90—200 мм при извлечении 97,9 % никеля и 97,5 % меди (в Канаде).

В Австралии на радиометрической установке «Ор Сorterз» (модель 10) осуществляют предконцентрацию сульфидных полиметаллических руд крупностью $-76 +19$ мм, обеспечивая извлечение в концентрат, %: свинца — 94,2—97,2; цинка — 92,8—97,9; меди — 86,8—88,4; серебра — 95,3—97,6 и золота — 95,2 при выходе концентрата 36,5—50,5 %. Аналогичную установку используют в Австралии для предконцентрации медно-серебряных руд крупностью $-203 +9$ мм с извлечением меди 98,9 %, серебра 98 %. Для отделения малахита от известняка

при предконцентрации окисленных медных руд крупностью $-12,7 +6,4$ мм используют сепаратор «Сортекс-621М», обеспечивающий извлечение меди 82,8 % (Абрамов и др., 1991 б).

Хорошие результаты рентгенорадиометрической сепарации были получены в Финляндии при исследовании руд цветных металлов (Ni, Cu, Zn, Co, Cr) с помощью сепараторов типа PRECON (Vesely, 1986). При применении радиорезонансной сепарации рудопоток смеси руд, добываемых на Змеиногорском руднике (Россия), может быть разделен на два технологических сорта (баритовый и полиметаллический) для последующего их раздельного обогащения (Пеньковский и др., 1992).

2.6. СХЕМЫ ДРОБЛЕНИЯ

Выбор схемы дробления зависит от принятой схемы последующего измельчения и осуществляется с учетом физических свойств и особенностей исходной руды (крепости, трещиноватости, наличия готового по крупности продукта, влажности, глинистости), возможности предварительной концентрации руды в процессе рудоподготовки. Схема дробления руды представляет собой стадийный процесс сокращения ее крупности от начального до конечного размера, оптимального для последующего измельчения или предварительного обогащения (например, в тяжелых суспензиях).

Максимальная крупность кусков конечного дробленого продукта, поступающего на измельчение, для мельниц рудного само- и полусамои измельчения не должна превышать 300—350 мм, для стержневых мельниц — 15—20 мм, для шаровых — 10—13 мм. При использовании стержневых и шаровых мельниц и открытого цикла в последней стадии дробления она может быть повышена при переработке трещиноватых, легко разрушающихся в начальной стадии измельчения, а также глинистых сильнокаолинизированных и влажных руд. Конечные продукты дробления необходимой крупности получают при работе обычных конусных дробилок (КМД) в замкнутом цикле с грохотами или в открытом цикле при условии применения в дробилках КМД футеровок специальной конструкции (продукт -20 мм) и инерционных дробилок (продукт $-10—12$ мм).

В зависимости от способа добычи руды и процесса (способа) рудоподготовки (рудного самоизмельчения или измельчения мелкодробленой руды стальной средой), а также производительности фабрики схема может иметь одну, две или три стадии дробления.

Одностадиальную схему дробления (крупное дробление) часто без предварительного грохочения используют при последующем самоизмельчении или полусамоизмельчении (с добавками 4—8 % шаров) руды (фабрики «Кобар», «Камото», «Мангула», «Эртсберг», «Нептун», «Блэк» и др.). В остальных случаях на действующих фабриках используют обычно двух- и трехстадиальные схемы дробления с открытым (рис. 2.5, а, в, г) и замкнутым (рис. 2.5, б, д) циклами в последней стадии («Колон», «Сью Эл», «Эрдэнэт», «Мамут», «Бугенвиль» и др.). Предварительное грохочение перед I стадией дробления при наличии достаточного запаса в производительности дробилки, выбираемой по размеру максимального куска руды, необязательно (Абрамов и Леонов, 1991).

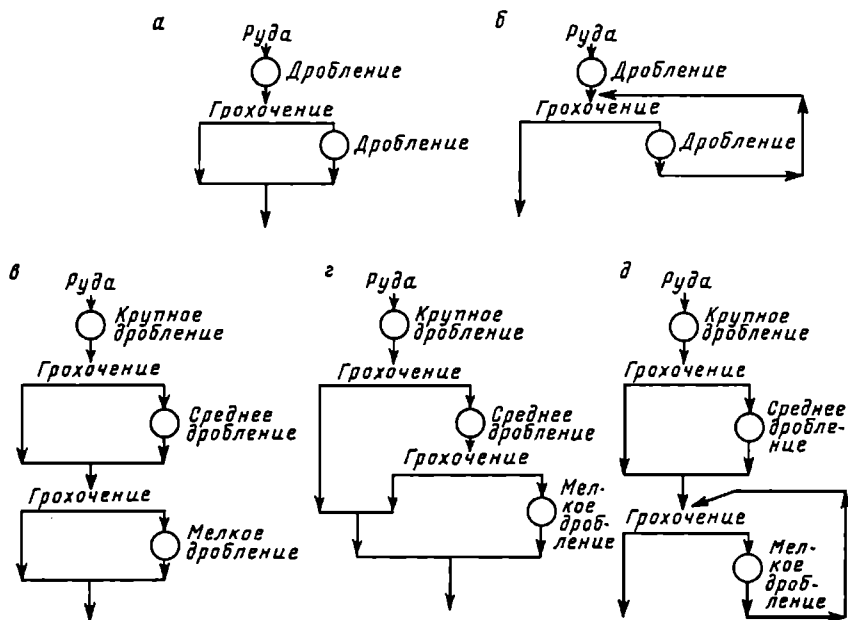


Рис. 2.5. Двухстадиальные (а, б) и трехстадиальные (в—г) схемы дробления

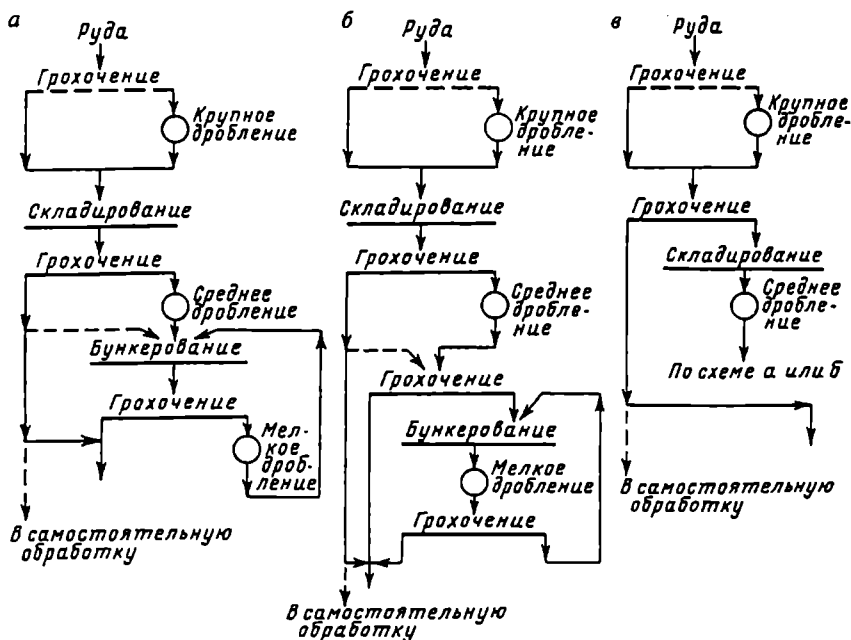


Рис. 2.6. Рекомендуемые трехстадиальные схемы дробления

Разработка и освоение высокоэффективных, работающих в тяжелых условиях грохотов привели к развитию схем с выделением первичной мелочи в начале процесса и замкнутым циклом в последней стадии дробления для получения продукта крупностью 16—19 мм, поступающего в стержневые, и 10—13 мм — в шаровые мельницы. При этом все более широкое использование получают схемы дробления с раздельными операциями предварительного и поверочного грохочения в последней стадии, с установкой грохотов непосредственно под стандартными и короткоконусными дробилками (фабрики «Гибралтар», «Колон», «Бугенвиль», «Сиеррита» и др.). Для грохочения применяют высокопроизводительные вибрационные грохоты площадью 12—24 м² с удельной производительностью по готовому продукту (просеву) не более 15—20 т/(м²·ч). Такие схемы применяют на вновь проектируемых фабриках (рис. 2.6).

Схема, показанная на рис. 2.6, а, целесообразна при дроблении глинистых руд с повышенной влажностью, требующих большого фронта грохочения. Ее применяют, например, в рудоподготовительном комплексе фабрики «Бугенвиль» (рис. 2.7).

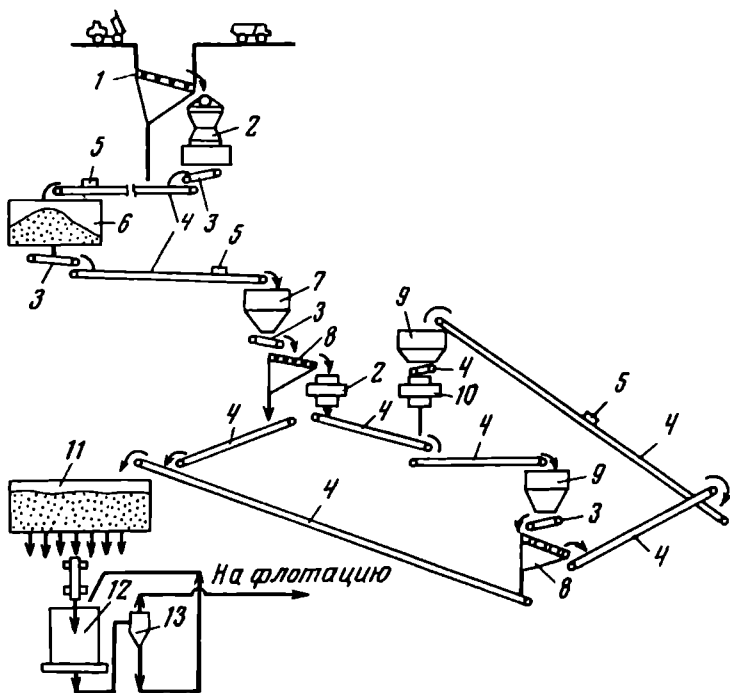


Рис. 2.7. Схема цепи аппаратов рудоподготовительного комплекса фабрики «Бугенвиль»:

1 — колосниковый грохот; 2 — конусные дробилки; 3 — пластинчатые питатели; 4 — ленточные конвейеры; 5 — конвейерные весы; 6 — склад крупнодробленой руды; 7 — распределительный бункер; 8 — вибрационные грохоты; 9 — бункеры; 10 — короткоконусная дробилка; 11 — бункер мелкодробленой руды; 12 — шаровая мельница; 13 — гидроциклоны типа «Кребс»

Схему, показанную на рис. 2.6, б, используют при дроблении относительно сухих неглинистых руд, не требующих большого фронта грохочения. Для дробления руд с повышенной влажностью и глинистостью и при неблагоприятных климатических условиях рекомендуется схема, показанная на рис. 2.6, в, с выделением готового продукта в специальном корпусе грохочения перед складированием крупнодробленой руды.

Выделение перед II стадией первичной мелочи — готовый по крупности продукт (который может быть влажным и липким или сухим и пылящим) выводят кратчайшим путем из процесса — позволяет нормализовать работу всего последующего тракта дробления, грохочения и конвейерного транспорта, из-

бежать «запрессовки» короткоконусных дробилок III стадии, улучшить условия труда и сократить число обслуживающего персонала. При этом первичную мелочь, удаляемую из основного потока руды при наличии в ней шламистого материала и растворимых солей, ухудшающих результаты обогащения, можно направлять в самостоятельный цикл обработки.

Достаточная вместимость склада крупнодробленой руды, в свою очередь, обеспечивает непрерывную в рациональном режиме работу оборудования II и III стадий дробления с максимальной равномерной производительностью, регулируемой автоматически. Для транспортирования крупнодробленой руды (до 250—300 мм) от установок крупного дробления, обычно расположенных у борта карьера, до следующих стадий дробления или главных корпусов фабрик используют обычно ленточные конвейеры (Захваткин, 1973).

В ряде случаев требуется применение *особых схем дробления*. Так, при дроблении влажной, глинистой и заснеженной руды открытой добычи применяют схемы с подсушкой части рудного потока (фабрики «Пайн-Пойнт», «Руттен») (рис. 2.8, а).

Подсушка руды благоприятно сказывается также на прохождении руды по дробильному тракту и гарантирует надежную работу фабрик при весьма низких энергозатратах, составляющих в зимние месяцы не более 0,43 кВт·ч/т.

Схема, показанная на рис. 2.8, б, — пример схемы дробления с выделением гали для рудно-галечного измельчения, а в схему, приведенную на рис. 2.8, в, включена промывка крупнодробленой руды.

Предварительную промывку используют при переработке свинцовых, цинковых, медно-цинковых, золотосодержащих и других типов руд. Так, на фабрике «Тайнах» свинцово-цинковую руду, содержащую до 40 % глинистого материала, промывают в барабанном скруббере после I стадии дробления. На фабрике «Сулливан» свинцово-цинковую руду подвергают промывке после II стадии дробления с выделением класса –5 мм, направляемого на переработку в отдельном цикле. На фабрике «Британия» медно-цинковую руду промывают в корытных мойках с выделением шламов для флотации в отдельном цикле (Абрамов, 1983, 1986).

Предварительную промывку с удалением в отвал тончайших шламов применяют при обогащении окисленных и смешанных свинцовых и цинковых руд в Африке, Италии и суль-

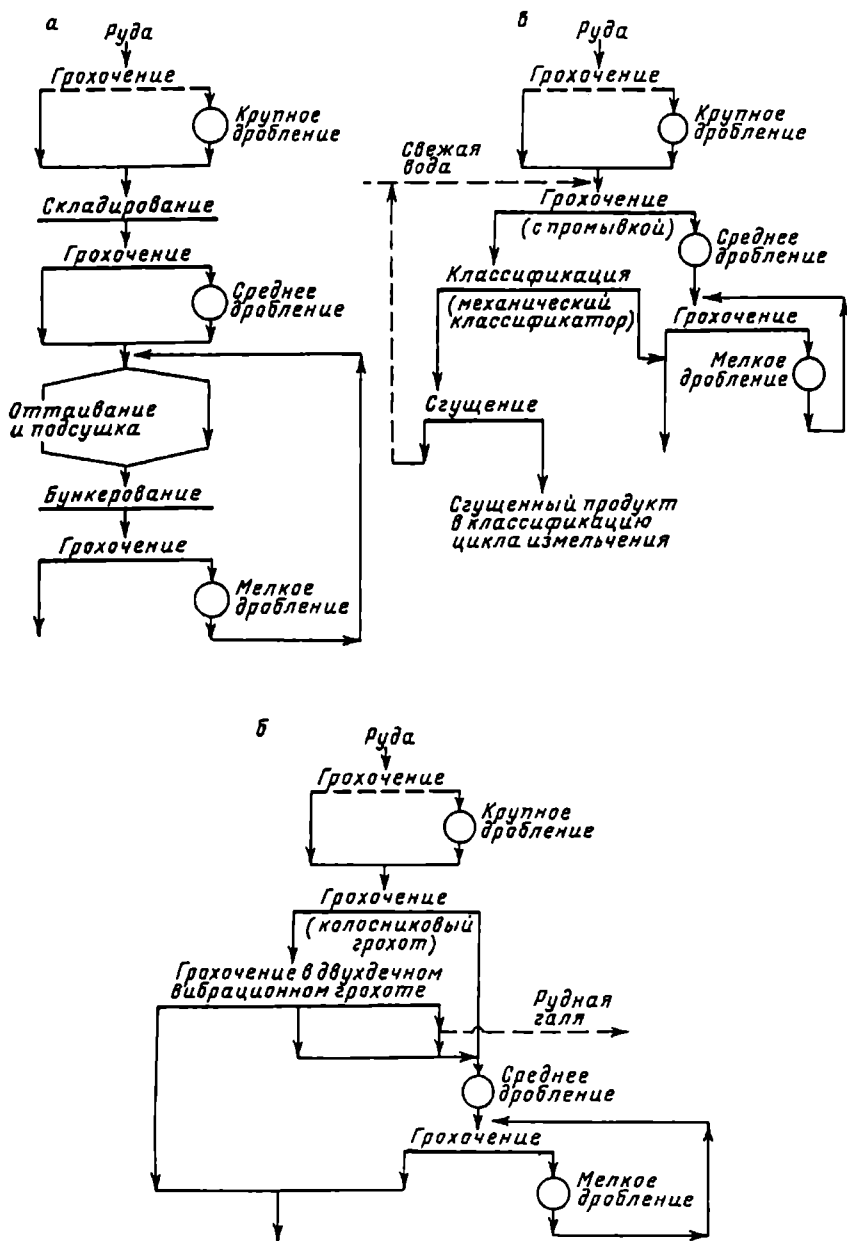


Рис. 2.8. Особые трехстадиальные схемы дробления

фидных медных руд на Филиппинах. Промывка сильновлажных и глинистых руд позволяет обычно улучшить условия рудоподготовки и технологические показатели обогащения при сокращении расхода реагентов и повышении производительности фабрики. Например, в результате промывки свинцово-цинковой руды производительность фабрики «Рудозем» (Болгария) возросла на 20 % (Абрамов и др., 1991 б).

2.7. СХЕМЫ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Схемы измельчения характеризуются большим разнообразием по числу стадий, характеру технологического процесса, числу и назначению операций классификации.

Выбор схемы измельчения, наиболее рациональной для данной руды и объекта в целом, определяется (Абрамов, 1993 а):

- конечной (и промежуточной) крупностью измельчения руды, позволяющей при оптимальных условиях флотации (по реагентному режиму, плотности пульпы, типу флотационных машин и др.) получить отвальные хвосты и черновой (монометаллический или коллективный) концентрат;
- вещественным составом и физическими свойствами руды (крупностью и характером вкрапленности минералов, крепостью и измельчаемостью, наличием первичных шламов и склонностью к переизмельчению, формой и трудностью или легкостью разрушения крупных фракций дробления руды в начале процесса измельчения);
- наличием в руде благородных металлов;
- производительностью фабрики;
- стоимостью электроэнергии и измельчающей среды.

Совокупность перечисленных факторов определяет также стадийность схемы измельчения и необходимость включения в нее межцикловых операций обогащения (пенной сепарации, флотации, гравитации), аэрации и выделения первичных шламов.

Оптимальную конечную и промежуточную (по стадиям) крупность измельчения выбирают на основании зависимости показателей обогащения от крупности измельчения руды. Условно различают крупное (45—55 % класса $-0,074$ мм), среднее (55—85 %) и тонкое (более 85 %) измельчение.

Схемы измельчения в барабанных мельницах с использованием в качестве измельчающей среды стальных стержней и шаров находят наибольшее применение на действующих фабриках и продолжают быть основными при проектировании и строительстве новых фабрик (Захваткин, 1973).

Для моно- и полиметаллических руд, не склонных к переизмельчению и ошламованию, с крупной и равномерной вкрапленностью полезных минералов (или с агрегатным сростанием их), для которых достаточно крупное измельчение, принимают при любой производительности фабрики *одностадийную схему измельчения* в шаровых мельницах (рис. 2.9, а). Она получила широкое распространение при строительстве крупных медных и медно-молибденовых фабрик («Сиеррита», «Бугенвиль», «Колон» и др.), на которых используются мельницы с центральной разгрузкой объемом более 100 м³ (Gao and Forssberg, 1989).

Одностадийное измельчение наиболее устойчиво, легко автоматизируется, проще и надежнее в эксплуатации. Мелкодробленая (до 10—15 мм) руда исключает (практически) отрицательное влияние сегрегации в складах и бункерах, дает наилучшее естественное усреднение по измельчаемости и качеству, проходя через весь тракт, предшествующий измельчению (Христов, 1987).

Одностадийную схему измельчения целесообразно принимать и при необходимости измельчения тонковкрапленной монометаллической руды, но в условиях небольшой производительности. При этом в схему желательно вводить контрольную классификацию. Между первым и вторым приемами классификации может быть включена операция флотации (рис. 2.9, б). Схему с предварительной классификацией (рис. 2.9, в) применяют при измельчении мелкозернистого продукта (например, мелочи от промывки исходной руды) или при доизмельчении коллективных концентратов и промпродуктов.

Для руд, не допускающих из-за высокой влажности и глинистости мелкого дробления (до 10—13 мм), требуемого для шаровых мельниц, а также склонных к переизмельчению («Мамут», «Камбалда» и др.), необходима независимо от требуемой крупности измельчения (крупного или среднего) *двухстадийная схема* измельчения в стержневых и шаровых мель-

ницах с одним (рис. 2.10, а) или двумя (рис. 2.10, б, в) приемами классификации. Контрольная классификация способствует стабилизации крупности и плотности питания флотации и используется на некоторых фабриках («Руттен», «Тара» и др.) при грубом конечном измельчении руды и применении пневмомеханических машин.

Технологическое преимущество двух- и трехстадиальных схем — меньшее ошламование полезных минералов, склонных к переизмельчению, и возможность включения межцикловых операций обогащения. По этой причине они получили подавляющее распространение при рудоподготовке свинцово-цинковых и полиметаллических руд, хотя схемы характеризуются большой универсальностью и могут применяться для многих типов руд.

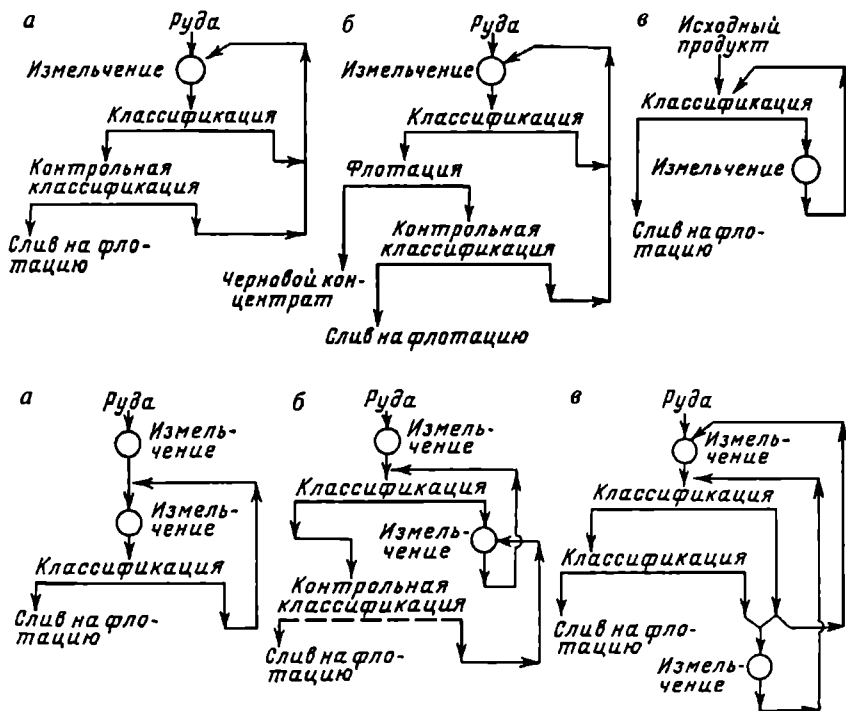


Рис. 2.9. Одностадиальные схемы измельчения

Рис. 2.10. Двухстадиальные схемы измельчения

Двух- и трехстадиальные схемы могут быть с полностью открытым (см. рис. 2.10, *а, б*), частично замкнутым (см. рис. 2.10, *в*) и полностью замкнутым (рис. 2.11) циклом в I стадии измельчения.

Широкое применение в открытом цикле I стадии измельчения (см. рис. 2.10, *а, б*) стержневых мельниц (Barbery, 1986) обусловлено не только тем, что в данной операции они снижают, по сравнению с шаровыми, ошламование ценных компонентов, но и тем, что при тонком конечном измельчении руды производительность шаровых мельниц на мелком питании повышается.

Схемы с частично замкнутым циклом в I стадии измельчения (см. рис. 2.10, *в*) применяют при неблагоприятном соотношении объемов мельниц II и I стадий и необходимости улучшения использования объема мельниц I стадии измельчения («Медет» и др.).

Схемы с замкнутым циклом в I стадии измельчения (см. рис. 2.11) применяют при необходимости получения более тонкоизмельченного продукта или использования межциклового флотации (фабрики «Алмалыкская» свинцовая, «Среднеуральская» и др.). Сложность двух- и трехстадиальных схем измельчения и обогащения при этом увеличивается с возрастанием сложности характера вкрапленности и склонности извлекаемых минералов к переизмельчению. Схемы, представленные на рис. 2.11, характеризуют наиболее широко используемые на практике принципиальные варианты построения таких схем.

По схеме, показанной на рис. 2.11, *а* и предусматривающей выделение после относительно грубого измельчения в I стадии отвальных хвостов и бедного (часто коллективного) концентрата, подвергаемого доизмельчению и селективной флотации во II или во II и III стадиях, обогащают некоторые медно-пиритные, полиметаллические, медно-молибденовые и другие руды, в которых извлекаемые минералы тесно связаны между собой, но их агрегаты могут быть легко отделены от минералов вмещающих пород уже при грубом измельчении. Это позволяет резко снизить стоимость измельчения, поскольку измельчению до конечной крупности и перефлотации подвергается только концентрат.

По схеме, представленной на рис. 2.11, *б*, с выделением после относительно грубого измельчения в I стадии готового или достаточно богатого концентрата и богатых хвостов с после-

дующим доизмельчением и флотацией их во II или во II и III стадиях можно обогащать некоторые медно-никелевые, полиметаллические, медные и другие руды, в которых наряду с крупной вкрапленностью имеются тонкие включения извлекаемых минералов во всей массе вмещающей породы. Такие схемы реализуют принцип «не дробить ничего лишнего» и позволяют существенно уменьшить переизмельчение полезных минералов, улучшить селективность их разделения и тем самым повысить технико-экономические показатели обогащения.

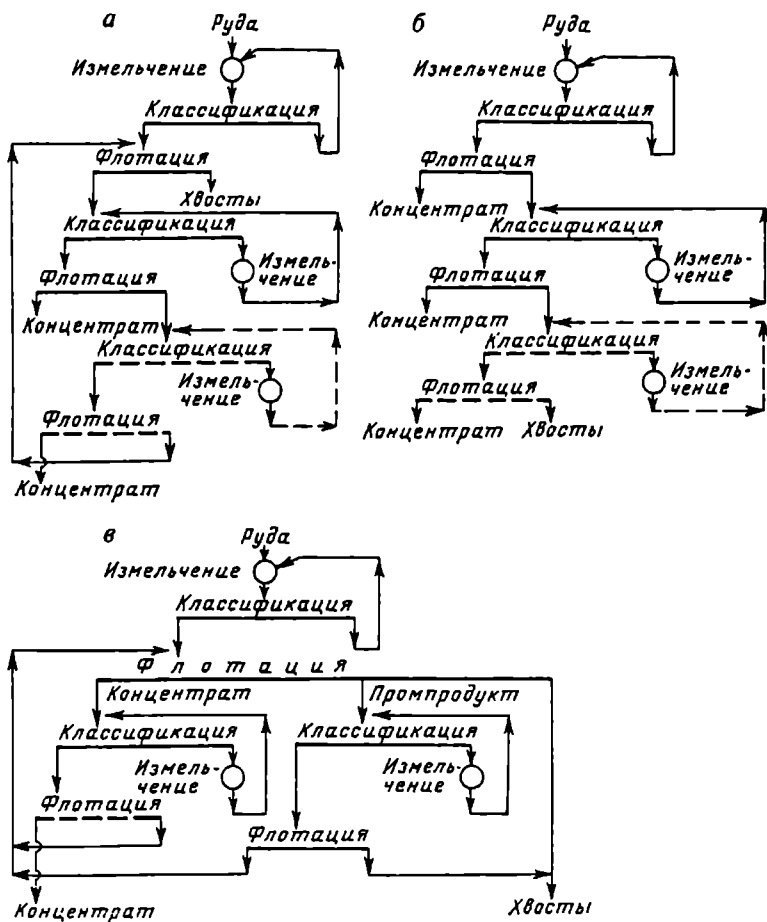


Рис. 2.11. Принципиальные трехстадиальные схемы измельчения и флотации

По схеме, показанной на рис. 2.11, в, предусматривается выделение после предварительного измельчения в I стадии готового концентрата, бедных хвостов и промпродукта с высоким содержанием сростков, который доизмельчают и подвергают флотации во II стадии. В странах СНГ такие схемы применяют обычно в более сложном исполнении, когда доизмельчают и другие продукты флотации. Применение таких схем позволяет: во-первых, ликвидировать большие циркулирующие потоки, стабилизировать ход процесса и улучшить условия флотации исходного материала; во-вторых, создать оптимальные условия обработки и флотации промежуточных продуктов, существенно отличающихся от оптимального режима флотационного обогащения исходной руды; в-третьих, избежать переизмельчения, снизить стоимость обогащения и повысить качество концентратов.

При флотационном обогащении руд по сложным схемам для поддержания оптимальной плотности пульпы в каждой операции приходится иногда применять специальные меры по разбавлению (например, перед их перемешкой) или сгущению продуктов (например, промпродуктов или коллективных концентратов) перед их доизмельчением или дальнейшей флотационной переработкой. При этом сгущение пульпы перед флотацией позволяет также удалить растворимые соли и шламы, оказывающие вредное влияние на флотацию, несколько усреднить и стабилизировать питание флотации за счет повышения плотности флотируемого материала, уменьшить расход реагентов, сократить фронт флотации и удельный расход электроэнергии. Сгущение продукта флотации перед его доизмельчением и загрузка его в мельницу (фабрики «Холден», «Гайская» и др.) позволяет, в свою очередь, освежить грани всех зерен, а не только зерен песковой части пульпы, как это происходит в обычных условиях. Сгущение между циклами флотации обеспечивает возможность осуществления поциклового водооборота и за счет этого сокращения не только расхода реагентов, но и попадания нежелательных реагентов в последующий цикл флотационного обогащения. Для этой цели устанавливают, например, сгустители (фабрики «Чайно» и «Балхашская»).

При высокой стоимости шаров и возможности выделения из руды в необходимых количествах рудной гали, предотвращения влияния на флотацию ионов и соединений железа, образующихся в пульпе при измельчении в обычных мельницах

(Barbery, 1986), более целесообразны при переработке руд с тонкой вкрапленностью минералов *схемы с рудно-галечным измельчением* (рис. 2.12). Такие схемы нашли применение (Захваткин, 1973) на золотых («Онтарио», «Ренаби» и др.), медно-никелевых («Камбалда» и др.), урановых («Коукр», «Нордак»), полиметаллических («Бьют», «Пюхасалми», «Керетти», «Катахти» и др.) и других фабриках («Ренд», «Мирайсприит», «Нептун»). Наибольшее распространение получили двухстадиальные схемы с первичным и вторичным рудно-галечным измельчением (см. рис. 2.12, а), а также двухстадиальные схемы со стержневым или шаровым измельчением в I стадии и рудно-галечным измельчением во II стадии (см. рис. 2.12, б). Несмотря на снижение производительности мельниц на 30—50 % при переходе во II стадии с шарового на рудно-галечное измельчение, установка дополнительных мельниц (например, на фабриках Финляндии) окупается обычно за два года (Абрамов, 1983).

Схемы с само- и полусамомоизмельчением находят все большее применение при переработке медных и медно-молибденовых руд, особенно на фабриках большой производительности

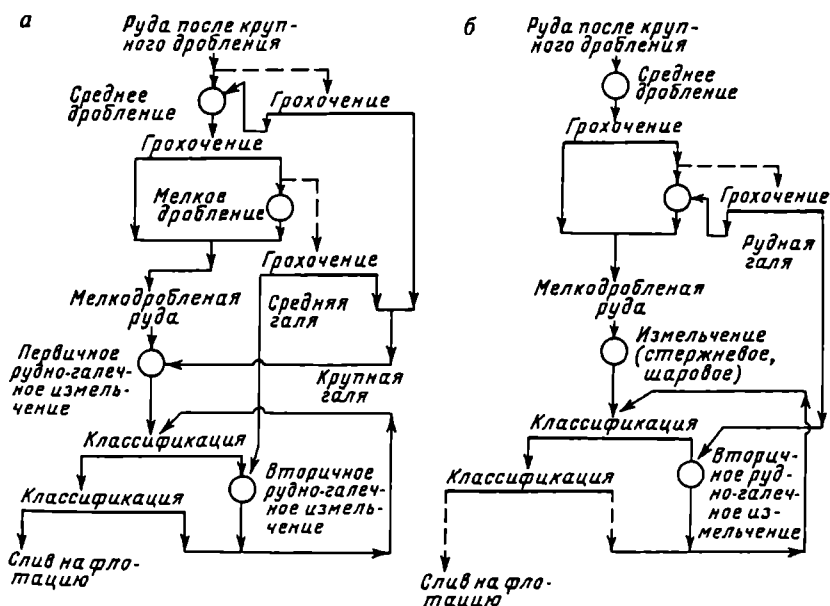


Рис. 2.12. Двухстадиальные схемы с рудно-галечным измельчением

(Wills, 1990). Они позволяют исключить из схемы рудоподготовки операции среднего и мелкого дробления, а также первую или обе стадии измельчения — в стержневых и шаровых (или рудно-галечных) мельницах. Кроме того, исключаются конвейерный транспорт и система обеспыливания, связанные с промежуточными стадиями дробления, а также бункерование (складирование) мелкодробленой руды (Абрамов и др., 1991 б).

Фабрика «Мангула» — одна из немногих фабрик в мире, перерабатывающих руды с применением сухого измельчения в мельницах типа «Аэрофол» (рис. 2.13).

Одностадийные схемы с мокрым рудным само- или полусамомоизмельчением (рис. 2.14, а) также применяют сравнительно редко (фабрики «Кобар», «Камото», «Гендерсон» и др.). Причинами этого являются невыполнение обязательных для этого условий: достаточное и относительно постоянное содержание в руде крупнокускового (+100 мм) твердого материала, выполняющего роль измельчающей среды, и отсутствие в руде более крепких, чем основная масса, разностей, вызывающих образование и аккумуляцию в мельнице рудного самоизмельчения гальки критических размеров, отрицательно влияющей на эффективность измельчения. Применение стальных шаров для предотвращения данного явления не всегда приносит желаемые результаты, так как шары интенсивно разрушают не только гальку и обломки промежуточных классов, но и крупнокусковую руду, увеличивая при этом содержание гальки критических размеров.

Большой гибкостью и универсальностью обладают схемы с дроблением кусков критического размера в разгрузке мельниц само- или полусамомоизмельчения в короткоконусных дробилках (рис. 2.14, б, в). Они особенно предпочтительны при переработке крепких и вязких руд (фабрики «Семилкамин», «Эртсберг») (рис. 2.15). Возможность выделения рудной гали при этом позволяет организовать рудно-галечное доизмельчение, например, концентратов или промпродуктов.

Наибольшее распространение в мировой практике получили *двухстадийные схемы с самоизмельчением* (рис. 2.16 и 2.17). Исходную руду по этим схемам часто классифицируют на классы +100 (75) и –100 (75) мм для стабилизации питания мельниц само- или полусамомоизмельчения в I стадии. Во II стадии используют шаровые (см. рис. 2.16) или рудно-галечные (см. рис. 2.17) мельницы.

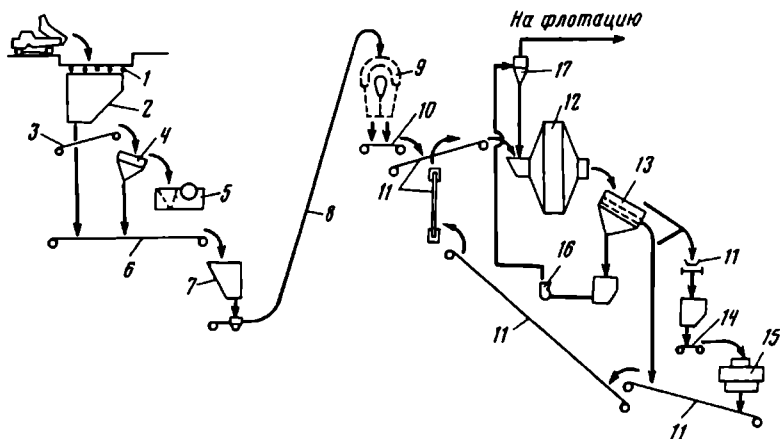


Рис. 2.15. Схема цепи аппаратов рудоподготовительного комплекса фабрики «Эртсберг»:

1 — предохранительная решетка; 2 — бункер; 3, 10 — питатели пластинчатые; 4 — грохот колосниковый; 5 — дробилка щековая; 6 — конвейер ленточный; 7 — бункеры крупнодробленой руды для погрузки в вагонетки канатной дороги; 8 — канатная дорога; 9 — скреперный склад; 11 — конвейеры цикла рудного самоизмельчения; 13 — грохот двухдечный вибрационный; 14 — питатель; 15 — дробилка конусная; 16 — насос песковый; 17 — гидроциклон

Схемы с шаровым измельчением во II стадии (см. рис. 2.16) нашли применение на крупных обогатительных фабриках («Айленд Коппер», «Лорнекс», «Пима» и др.).

По схеме, показанной на рис. 2.16, а, разгрузка мельницы рудного полусамоизмельчения подвергается грохочению на двухдечном вибрационном грохоте, верхний класс которого возвращается в мельницу ленточными конвейерами. Грохочение разгрузки мельницы рудного полусамоизмельчения по схеме, показанной на рис. 2.16, б, осуществляют в бутаре закрытого типа, нижний продукт которой насосом подают на однодечный вибрационный грохот, установленный выше мельницы. Это исключает необходимость в ленточных конвейерах и в отдельных насосах для нижнего продукта вибрационного грохота.

Схема на рис. 2.16, в с включением между стадиями дробилки мелкого дробления — наиболее надежная в эксплуатации при переработке руд с неустойчивыми физическими свойствами.

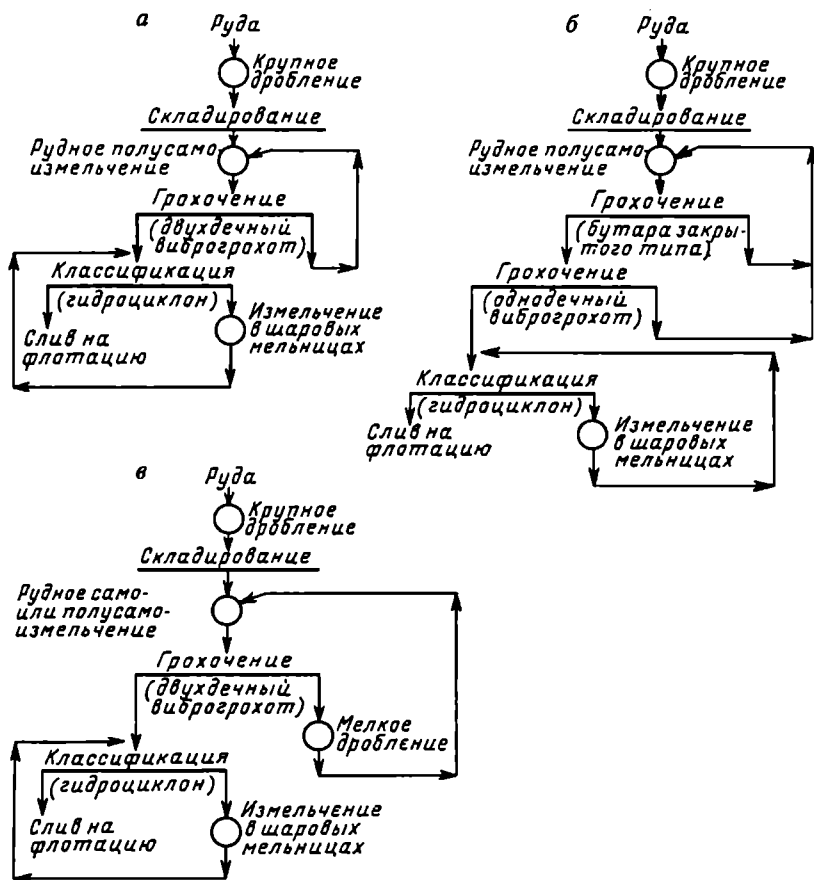


Рис. 2.16. Двухстадийные схемы с само- или полусамомельчением в I стадии и шаровым измельчением во II стадии

Схемы с рудно-галечным измельчением во II стадии (см. рис. 2.17) применяют при измельчении медных («Айтик») и некоторых полиметаллических («Вассбо», «Байя Маре») руд. Схема, показанная на рис. 2.17, а, предпочтительна, когда фракция критической крупности представлена мелкими классами, додрабливание которых в дробилке нецелесообразно. Схемы полного рудного самоизмельчения, осуществление которых возможно при наличии рудной гали, получаемой извне (см. рис. 2.17, б) или выделяемой из разгрузки мельницы рудно-

го самоизмельчения (см. рис. 2.17, а), применимы для руд, не образующих в мельнице рудного самоизмельчения фракций критической крупности. Схемы, показанные на рис. 2.17, а и б, целесообразно применять для руд, при самоизмельчении которых зерна критической крупности образуются в ограниченном количестве и полностью используются в качестве рудной гали во II (и III) стадии измельчения

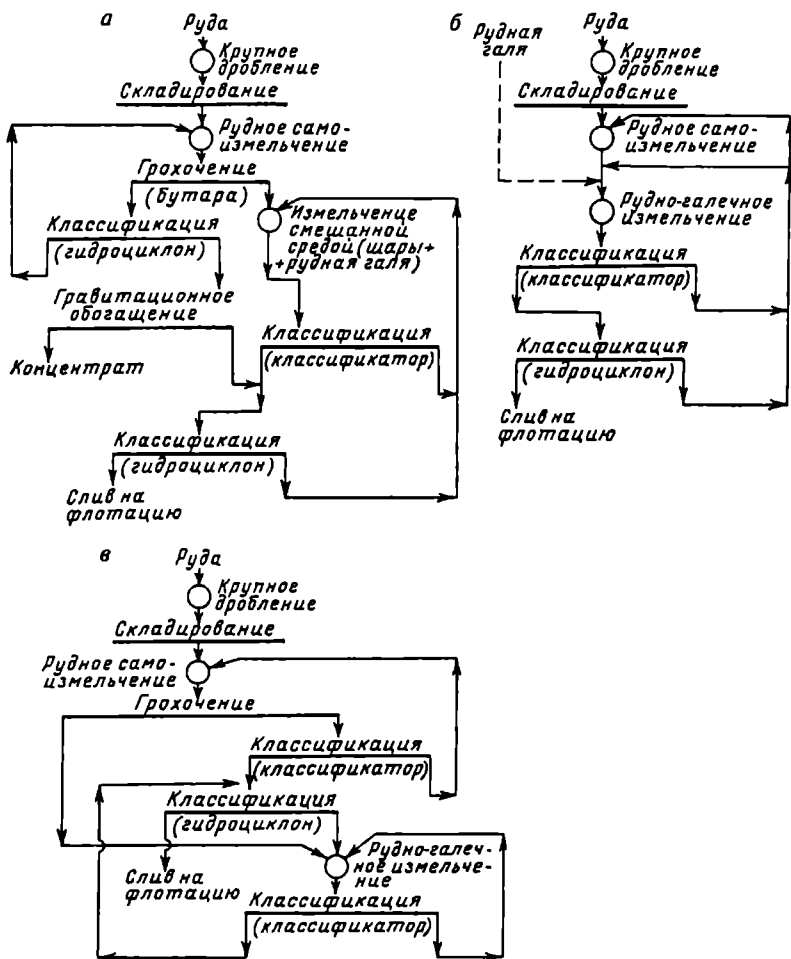


Рис. 2.17. Двухстадиальные схемы с самоизмельчением в I стадии и рудно-галечным измельчением во II стадии

2.8. ОСОБЕННОСТИ РЕЖИМОВ И СХЕМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ И СМЕШАННЫХ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

При измельчении окисленных и смешанных руд используются технологические режимы и схемы, позволяющие уменьшить шламообразование и переизмельчение минералов. Склонность руд к переизмельчению и шламообразованию приводит к тому, что уже после дробления они имеют высокое содержание первичных шламов. Так, при оптимальной степени измельчения (55—60 % $-0,08$ мм) смешанных медных руд месторождения Медет выход класса -10 мкм составлял 15—16 %. В этом классе концентрировалось 20 % меди (представленной преимущественно окисленными минералами и вторичными сульфидами), которая извлекается при последующей флотации только на 40—50 %. Результаты проведенных на других фабриках ситовых анализов отвальных хвостов флотации окисленных и смешанных руд цветных металлов показывают, что основные потери металлов обусловлены потерями их в тонких классах и шламах (Глембоцкий и Анфимова, 1966). Очевидно, что оптимальные условия измельчения таких руд должны определяться не только максимальной производительностью процесса, но и минимальным переизмельчением (Абрамов, 1986).

Результаты исследований по измельчению окисленных и смешанных руд цветных металлов при различных режимах и в различных типах мельниц (шаровой, стержневой, рудно-галечной, центробежно-роликовой и т. д.) с целью снижения шламообразования и переизмельчения полезных ископаемых минералов позволяют рекомендовать (Абрамов, 1986, 1996; Абрамов и др., 1991 b) следующее:

- включать в технологическую схему предварительную классификацию или промывку дробленой (до 8—10 мм) руды перед измельчением;
- устанавливать для измельчения стержневые мельницы с открытым концом или с периферической разгрузкой, обеспечивающие минимальное переизмельчение. Особенно эффективны в этом отношении стержневые мельницы с пери-

ферической разгрузкой и двухсторонним питанием. Целесообразно использовать самоизмельчение, а также рудно-галечное измельчение, в процессе которых переизмельчение снижается вследствие избирательного действия измельчающей среды;

- при измельчении в шаровых мельницах устанавливать оптимальную характеристику шаровой загрузки (массу, максимальный размер шаров и их гранулометрический состав) исходя не из максимальной производительности мельниц, а из условий минимального переизмельчения руды. Из этих условий необходимо устанавливать оптимальную частоту вращения шаровой мельницы, которая для окисленных и смешанных руд может оказаться значительно меньше, чем для сульфидных. Уменьшению шламообразования будет способствовать увеличение циркулирующей нагрузки в цикле измельчения и поддержание содержания твердого в пульпе на уровне 50—60 %, поскольку при меньшей и большей плотностях пульпы наблюдается существенное увеличение шламообразования;

- сравнительно высокую степень измельчения достигать по стадияльной схеме, обеспечивающей меньшее переизмельчение хрупких минералов. При этом в I стадии целесообразно использовать самоизмельчение руды, либо устанавливать стержневые мельницы с открытым концом или с периферической разгрузкой, а во II — рудно-галечные;

- при грубом измельчении по одностадияльной схеме целесообразно использовать самоизмельчение или рудно-галечное измельчение, устанавливать стержневые мельницы с открытым концом или с периферической разгрузкой;

- для измельчения промежуточных продуктов целесообразно применять рудно-галечное измельчение. Уменьшение ошламования минералов при доизмельчении промежуточных продуктов может быть также достигнуто в шаровых мельницах в случае некатарактного режима их работы;

- классификацию необходимо осуществлять в высокоэффективных классифицирующих аппаратах (гидроосцилляторы, флотоклассификаторы и т. д.). Эффективность классификации в гидроосцилляторе достигает 80—90 %, тогда как в обычных классификаторах она составляет 40—45 %; производительность по сливу на 1 м² чаши больше в 3,5—5 раз, а занимаемая площадь меньше в 2—2,5 раза. Установ-

ка в цикле измельчения флотоклассификатора может оказаться весьма эффективной для флотации в процессе классификации минеральных частиц, освобожденных при однократном прохождении руды через мельницу.

Решению проблемы уменьшения переизмельчения и ошлавирования минералов будут способствовать также автоматизация цикла измельчения, раздельная флотация песковой и шламовой частей измельченной руды в разных типах флотационных машин (Абрамов, 1993 а).

2.9. ПОДГОТОВКА ПУЛЬПЫ К ФЛОТАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ

При подготовке пульпы к флотации в процессах измельчения и кондиционирования решаются следующие задачи:

- регулирование процессов окисления и взаимного влияния сульфидных минералов для обеспечения необходимого взаимодействия их поверхности с ионными и молекулярными компонентами раствора и максимальной селективности разделения минералов при флотации;
- регулирование условий взаимодействия минералов с реагентами, чтобы унифицировать свойства многочисленных минералов каждого металла, оптимизировать состав сорбционного слоя собирателя на поверхности и обеспечить эффективное извлечение их в одноименные концентраты;
- нейтрализация вредного действия на флотацию солей жесткости и солей тяжелых металлов, охристо-глинистых первичных и вторичных шламов;
- кондиционирование промышленных и оборотных вод.

2.9.1. Регулирование взаимного влияния сульфидных минералов на их окисление

Причины и механизм взаимного влияния сульфидных минералов на их окисление. Причиной окисления сульфидных минералов при измельчении и флотации являются более положительные значения окислительно-восстановительного потенциала

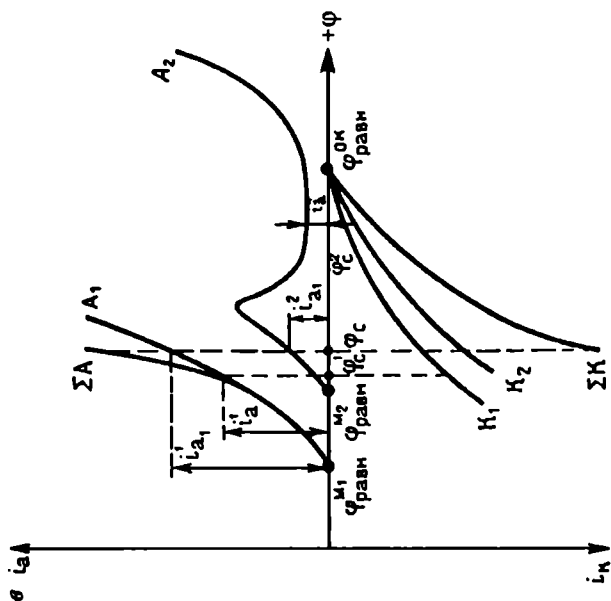
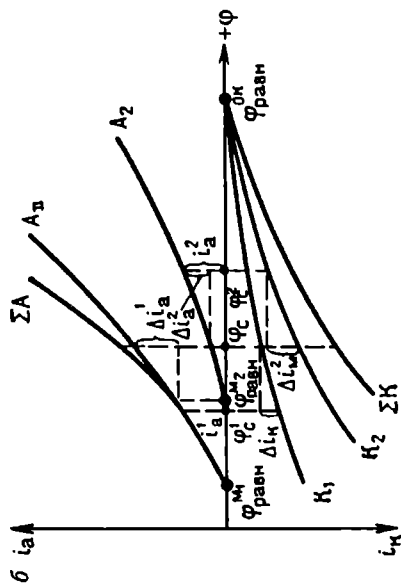
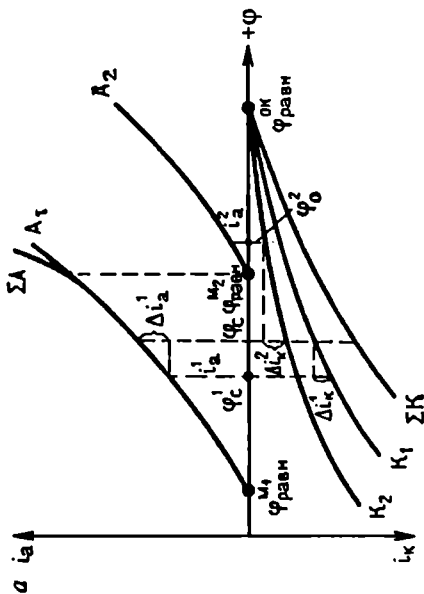


Рис. 2.18. Поляризационные диаграммы совместного са-
мопроизвольного окисления одним окислителем двух раз-
личных сульфидных минералов, находящихся в контакте:
 a — минерал M_1 полностью защищает минерал M_2 от окисле-
ния; $б$ — минерал M_1 уменьшает скорость окисления минера-
ла M_2 ; $в$ — минерал M_1 депассивирует минерал M_2

(Еh-потенциала) пульпы по сравнению с потенциалами перехода (Е-потенциал) сульфид $\rightarrow$ окисленное соединение (Гаррелс и Крайст, 1968).

При окислении сульфидных минералов в жидкой фазе пульпы на их поверхности одновременно протекают процессы самопроизвольного окисления серы (иногда катионов) минерала и восстановление растворенного кислорода. Процесс имеет электрохимический характер и по сути дела является коррозионным. Поэтому для оценки взаимного влияния сульфидных минералов на их окисление можно воспользоваться методом изображения самопроизвольных процессов при помощи поляризационных кривых (Абрамов, 1978).

На рис. 2.18 приведены возможные поляризационные диаграммы совместного самопроизвольного окисления растворенным кислородом двух различных сульфидных минералов M_1 и M_2 , находящихся в контакте. На диаграммах: $\varphi_{\text{равн}}^{M_1}$ и $\varphi_{\text{равн}}^{M_2}$ — равновесные электродные потенциалы первого и второго минералов, $\varphi_{\text{равн}}^{\text{ок}}$ — равновесный потенциал окислителя. Анодные поляризационные кривые A_1 и A_2 выражают скорость окисления сульфидных минералов в зависимости от сдвига потенциала в положительную сторону от $\varphi_{\text{равн}}^M$, тогда как катодные поляризационные кривые K_1 и K_2 выражают зависимость между сдвигом потенциала в отрицательную сторону от $\varphi_{\text{равн}}^{\text{ок}}$ и скоростью восстановления окислителя на минералах M_1 и M_2 . Восстановление окислителя происходит за счет электронов, отдаваемых поверхностью сульфидных минералов при их окислении. Скорость окисления при этом измеряется анодным током i_a , а скорость восстановления окислителя — катодным током i_k . Если число электронов, отнимаемых у сульфидной поверхности окислителем, превосходит число электронов, освобождаемых в это же время за счет окисления сульфидной поверхности, то ее электродный потенциал будет смещаться в положительную сторону.

Стационарное состояние, характеризуемое стационарным потенциалом φ_s , отвечает равенству скоростей окисления и восстановления, т.е. равенству плотностей анодного и катодного токов на поверхности минерала ($i_a = i_k$). В общем случае скорость окисления того или иного сульфидного минерала должна зависеть от наклона поляризационных кривых (от перенапря-

жения обоих электродных процессов) и от разности между равновесным окислительно-восстановительным потенциалом окислителя $\varphi_{\text{равн}}^{\text{ок}}$ и равновесным потенциалом поверхности окисляемого минерала $\varphi_{\text{равн}}^M$. Чем эта разность больше, тем больше скорость окисления сульфидной поверхности (при данном перенапряжении процессов окисления и восстановления).

Если бы в операциях измельчения и флотации минералы M_1 и M_2 не соприкасались друг с другом, то каждый из них окислялся бы со скоростью, определяемой соответствующими двумя поляризационными кривыми: M_1 , приняв стационарный потенциал φ_c^1 , окислялся бы со скоростью i_a , а M_2 при стационарном потенциале φ_c^2 — со скоростью i_a^2 (см. рис. 2.18). Но если минералы M_1 и M_2 находятся в контакте, то их анодные и катодные кривые должны быть просуммированы. Значение стационарного потенциала φ_c , определяемого характером суммарных анодных и катодных кривых (ΣA и ΣK), будет свидетельствовать при этом о возможности защиты одного минерала от окисления за счет другого.

Минерал M_1 (см. рис. 2.18, а) полностью защищает от окисления минерал M_2 , находящийся с ним в контакте. Окислению минерала M_2 препятствует более отрицательное значение стационарного потенциала φ_c по сравнению с $\varphi_{\text{равн}}^{M_2}$. При этом скорость окисления минерала M_1 возрастает на Δi_a^1 , а скорость восстановления окислителя на нем уменьшается на Δi_k^1 . На поверхности минерала M_2 скорость восстановления окислителя, наоборот, даже увеличивается на Δi_k^2 , хотя и протекает полностью за счет электронов, получаемых от окисляющегося минерала M_1 .

Такая картина может оказаться справедливой, например, для сростка двух сульфидных минералов, сильно отличающихся значениями равновесного потенциала начала окисления, при условии, что омическое сопротивление электролита и контакта сульфидов достаточно мало, чтобы помешать установиться единому потенциалу φ_c для обоих минералов.

Если равновесные потенциалы $\varphi_{\text{равн}}^{M_1}$ и $\varphi_{\text{равн}}^{M_2}$ меньше отличаются друг от друга, чем это показано на рис. 2.18, а, то может иметь место неполная защита минерала M_2 даже при очень малом омическом сопротивлении электролита и контакта суль-

фидных минералов. Подобный случай показан на рис. 2.18, б. Контакт минералов M_1 и M_2 вызовет смещение стационарных потенциалов обоих минералов φ_c^1 и φ_c^2 до φ_c . При этом скорость окисления минерала M_2 уменьшится на Δi_a^2 , а скорость окисления минерала M_1 возрастет на Δi_a^1 . Соответственно скорость восстановления окислителя на поверхности минерала M_1 уменьшится на Δi_k^1 , а на поверхности минерала M_2 увеличится на Δi_k^2 . Суммарная скорость окисления обоих минералов при φ_c будет равна суммарной скорости восстановления окислителя на их поверхности.

Взаимный контакт минералов не может изменить состав продуктов окисления свежеобнаженной поверхности, но может по рассмотренным выше причинам существенно повлиять на кинетику процессов окисления сульфидных минералов. По данным Готтшалка и Бюглера (Смирнов, 1951), марказит в контакте со сфалеритом окисляется в 4—6 раз медленнее, чем когда он находится в тех же условиях один. Сфалерит, наоборот, в смеси с марказитом окисляется в 10—14 раз быстрее. Очевидно, что эти и аналогичные результаты, полученные за последние годы, можно объяснить на основе приведенных выше поляризационных диаграмм (см. рис. 2.18).

Используя принципы термодинамических расчетов (Абрамов, 1978), можно дать теоретически обоснованный ряд сульфидных минералов по вероятности их взаимного влияния на окисление друг друга в тех или иных конкретных условиях. В обычных условиях значения Eh-потенциала суспензий различных сульфидных минералов и промышленных пульп по своим значениям (при pH 7—12) находятся в области существования: $PbCO_3$ или $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ — для сульфида свинца; $Fe(OH)_3$ — для сульфидов железа; $Zn(OH)_2$ — для сульфидов цинка; $Cu_2(OH)_2CO_3$ или $Cu(OH)_2$ — для не содержащих железа сульфидов меди и этих же окисленных соединений меди в смеси с $Fe(OH)_3$ — для железосодержащих сульфидов меди; $Ni(OH)_2$ — для хизлевудита и смеси $Ni(OH)_2$ с $Fe(OH)_3$ — для пентландита (Абрамов, 1978, 1983). При различных значениях pH в присутствии растворенной уголекислоты воздуха (10^{-5} моль/л) и концентрации сульфоксидных ионов в пульпе 10^{-3} моль/л вероятность увеличения скорости окисления или, наоборот, защиты того или иного сульфида от окисления при их взаимном кон-

такте будет зависеть от значений потенциалов начала окисления сульфидных минералов.

Результаты таких расчетов, а также данные экспериментальной проверки их электрохимическими методами по кривым заряжения и спада потенциала (Abramov and Avdokhin, 1997) приведены на рис. 2.19.

По степени уменьшения вероятности окисления сульфиды можно расположить в следующий ряд: пирротин > (пентландит, хизлевудит) > галенит > (пирит, халькопирит) > ковеллин > борнит > халькозин. Достоверность полученного ряда подтверждается результатами экспериментальных исследований, по которым пирротин, сфалерит и галенит, интенсивно окисляясь, существенно понижают скорость окисления борнита, пирита, халькопирита и практически полностью защищают от окисления халькозин и ковеллин, а также результатами изучения вещественного состава окисленных и смешанных полиметаллических руд. Даже при сильном их окислении можно встретить совершенно неизменные зерна пирита, а халькозин в таких случаях часто оказывается основным представителем сульфидов меди (Абрамов, 1986; Гаррелс и Крайст, 1968; Смирнов, 1951).

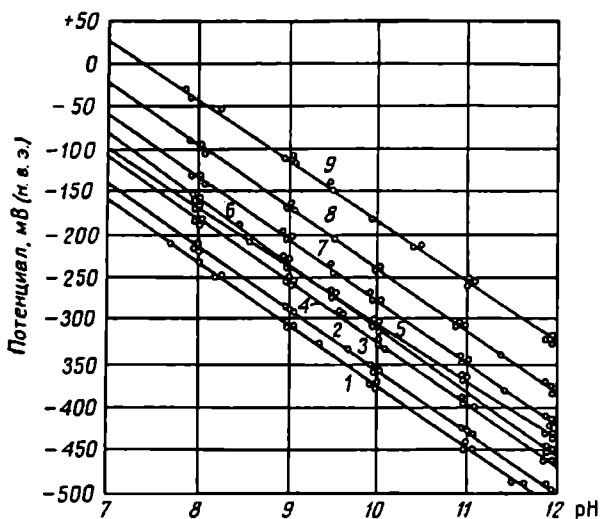


Рис. 2.19. Влияние pH на значение потенциала начала окисления пирротина (1), пентландита (2), хизлевудита (3), галенита (4), пирита (5), халькопирита (6), ковеллина (7), борнита (8) и халькозина (9)

При совместном присутствии и контактировании сульфидных минералов друг с другом в процессах измельчения и флотации каждый последующий минерал в приведенном ряду окисления будет защищаться от окисления предыдущим минералом. Механизм защиты будет носить электрохимический характер, а степень защиты — зависеть от перенапряжения и омического сопротивления контакта соприкасающихся сульфидов. Значение омического фактора будет возрастать при контакте минералов, на поверхности которых образуется окисная пленка, не обладающая достаточной ионной и электронной проводимостью и как бы пассивирующая электрохимическую активность минерала.

Контакт двух окисленных с поверхности сульфидных минералов в одном и том же окислителе может привести к депассивации одного из них. В качестве примера рассмотрим случай, изображенный на рис. 2.18, в.

При отсутствии контакта между минералами первый минерал должен активно растворяться со скоростью i_a^1 при стационарном потенциале φ_c^1 , второй — находиться в пассивном состоянии при потенциале φ_c^2 . Если минералы находятся в контакте, нужно просуммировать катодные и анодные кривые. Используя кривые ΣA и ΣK , видим, что равенство скоростей окисления минералов и восстановления окислителя достигается при стационарном потенциале φ_c . В этих условиях второй минерал депассивируется и растворяется со скоростью $i_{a_1}^2$, скорость растворения первого минерала увеличивается до $i_{a_1}^1$.

Такая комбинация поляризационных кривых для двух пассивных минералов или одного пассивного и одного активного, когда контакт этих минералов увеличивает скорость растворения более благородного минерала, наблюдается иногда на практике (Митрофанов, 1967).

Химизм процессов, протекающих при измельчении и флотации, оказывает сильное влияние на флотирруемость минералов (Kosabag and Smith, 1985; Forssberg et al., 1986; и др.). В общем случае эффективность флотации определяется значением окислительно-восстановительного потенциала пульпы (Абрамов, 1978; Barber, 1986; Forssberg et al., 1986; и др.). В зависимости от глубины протекания реакций окисления степень гидрофобности поверхности минерала может возрастать (Lekki, 1990 b) или пони-

жаться как за счет образования, так и налипания на ней гидрофильных продуктов окисления самого минерала, стали и других минералов (Vathsala and Natarajan, 1989; Lekki, 1990 b).

Регулирование взаимного влияния сульфидных минералов на их окисление осуществляется посредством электрохимической обработки пульпы, изменения E_h -потенциала пульпы путем барботирования ее различными газами, загрузкой реагентов-восстановителей или реагентов-окислителей, активаторов (Roa and Natarajan, 1988) и депрессоров (Бочаров и др., 1974). Например, скорость окисления сульфидов значительно снижается в присутствии цианида, цинкового купороса, ксантогенатов и медного купороса (Бочаров и Рыскин, 1993).

Сущностью электрохимической обработки пульпы является поляризация минеральных частиц в результате контакта с рабочим электродом и/или в объеме пульпы при определенном значении потенциала электрода, обеспечивающего направленное протекание реакции окисления и взаимодействия с реагентами (Абрамов, 1978; Abramov and Avdokhin, 1997).

Эквивалентная электрохимическая схема минеральной частицы в контакте с рабочим электродом и в объеме пульпы приведена на рис. 2.20.

Значение потенциала, приобретаемого минеральными частицами при электрообработке, может быть определено (Абрамов и др., 1984 а) при контактировании с рабочим электродом по формуле

$$\varphi = \Phi_3 R_{3x} / (R_{3x} + R_k) + \varphi_p R_k / (R_{3x} + R_k),$$

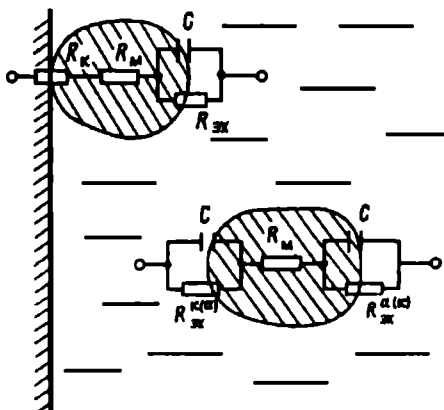


Рис. 2.20. Эквивалентная электрохимическая схема минеральной частицы в контакте с рабочим электродом и в объеме пульпы:

R_k — контактное сопротивление; R_m — объемное сопротивление минерала; R_{3x} — электрохимическое сопротивление; C — емкость двойного электрического слоя; R_{3x}^a и R_{3x}^x — соответственно электрохимическое сопротивление анода и катода

а при объемной поляризации в объеме пульпы

$$\varphi = (\Phi_a R_{\text{эx}} + \Phi_k R_{\text{эx}}^a + R_m \varphi_p) / (R_{\text{эx}}^a + R_{\text{эx}}^k + R_m) = \\ = \varphi_0 - (\Delta\Phi R_{\text{эx}}^a - R_{\text{эx}}^k + R_m \varphi_p) / (R_{\text{эx}}^a - R_{\text{эx}}^k + R_m),$$

где Φ_p — потенциал рабочего электрода; φ_p — равновесный потенциал минерала; φ_0 — потенциал частицы до поляризации; $\Delta\Phi$ — приращение потенциала рабочего электрода; Φ_a — потенциал анода; Φ_k — потенциал катода; R_k — контактное сопротивление; $R_{\text{эx}}$ — электрохимическое сопротивление ($R_{\text{эx}}^a$ — анода; $R_{\text{эx}}^k$ — катода); R_m — объемное сопротивление минерала.

Продолжительность электрохимической обработки не должна быть меньше продолжительности переходного процесса (10—100 мкс), обеспечивающего зарядку частиц и протекание на их поверхности электрохимических процессов (Абрамов и др., 1986).

Идеально поляризуемые и хорошо проводящие электрический ток частицы ($R_k \ll R_{\text{эx}}$) при контакте с рабочим электродом будут приобретать его потенциал. Слабопроводящие частицы или частицы с значительными токами обмена окислительно-восстановительных процессов ($R_k \gg R_{\text{эx}}$) при этом практически не изменяют своего потенциала. Это позволяет избирательно изменить в нужном направлении состав поверхностного или сорбционного слоя только на легко поляризуемом минерале и резко улучшить условия селективной флотации.

Зависимость изменения электродного потенциала минеральных частиц от потенциала рабочего электрода в пределах электрохимической устойчивости воды носит линейный характер и определяется контактным сопротивлением R_k , т. е. значением удельной электропроводности минералов. С начала протекания на рабочем электроде электролиза воды характер зависимостей потенциала минеральных частиц от потенциала рабочего электрода сближается. За пределами электрохимической устойчивости воды эффективность поляризации определяется интенсивностью переноса в приповерхностный слой минералов продуктов протекающих на электродах электрохимических реакций и практически не зависит от электрофизических свойств этих минералов (Абрамов и др., 1984 а, 1986).

Условия поляризации минеральных частиц в объеме пульпы — высокое перенапряжение одного из электродных процессов

($R_{\text{эж}}^a \gg R_{\text{эж}}^k$ или $R_{\text{эж}}^k \gg R_{\text{эж}}^a$) и низкое удельное электрическое сопротивление минерала ($R_m \ll R_{\text{эж}}$). Например, при использовании переменного тока промышленной частоты потенциал проводящих частиц пирита при их поляризации в межэлектродном пространстве смещается в катодную область на 30—60 мВ. Потенциал непроводящих частиц сфалерита в тех же условиях практически не изменяется (Абрамов и др., 1986). Отсутствие контактирования минеральных частиц с рабочими электродами и изменений ионно-молекулярного состава при поляризации переменным током позволяет считать, что причина изменения энергетического состояния частиц минералов — протекание через них электрического тока, обусловленное наличием внешнего электрического поля.

Основанный на этом разработанный метод переменноточковой обработки пульпы показал в промышленных условиях Зырянской обогатительной фабрики возможность значительного повышения показателей разделения цинково-пиритных концентратов (Абрамов и др., 1987 е). Получены положительные результаты испытаний электрохимического регулирования Eh-потенциала на медьсодержащих (Вигдергауз и Чантурия, 1989), полиметаллических и сурьмяных рудах (Solozhenkin and Zinchenko, 1985).

Регулирование Eh-потенциала и состояния жидкой фазы пульпы может быть осуществлено в процессе ее *кондиционирования с газами*.

В качестве газов используют воздух, сернистый газ, сероводород и азот. Кондиционирование осуществляется, как правило, непосредственно перед флотацией в контактных чанах продувкой газа через аэраторы различных конструкций (Мещеряков, 1990).

Кондиционирование с *воздухом* — аэрация — сдвигает Eh-потенциал пульпы в положительную сторону и используется для окисления сульфидов железа, катионов некоторых солей. Аэрацию пульпы применяют на многих медно-цинковых, полиметаллических и медно-никелевых фабриках в циклах классификации, коллективной, медной и цинковой флотации. При этом кислород воздуха может действовать как активатор или подавитель. Оптимальный расход воздуха (кислорода) и продолжительность аэрации определяются в каждом конкретном случае расходом других реагентов, значением pH среды, плот-

ностью пульпы, степенью измельчения материала и контролируются значением Eh-потенциала пульпы.

Использование *азота* или *пара* взамен воздуха при разделении медно-молибденовых концентратов позволяет, наоборот, создать восстановительную среду и за счет этого в несколько раз снизить расход депрессора (сульфида или гидросульфида натрия) и повысить технологические показатели. Азот или пар подают непосредственно в камеры флотационных машин.

Кондиционирование с *сернистым газом* также приводит к сдвигу Eh-потенциала в отрицательную сторону. Его применяют в циклах селективной флотации медно-свинцовых и коллективных концентратов при депрессии галенита, сфалерита и иногда пирита. Для кондиционирования используют деревянные чаны и коррозионно-устойчивые камеры флотационных машин, учитывая низкие значения рН пульпы (Мещеряков, 1990).

Кондиционированию с *сероводородом* подвергают пульпы выщелачивания меди серной кислотой с целью осаждения ее в виде осадка Cu и последующей флотации образующегося осадка вместе с имеющимися сульфидами меди. Процесс контролируется по значению Eh-потенциала пульпы, как и в предыдущем случае, или концентрации сульфидных ионов в сливе кондиционера.

Загрузку реагентов-окислителей или реагентов-восстановителей с целью изменения значения Eh-потенциала широко применяют при селективной флотации медно-цинковых руд и разделении медно-молибденовых концентратов.

В качестве реагентов-окислителей используют перманганат калия, перекись водорода (пергидроль), гипохлорит; в качестве реагентов-восстановителей — сульфоксидные соединения (SO_2 , H_2SO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и др.) и сернистый натрий (Na_2S). Образующиеся при загрузке последних сульфидные и сульфоксидные ионы и продукты их гидролиза термодинамически неустойчивы и постепенно окисляются до конечного продукта — иона SO_4^{2-} . В процессе окисления, сопровождающегося поглощением кислорода из пульпы, они переходят друг в друга; поэтому при загрузке любого сульфоксидного соединения в пульпе присутствует смесь сульфоксидных соединений и меняется только соотношение их концентраций, вызывающих изменение Eh-потенциала пульпы (Абрамов, 1993 а).

Окислению сульфоксидных и сульфидных ионов в пульпе способствуют присутствие легкоокисляющихся сульфидов тяжелых металлов, которые катализируют процесс их окисления молекулярным кислородом, и образование продуктов, способных оказать значительное влияние на флотационные свойства разделяемых минералов.

Продуктами окисления сульфидных ионов могут быть SO_n^{2-} , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , а также полиитионаты $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$, которые уже в слабощелочной среде разлагаются на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} . При аэрации раствора во флотационной машине продукты окисления по росту содержания располагаются в ряд: $\text{SO}_4^{2-} < < \text{SO}_3^{2-} < \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Сульфит при этом постепенно переходит в сульфат- и частично в тиосульфат-ион (Букетов и Угорец, 1975).

С увеличением pH выше 10 степень окисления возрастает и в присутствии сульфида наибольшую долю составляет тиосульфат-ион (рис. 2.21, а). При понижении pH с 10 до 7 степень окисления сульфид-иона также возрастает и главным продуктом является $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при уже сравнительно малом содержании $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ (5 %) и SO_4^{2-} (5 %). В присутствии нейтральных солей (Na_2SO_4 , Na_2CO_3) окисление сульфида несколько ускоряется, но элементарная сера не образуется. Распределение продуктов окисления зависит от интенсивности аэрации; увеличение ее приводит к образованию большего количества сульфата.

Кинетические кривые окисления (0,1—0,01) М растворов Na_2S растворенным кислородом [(1,6—8) $\cdot 10^{-4}$ моль/л] при pH 6—12 и 25 °C имеют индукционный период, начальная скорость окисления после которого описывается степенным уравнением с порядком реакции по S^{2-} и O_2 соответственно 1,34 и 0,56. Скорость окисления зависит от pH раствора (рис. 2.21, б). В кислых растворах (pH менее 6), где превалирует H_2S , скорость процесса очень мала. При pH более 6 скорость возрастает и достигает максимума при pH 8. Второй максимум наблюдается при pH около 11. Минимальная скорость окисления наблюдается при pH около 10. Максимумы скоростей окисления сульфидных ионов обусловлены образованием преобладающего количества полисульфидных ионов при pH 8, где они действуют как катализаторы, связывая молекулярный кислород, а также влиянием тиосульфат-ионов (pH 11), формирующихся из сульфита и серы. Реакция в этих условиях протекает по цепному механизму и лимитирующей стадией является окисление $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$.

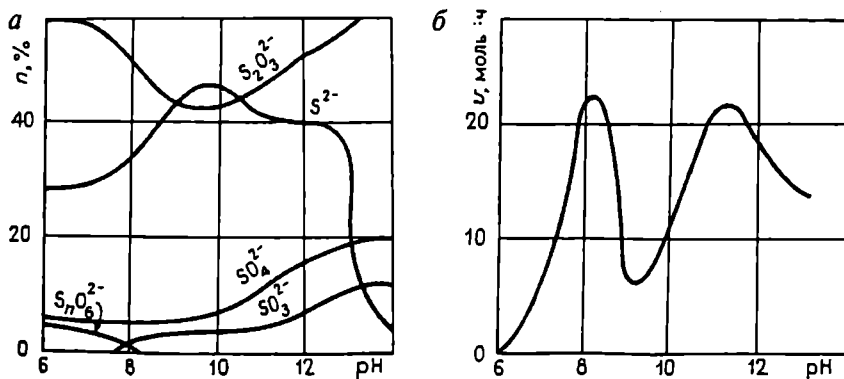
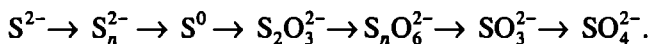


Рис. 2.21. Влияние pH на степень n (а) и скорость v (б) окисления сернистого натрия

Таким образом, окисление сульфидных ионов в водных растворах протекает как многоступенчатый процесс:



Наиболее устойчивыми продуктами окисления в слабощелочной среде (pH менее 12) являются $S_2O_3^{2-}$ и SO_4^{2-} , а при большем содержании щелочи — лишь SO_4^{2-} . Тесная зависимость скорости и продуктов окисления от pH раствора указывает на значительную роль реакций гидролиза. Тот факт, что уже при pH более 9 доля образующейся элементарной серы или полисульфида весьма мала, согласуется с легкостью протекания реакций диспропорционирования серы в щелочных растворах и их ролью в процессе ее окисления (Букетов, Угорец, 1975).

2.9.2. Регулирование условий взаимодействия поверхности минералов с реагентами

Специальное оборудование для кондиционирования пульпы с растворимыми реагентами обычно не используют. Их подают непосредственно в мельницу, классификатор, слив гидроциклона, распределительные устройства и делители потоков пульпы, флотационные камеры и желоба. При этом всегда соблюдается последовательность загрузки реагентов: регуляторы среды (кислота, известь или другая щелочь) — активатор или

депрессор (депрессоры) — собиратель (собиратели) — пенообразователь (пенообразователи). Пенообразователи подают почти на всех фабриках во флотационные камеры.

При флотации сульфидных руд загрузка модификаторов и иногда собирателей в мельницу может оказаться наиболее предпочтительной, если необходимо уже в процессе раскрытия минералов предотвратить или избежать протекания на свежесобранной поверхности сульфидов нежелательных реакций окисления или взаимоактивации. Однако при этом не следует загружать в мельницу медный купорос, цианиды и некоторые другие реагенты, которые могут взаимодействовать с поверхностью стальных шаров и футеровки.

При необходимости раздельного кондиционирования песков и шламов для классификации пульпы используют обычно гидроциклоны, для кондиционирования — контактные чаны или камеры флотационных машин. Однако более рациональной в таких случаях может оказаться установка одного аппарата для раздельного кондиционирования, выполненного в виде гидроциклона (Мещеряков, 1990).

Диспергирование труднорастворимых реагентов в пульпе и обеспечение взаимодействия с поверхностью извлекаемых минералов осуществляют в специальных кондиционирующих аппаратах и устройствах. Реагенты нецелесообразно подавать непосредственно во флотационные машины. Например, при подаче аполярного масла в пульпу образуются капли, которые выносятся в пенный продукт, не успев закрепиться на поверхности флотируемых частиц. При кондиционировании пульпы с такими собирателями или их смесью с ионогенными гетерополярными собирателями решаются задачи как эмульгирования собирателей до крупности капель 2—10 мкм, так и необходимого их взаимодействия с поверхностью извлекаемых минералов. Требуемая интенсивность кондиционирования находится при этом в пределах 4—12 кВт/м³. Продолжительность кондиционирования рудных пульп может достигать 60 мин (Абрамов, 1993 а).

Необходимость *унификации свойств сульфидных и окисленных минералов* обусловлена различием характера свободных и ненасыщенных связей на их поверхности. Чем больше доля ионной связи в решетке минерала, по сравнению с ковалентной, тем активнее его поверхность будет взаимодействовать с дипольными молекулами воды, прочнее образующиеся гидрат-

ные соли у поверхности минерала и тем хуже, при прочих равных условиях, его флотационная способность.

Унификация поверхностных свойств различных окисленных и окисляющихся сульфидных минералов цветных металлов достигается посредством применения сульфидизаторов, в качестве которых используют чаще всего сернистый натрий Na_2S , гидросульфид натрия NaHS или их смесь. В результате взаимодействия сульфидных ионов с поверхностью минералов цветных металлов на них появляется пленка сульфида меди, свинца или цинка, более или менее одинаковая для всех минералов данного металла, в результате чего их поверхностные и флотационные свойства сближаются.

Десорбция собирателя с поверхности получаемых грубых или коллективных концентратов перед их перефлотацией с целью повышения качества или разделения на одноименные концентраты осуществляется следующими способами (Абрамов, 1993 а):

- посредством удаления жидкой фазы пульпы и собирателя, находящегося в ней, путем сгущения и фильтрации концентрата с последующей репульпацией его в контактном чане свежей водой. В процессе репульпации часть собирателя переходит с поверхности минералов в жидкую фазу до создания концентрации, равновесной поверхностному соединению. Недостаток способа — использование свежей воды и необходимость очистки сбрасываемых вод, если они не используются в качестве оборотной. Более целесообразный способ удаления избытка собирателя из жидкой фазы пульпы и осуществления частичной десорбции собирателя с поверхности минералов коллективного концентрата — поглощение его сорбентами (активированным углем, ионообменной смолой и др.), загружаемыми в пульпу при ее кондиционировании в обычных контактных чанах. Способ используется обычно в простых случаях;
- путем добавки реагента (десорбента) с последующим удалением жидкой фазы и репульпацией сгущаемого продукта свежей водой. Способ применяют в более сложных случаях. В качестве десорбента при флотации сульфидных руд обычно используют сернистый натрий. Десорбция сульфгидрильного собирателя сернистым натрием с поверхности сульфидных коллективных концентратов осуще-

ствляется в результате длительного (до 30 мин) перемешивания пульпы в контактных чанах без доступа воздуха, после чего концентрат обезвоживается (в классификаторе и сгустителе), доизмельчается и поступает на разделение (метод А.С. Конева). Большой расход десорбента и сложное конструктивное оформление затрудняют использование способа в промышленности. Избежать этих недостатков можно, осуществив загрузку сернистого натрия и поглотителя собирателя (например, активированного угля) при автоматическом поддержании в пульпе определенного соотношения концентраций сульфидных, ксантогенатных и водородных ионов;

- посредством предварительного термического разложения части ксантогената при температуре 80—90 °С в течение 30—60 мин в щелочной среде, создаваемой известью, и дополнительной десорбции собирателя сернистым натрием без сброса жидкой фазы. Тепловое кондиционирование осуществляется обычно в контактных чанах закрытого типа, снабженных теплообменниками (Мещеряков, 1990).

Эффективность ультразвукового разрушения адсорбционных слоев реагентов на минералах при подготовке коллективных концентратов к разделению зависит от плотности адсорбционного слоя, его состава, природы минерала, его крупности, продолжительности и других параметров ультразвуковой обработки. К настоящему времени показана принципиальная возможность разделения после ультразвуковой деструкции коллективного свинцово-пиритного, медно-пиритного, свинцово-медного и других концентратов. Использование ультразвука в промышленных условиях пока затруднено из-за отсутствия промышленных образцов необходимых аппаратов (Абрамов, 1993 а).

Перераспределение собирателя на поверхности разделяемых минералов достигается при кондиционировании пульпы механическим перемешиванием, термической, электрохимической, магнитной и радиационной обработкой.

Для создания оптимальных условий перераспределения собирателя при кондиционировании механическим способом используются аппараты с вибрационными мешалками и пневматические двухзонные для раздельного кондиционирования песков и шламов (Мещеряков, 1990). Например, высокое извле-

чение молибдена (85—90 %) из окисленной молибденовой руды получали при кондиционировании пульпы в течение 25 мин с удельным расходом электроэнергии 8—15 кВт/м³. При снижении интенсивности кондиционирования до 0,1 от указанных значений извлечение молибдена уменьшалось до 60 %.

Причины перераспределения собирателя при термической обработке — изменение термодинамических функций разделяемых минералов и скорости взаимодействия их поверхности с реагентами. Примером разнонаправленного изменения, например, энтропии минералов от температуры, приводящего к изменению условий их взаимодействия с реагентами и флотуемости, является пропарка медно-никелевых концентратов перед их разделением. В результате ее проведения флотуемость сульфидов никеля резко ухудшается, тогда как флотуемость сульфидов меди даже несколько возрастает (Абрамов, 1978). Термическое кондиционирование проводят в контактных чанах закрытого типа, снабженных теплообменниками (Мещеряков, 1990).

Перераспределение собирателя при электрохимической обработке пульпы обусловлено таким изменением электрохимических характеристик пульпы и разделяемых минералов, которое приводит к усилению различий в их физико-химических свойствах и флотуемости. Теоретическая основа выбора условий электрохимической обработки — диаграммы E_h — pH и проводимость минералов (Abramov and Avdokhin, 1997). Особенно эффективна электрохимическая обработка пульпы при флотации минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами, т. е. при флотации сульфидных руд цветных и редких металлов. Для кондиционирования предложены бездиафрагменные аппараты с использованием рабочего электрода с высокоразвитой поверхностью (8—20 м²/м³), диафрагменные и аппараты, использующие чисто поляризационный эффект. Из них наибольшее распространение на обогатительных фабриках получили аппараты бездиафрагменного типа.

Перераспределение собирателя при радиационном кондиционировании обусловлено различным изменением числа дефектов, радикалов и в результате — уровня Ферми разделяемых минералов. Промышленные источники излучения находятся в стадии разработки.

2.9.3. Нейтрализация вредного влияния растворимых солей и шламов

Большое значение имеет удаление из жидкой фазы пульпы солей тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, железа и др.), вызывающих бесполезный расход собирателя за счет осаждения его в виде труднорастворимых соединений и активацию флотации минералов породы и депрессируемых минералов (например, сульфидов цинка). Для предотвращения активирующего действия ионов меди помимо сернистого натрия иногда используют также цианид. При высоком содержании в пульпе растворимых солей двухвалентного железа хорошие результаты по нейтрализации их вредного действия достигаются частичным окислением ионов железа марганцовистокислым калием в присутствии извести, вызывающей коагуляцию и осаждение образующихся осадков гидроксида трехвалентного железа.

Кондиционирование пульпы с углекислым газом (с целью осаждения солей кальция в виде карбоната) используется, например, в Японии для повышения селективности разделения медно-свинцового концентрата, а также для активации флотации сульфидов железа из хвостов цинковой флотации (Абрамов и др., 1982, 1991 б).

Вредное влияние солей жесткости и щелочно-земельных металлов выражается в осаждении оксигидрильных собирателей из раствора в виде осадков труднорастворимых мыл, активации флотации минералов породы, возникающих трудностях при сульфидизации и последующей флотации окисленных минералов свинца, меди и цинка с сульфгидрильными и катионными собирателями. Нейтрализация вредного действия таких солей в процессе подготовки пульпы к флотации достигается (Абрамов, 1986, 1993 а) посредством:

- осаждения солей щелочно-земельных металлов загрузкой соды, фосфатных соединений или жидкого стекла. Остаточная концентрация катионов растворимых солей в пульпе при использовании соды будет определяться условиями равновесия их с осадком карбоната кальция, при использовании фосфатов — с осадком фосфата кальция. Фосфат при этом является более эффективным реагентом,

чем сода. Его расход при всех значениях рН пульпы будет обусловлен только необходимым стехиометрическим расходом для связывания ионов кальция в труднорастворимый осадок фосфата кальция (Eigeles, 1977). Жидкое стекло образует с катионами щелочно-земельных металлов часто валентно-насыщенные соединения, которые могут оказывать на карбонатные минералы породы депрессирующее воздействие;

- связывания солей щелочно-земельных металлов в трудно диссоциируемые комплексные ионы за счет загрузок солей аммония (например, сульфата аммония).

При значительном содержании растворимых солей в промышленной или оборотной воде ее подвергают необходимой обработке (кондиционированию) до поступления на фабрику (Carponi et al., 1979).

Одна из главных задач пульпоподготовки — *нейтрализация вредного влияния шламов при флотации*, которые, налипая на поверхность флотируемых минералов, резко ухудшают их извлечение в концентрат и его качество, а за счет поглощения и разложения своей развитой поверхностью реагентов вызывают значительное увеличение их расхода. Кроме того, обладая повышенной способностью к растворению, они могут вызывать нежелательную активацию депрессируемых или депрессию флотируемых минералов, что приводит к значительному ухудшению селективности флотационного процесса (Abramov, 1993 а).

Нейтрализация вредного действия шламов при флотации до настоящего времени является проблемой. Для этого на практике часто используют предварительное обесшламливание перед измельчением, в процессе измельчения или перед флотацией. Выделенные таким образом шламы помимо шламообразующих минералов часто имеют значительное содержание перемельченных полезных минералов.

Другой способ уменьшения влияния шламов — обработка пульпы реагентами-пептизаторами, в качестве которых используют соду, жидкое стекло, фосфаты, КМЦ и другие органические и неорганические соединения. Эти реагенты гидрофилизуют поверхность шламистых частиц, предотвращают их коагуляцию и осаждение на более крупных зернах флотируемых минералов, обеспечивая тем самым их эффективную флотацию, а за счет минимального перехода шламов в концентрат — резкое улучшение его качества. Эффективность нейтрализации

вредного влияния шламов значительно возрастает при обоснованном выборе схемы и условий измельчения, исключающих излишнее переизмельчение минералов, а также схемы подготовки материала перед флотацией и флотационных аппаратов.

2.9.4. Кондиционирование ионного состава промышленных и оборотных вод

Состав поступающей на фабрику промышленной или оборотной воды должен удовлетворять требованиям технологического процесса. В связи с уменьшением запасов чистой воды и требованиями по охране окружающей среды доля оборотных и промышленных вод, характеризующихся переменным составом в них вредных примесей, возрастает. Обеспечить высокие показатели флотационного обогащения в этом случае можно только путем предварительного кондиционирования состава используемых вод.

Кондиционирование является избирательной очисткой оборотных и промышленных вод, в процессе которой удаляют с последующей их утилизацией только те компоненты, которые вредно влияют на селективную флотацию данной фабрики, и сохраняют необходимые компоненты для протекания флотационного процесса.

Простейший случай кондиционирования промышленных вод — регулирование их щелочности и поддержание значения pH, близкого к необходимому при флотации. Такая задача может возникнуть при использовании на фабрике смеси кислых рудничных и сильнощелочных фабричных вод.

При использовании большого количества рудничных вод при флотации сульфидных руд может оказаться необходимой очистка их от ионов меди или других металлов методами цементации или ионной флотации. При флотации окисленных руд требуется очистка от солей щелочно-земельных металлов, которая осуществляется посредством загрузки соответствующих реагентов (сода, фосфаты) или ионообменной очистки на природных или синтетических ионообменных материалах.

Наиболее сложные задачи возникают при кондиционировании оборотных вод, поступающих на селективную флотацию полиметаллических руд. В этом случае оно должно осуществ-

ляться в соответствии с количественными зависимостями между необходимыми концентрациями реагентов в оптимальных условиях процесса, куда подается оборотная вода. При таком кондиционировании вод можно существенно снизить расход реагентов без ухудшения технологических показателей обогащения при полном водообороте на фабрике.

2.10. ВЛИЯНИЕ КРУПНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ВЫБОР ФЛОТАЦИОННЫХ МАШИН, РЕЖИМОВ И СХЕМ ФЛОТАЦИИ

Скорость флотации зерен различной крупности неодинакова: лучше всего извлекаются зерна промежуточных классов, крупные зерна (более 0,1 мм) и тонкие частицы (менее 10—15 мкм) флотируются гораздо хуже.

Причины худшей флотируемости тонких частиц (Абрамов, 1983, 1993 а; Sivamohan, 1990; Сомасундаран, 1992; Subrahmanyam and Forssberg, 1990):

- малая вероятность встречи с пузырьками воздуха, поскольку при обтекании пузырьков воздуха потоком пульпы очень мелкие частицы, в отличие от крупных, относятся этими потоками и не встречаются с пузырьком;
- недостаточная кинетическая энергия тонких частиц для преодоления энергетического барьера разрушения гидратной прослойки между пузырьком и частицей при их встрече;
- недостаточность поверхности пузырьков для закрепления на них тонких зерен при малой аэрации и большом содержании шламистых частиц;
- более высокая степень гидрофильности отдельных тонких частиц (вследствие, например, их окисления) или их агрегатов с такими же частичками минералов пустой породы.

Основная причина худшей флотируемости крупных частиц — большие силы, отрывающие такие частицы от пузырьков воздуха (Абрамов, 1993 а).

Эффективность извлечения тонких частиц из шламистых материалов при использовании обычных флотационных машин повышают посредством применения селективной флоку-

ляции тонких частиц во флокулы оптимального размера 0,13 — 0,20 мм (Maksimov et al., 1988, 1993; Acar and Somasundaran, 1989) добавками соответствующих реагентов. Скорость флотации таких флокул при «эмульсионной», «агломерационной» и других видах флотации часто больше скорости флотации частиц обычно флотационной крупности.

Селективность флокуляции тонких частиц, как правило, достигается обработкой флокулянтами и собирателями, избирательно сорбирующимися за счет хелатных функциональных групп (Somasundaran et al., 1993). Была получена простая зависимость между степенью агрегации, смачиваемостью и межфазным взаимодействием (Skvarla and Kmet, 1991). Избирательность флокуляции и флотируемость образующихся флокул возрастает (особенно в присутствии шламов) при использовании предварительного диспергирования минеральных частиц добавками полифосфатов, полисиликатов и других реагентов-пептизаторов (Maksimov et al., 1988; Somasundaran et al., 1992). Однако она может быть достигнута и без применения специальных реагентов путем высокоинтенсивного кондиционирования флотационной пульпы в присутствии обычно используемых собирателей и пенообразователей (Bulatovic and Wyslouzil, 1992; Lane and Richmond, 1993; Valderrama et al., 1995) или при использовании магнитного поля и магнитно-динамического обогащения в парамагнитных жидкостях (Sivamohan, 1990).

Новый метод разделения, основанный на комбинации процессов коагуляции и колонной флотации, использован для извлечения тонкого сфалерита (90 % –15 μ) при относительно высокой скорости пузырьков газа и толстом слое пены (Qiu and Dobias, 1993). Удовлетворительное разделение тонкого сфалерита и минералов породы достигалось за счет применения алкилполигликольэфира («Флотанола») и сополимера полиакриламида в качестве соответственно пенообразующего и флокулирующего агентов.

Разновидностью процесса является применение носителя, на поверхности которого по механизму селективной флокуляции закрепляются тонкие частицы флотируемого минерала (Абрамов, 1993 а; Wang et al., 1993 а). В качестве носителя используются зерна оптимальной крупности либо природно-гидрофобных веществ, либо искусственно гидрофобизированных, в частности, более крупных фракций извлекаемого минерала.

Вероятность столкновения таких зерен с пузырьком воздуха неизмеримо больше, чем одних тонких частиц (Абрамов, 1986, 1993 а; Subrahmanyam and Forssberg, 1990).

Целесообразно также применение «струйной» схемы флотации (Абрамов, 1986 а), когда часть концентрата возвращается в начало схемы в качестве носителя для агрегирования шламовой фракции частиц ценного компонента в питании флотации. Использование грубозернистого флотационного концентрата в качестве минерала-носителя при флотации шламовой фракции руд позволяет снизить расход реагентов и получить более высокие технологические показатели (Hu et al., 1987).

Значительные надежды возлагаются на разработку и применение для флотации *шламистых материалов* специальных конструкций флотационных машин, аэрация пульпы в которых сопровождается выделением воздуха из раствора, что создает оптимальные условия наиболее вероятного возникновения пузырьков в первую очередь на гидрофобной поверхности тонких частиц флотируемого минерала, вследствие большой их удельной поверхности. К ним относят флотационные машины с раздельными зонами аэрации и флотации, вакуумной, компрессионной, ионной и флокулярной флотации, электрофлотации (Абрамов, 1993 а; Klassen and Mokrousov, 1959). Микропузырьковая флотация (Counig, 1989), электрофлотация (Ledesman and Guzman, 1988), разновидности колонной флотации, сопровождающейся выделением воздуха из раствора (Agel et al., 1991), также позволяют улучшить селективность и извлечение тонких и ультратонких частиц флотируемого минерала.

Наибольшее распространение при флотации тонкозернистых пульп и шламов получила колонная флотация. Аэрационная система «Майкроселл», обеспечивающая образование пузырьков во флотационной колонне, установлена, например, в цикле перечисток коллективного концентрата на медно-молибденовой фабрике «Сайпрус Сиеррита» (Adel et al., 1991; Wills, 1989 а). Аэрозольная подача пенообразователя в обычную колонну позволяет примерно вдвое уменьшить размер пузырьков, а орошение пенного слоя — снизить механический вынос шламов на 40—60 % (Wills, 1989 b). Основные преимущества флотации очень тонких частиц в колонных машинах заключаются в возможности создания оптимального противотока суспензии и воздушных пузырьков, повышении вероятности встречи

тонких частиц с пузырьками, уменьшении выноса тонких частиц и вероятности использования пузырьков малого размера.

Улучшение флотации свертонких частиц отмечается во флотомашине «Бар», в которой возможно образование большого количества очень тонких и мелких пузырьков (Dunne and Fickling, 1986), во флотомашинах с циклонными аэраторами, обеспечивающими интенсивную аэрацию пульпы мелкими пузырьками (Dunne and Fickling, 1986), в аппарате «Фастфлот», основанном на применении системы тонких водяных струй, нагнетаемых в камеру со скоростью 50 м/с, приводящих к исключительно тонкой диспергации газа, созданию высоких полей ускорений и динамическому взаимодействию тонких частиц и пузырьков (New Flotation process, 1994 a), в гидроциклоне с воздушным аэрированием (Baker et al., 1993).

Гидроциклоны с воздушным аэрированием (ASH) являются эффективными аппаратами для извлечения тончайших частиц (Baker and Willey, 1993). Флотация с их применением оказалась весьма эффективной, например, на фабрике «Каджебут» (Baker and Willey, 1993).

Для повышения эффективности *флотации крупных зерен* необходимо увеличить вероятность их столкновения W_c , закрепления W_z , сохранения на пузырьках $W_{сохр}$ и удержания в пене W_y . Практически это осуществляется применением для флотации грубозернистых материалов специальных конструкций флотационных машин, характеризующихся малой турбулентностью движения пульпы и небольшими инерционными силами отрыва частицы от пузырька, и специальных реагентных режимов, что приводит к резкому увеличению $W_{сохр}$.

Наибольшая крупность минеральных частиц будет достигаться при минимальном ускорении их отрыва от пузырька, т.е. при отсутствии перемешивания пульпы, когда на частицу действует только сила тяжести. Такой случай реализован, например, в машинах пенной сепарации (ФП, ФПС) и частично в аэролифтно-механических флотационных машинах (Абрамов, 1993), использующих принцип подачи пульпы на пенный слой, с целью резкого увеличения W_c , W_z , $W_{сохр}$ и W_y . В других конструкциях флотационных машин, например в машинах кипящего слоя (КС), вибрационных машинах (ВФМ) и других, предусмотрено создание восходящих и близких к ламинарным потоков пульпы, облегчающих подъем крупных частиц при резком уменьшении инерционных сил отрыва и увеличении $W_{сохр}$.

Улучшение флотуемости крупных частиц достигается во флотомашинах «Ским Эйр», «Флотэйр» и флотационных колоннах (Dunne and Fickling, 1986).

Установка флотокамер «Ским Эйр» фирмы «Оутокумпу» в цикле измельчения для извлечения раскрытых зерен из песков гидроциклона перед возвратом их в мельницу (процесс «Флэш Флотейшн») обеспечивает (Lindsberg, 1988 a, b) снижение переизмельчения, более полное раскрытие сростков, возможность уменьшения фронта обычной флотации, снижение потерь со шламами, упрощение обезвоживания вследствие увеличения средней крупности частиц и снижения влажности кека на 1—2 %. Процесс успешно применяется при обогащении руд драгоценных металлов, а также меди, цинка, свинца. Качество концентрата, полученного при использовании «Ским Эйр», выше, чем основной флотации, обычно он не требует перечисток. При обогащении золото- и серебросодержащих руд рост извлечения может достигать 20 %. Экономия электроэнергии за счет сокращения фронта флотации при установке флотокамер «Ским Эйр» составляет 2 кВт·ч на 1 т руды. Значительно повысилось извлечение цветных и благородных металлов при использовании камер «Ским Эйр» на фабриках «Болиден Минерал АБ»: «Айтик», «Гарпенберг» и др. (Sandstrom and Jonsson, 1988).

В России для флотации песков гидроциклона в цикле измельчения разработана (с учетом недостатков монокамер «Ским Эйр») двухкамерная флотационная машина с прямоприводными импеллерами. Ее преимуществом является обеспечение одновременного эффективного кондиционирования пульпы с реагентами и флотации, причем последняя осуществляется в восходящих аэрированных потоках, что обеспечивает возможность флотации более крупных частиц, чем в камере «Ским Эйр» (Мещеряков и др., 1995).

Положительные результаты применения колонных флотомашин в цикле измельчения для извлечения раскрытых зерен сульфидов меди и никеля получены на фабриках Канады («Хайеленд Вэлли Коппер», «Страткона», «Фалконбридж»). Повышение извлечения металла сопровождалось увеличением крупности концентратов и упрощением процесса их обезвоживания (Furey and Moon, 1991). Флотации частиц повышенной крупности способствует удаление избытка воды с пенным слоем (Soto and Villar, 1990).

Уменьшение удельных, приходящихся на единицу длины трехфазного периметра прилипания сил отрыва в условиях особого режима перемешивания и аэрации пульпы, обеспечивающего закрепление нескольких пузырьков на различных участках поверхности частицы, достигается, например, в машинах так называемой аэрофлокулярной флотации (ФМФ), осуществляемой при осторожном перемешивании и интенсивной аэрации пульпы мелкими пузырьками. Образование аэрофлокул из частиц и пузырьков разных размеров сопровождается весьма резким увеличением длины периметра трехфазного контакта и уменьшением удельных сил отрыва, но требует повышения гидрофобизации поверхности крупных частиц посредством применения смеси гетерополярных и аполярных (например, керосина, трансформаторного, солярового и других масел) реагентов. Повышение прочности пены путем добавки специальных веществ и создание особых устройств для ее быстрого, но осторожного съема при использовании всех перечисленных машин способствуют повышению эффективности флотации грубозернистого материала за счет увеличения W_f (Абрамов, 1993 а).

Уменьшение удельных сил отрыва достигается в машине «Джемисон» путем особой подачи питания и воздуха в камеру, обеспечивающей самонасыщение суспензии воздухом и эффективный контакт частиц с пузырьками разного размера, что приводит к увеличению скорости флотации как крупных, так и тонких частиц (Kittel et al., 1992). Это подтверждено практикой использования машин «Джемисон» (Австралия) на фабриках «Маунт Иза», «Хилтон» (Kennedy, 1990; Atkinson et al., 1993).

Максимальная крупность флотируемых зерен *сульфидных минералов* составляет 2—3 мм. Минералы, обладающие высокой естественной гидрофобностью и малой плотностью, можно флотировать при большей крупности зерен. Зерна округлой формы (например, россыпное самородное золото) флотируются хуже зерен изометрической формы, которые в свою очередь флотируются хуже, чем зерна чешуйчатой формы.

Эффективность работы механических, пневмомеханических, пневматических и других типов флотационных машин при флотации материала широкого диапазона крупности зависит от азированности пульпы, дисперсности и равномерности распределения в ней пузырьков воздуха, оптимальности потока пульпы (около двух объемов пульпы на один объем камеры в минуту), интенсивности съема пены, плотности пульпы (Абрамов, 1993 а).

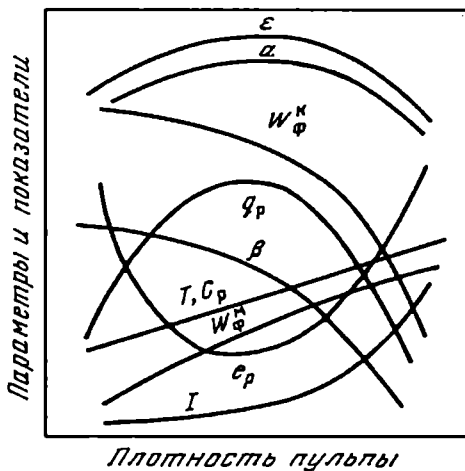


Рис. 2.22. Характер влияния содержания твердого в пульпе на различные параметры и показатели флотации

С увеличением содержания твердого в пульпе (при постоянной производственной мощности фабрики) увеличивается время пребывания T пульпы во флотационной машине и концентрация реагентов C_p в пульпе. Содержание полезных компонентов в пенном продукте β с увеличением плотности пульпы, наоборот, непрерывно падает из-за механического выноса минералов пустой породы, уменьшения флотиремости крупных зерен W_{ϕ}^k вследствие возрастающего воздействия со стороны окружающих частиц и увеличения вероятности их отрыва от пузырьков, увеличения флотиремости мелких частиц W_{ϕ}^m не только флотлируемых минералов, но и минералов породы вследствие увеличения вероятности их столкновения с пузырьками. Содержание шламов при повышении плотности пульпы может возрастать за счет увеличения истираемости I особенно хрупких минералов. Максимальная удельная производительность по руде q_p и минимальный удельный расход электроэнергии по твердому e_p наблюдаются при некоторых оптимальных плотностях пульпы (рис. 2.22). Извлечение полезных компонентов в концентрат ϵ и аэрированность α также имеют экстремальную зависимость от содержания твердого в пульпе.

Наиболее высокое извлечение ϵ и максимальная аэрация α , обусловленная лучшей диспергируемостью и наиболее равно-

мерным распределением воздушных пузырьков, наблюдаются обычно при содержании твердого в пульпе 20—35 %. Однако на практике содержание твердого в пульпе определяется главным образом крупностью и плотностью флотируемого материала, назначением операции и требуемым качеством продуктов флотации. Так, в основной и контрольной флотации используют более плотные (30—50 % твердого), в перемешивании — более разбавленные (10—25 % твердого) пульпы. Содержание твердого в пульпе обычно возрастает до 35—50 % с увеличением крупности и плотности флотируемого материала и уменьшается до 10—15 % при большом содержании шламов и малой плотности обрабатываемого материала.

Наиболее широко *при обогащении руд по простым схемам* применяют механические машины типа «Денвер» и «Вемко-Фагергрин», пневмомеханические типа «Аджитейр», «ОК» или аэролифтные и колонные машины.

Противоточные колонные флотомашины обладают рядом преимуществ по сравнению с аппаратами других типов: повышенными технологическими показателями, наличием зоны очистки, малой установочной площадью, низкими капитальными и эксплуатационными расходами ввиду отсутствия движущихся частей, простотой управления и уменьшением числа операций в схеме флотации (Moon and Sirois, 1988; Murdock, 1991, Rubinstein and Gerasimenko, 1993). Колонны особенно эффективны при флотации тонко измельченных материалов.

Сравнительные данные по флотации Cu, Mo, Cu-Mo, Pb-Zn руд различных месторождений свидетельствуют о повышении качества концентратов основной флотации на 2—3 % при неизменном или повышенном извлечении металлов (Moon and Sirois, 1988).

На новых фабриках, например медно-молибденовой «Жирекенская» в России (Ревнивцев и др., 1991 b) и медной «Оракл Ридж» в США (Olsen and Meik, 1991), флотационная схема полностью оснащена колонными машинами, позволяющими значительно сократить число операций основной и перемешивающей флотации.

Так, на фабрике «Оракл Ридж» схема включает всего две последовательные колонны. В первой из них получают кондиционный концентрат, содержащий не менее 33 % меди, концентрат второй колонны после доизмельчения в башенной мель-

нице возвращают в начало процесса (Olsen and Meik, 1991). На медной фабрике в Перу схема с основной и перечистной флотацией (и доизмельчением песковой фракцией хвостов), реализованная в двух колоннах, позволила заменить схему обычной флотации, включающую основную, две контрольных и четыре перечистных операций при повышении содержания меди в концентрате на 4,8 % и извлечения — на 0,4 % (Wheeler, 1988 b). При установке на медно-молибденовых фабриках «Чуквикамата» и «Эль Тениенте» в цикле основной и контрольной флотации колонных флотомашин качество концентрата возросло при неизменном извлечении; в цикле перечистки одна колонная флотомашин позволила заменить 2—5 стадий обычной флотации (Wheeler, 1988 b). Замена обычных машин на колонные флотационные машины на медной Джеккаганской фабрике позволила снизить себестоимость получения концентратов на 30—60 % (Самыгин и др., 1995). Капитальные затраты при установке колонных флотомашин, по сравнению с большеобъемными импеллерными флотомашинами, на медно-кобальтовой фабрике «Нчанга» (Замбия) меньше на 30 %, металлоемкость — в два раза, а энергоемкость (включая расход энергии на сжатый воздух) — в 3,5 раза ниже (Fleminglan and Brooks, 1989).

На фабриках обычно устанавливают колонны, производимые компаниями «Дейстер», «Хайдрокем», «Вемко» (колонны «Лидс»), диаметром от 1,5 до 2,4 м, высотой 7—15 м и общим объемом — до 63 м³ (Zipperian et al., 1989). Начато применение колонных флотомашин фирмы «Каминко» диаметром более 2,4 м (на фабриках фирм «Минера Эскондиды», Чили, и «Ок Тэди Майнинг», Папуа — Новая Гвинея). При увеличении диаметра колонны с 2,4 до 3,6 м расходы на 1 т произведенного концентрата снижаются на 20 %. Технологические результаты при увеличении сечения колонны не ухудшаются. Преимущество круглых колонн заключается в меньшем расходе металла на единицу объема, квадратных — в упрощении компоновки и одинаковой длине всех аэрационных трубок. При замене обычных машин на колонны общая площадь отделения флотации значительно снижается, а капитальные затраты при установке колонн меньше на 20 % (Murdock and Wyslouzl, 1991). При выборе типа колонны наибольшее значение имеют геометрия колонны, системы орошения и расход воды на орошение (Luttrell et al., 1993).

Для определения удельной производительности колонной флотомашин предложена (Narasimhan and Forssberg, 1991) эмпирическая формула

$$p = 0,8FG_f (1,107G_f + 5,889S_g),$$

где p — удельная производительность по концентрату, т/(ч·м²); F — удельная производительность по питанию, т/(ч·м²); G_f — содержание флотируемого минерала в исходном питании, %; S_g — плотность флотируемого минерала.

При обогащении *полиметаллических руд по сложным схемам*, требующим установки большого числа всасывающих камер и тщательного покамерного регулирования выхода пенного продукта, обычно используют механические машины, которые обеспечивают транспортировку промпродуктов без установки дополнительных насосов. В основных и контрольных операциях чаще всего применяют прямоточные машины, а в перечистных — машины с изолированными камерами.

Недостатком импеллерных машин является высокая турбулентность потоков пульпы в камерах, обуславливающая механический вынос тонких частиц пустой породы в пену, что вызывает необходимость многократной перечистки черновых концентратов для достижения необходимого их качества.

Процесс флотации минералов породы включает их извлечение в виде шламовых покрытий, сростков, а также за счет налипания и захвата частиц при флотации (Абрамов, 1993 а). Размер частиц и степень их гидрофобности являются при этом основными факторами, определяющими процесс (Subrahmanya and Forssberg, 1989).

Налипание является механизмом извлечения тонких частиц, как гидрофильных, так и гидрофобных. Оно уменьшается с увеличением размера частиц, флотируемость которых определяется уже степенью их гидрофобности.

Налипшие частицы породы могут быть эффективно удалены при перечистке пенных продуктов регулированием параметров, определяющих содержание воды в пене, например, толщины слоя пены и количества подаваемого воздуха.

Захват частиц породы может быть уменьшен и даже предотвращен орошением пены. При этом также может быть уменьшено извлечение слабогидрофобных вторичных минералов (Kivjavainen, 1996).

Параметры пенного слоя зависят от ряда факторов, наиболее важными из которых являются тип и концентрация пенообразователя, размер частиц, степень гидрофобности и количество шламов. В присутствии тонких частиц селективность собирателя резко снижается и извлечение их за счет налипания на более крупные зерна становится определяющим механизмом (Subrahmanyam and Forssberg, 1988).

Для повышения качества концентратов в импеллерных машинах обычно применяют орошение пены (Классен и Мокроусов, 1959) через перфорированные трубки, установленные на высоте 30 см над поверхностью пены. Существенное повышение технологических показателей при низком расходе воды на орошение достигнуто, например, на канадских фабриках, обогащающих медно-никелевые, медно-цинковые, свинцово-цинковые и золотосодержащие сульфидные руды (Кауа и Laplante, 1991). Вода вымывает механически вынесенные частицы, способствует разрушению крупных пузырьков на поверхности пены и увеличению толщины ламелл (межпузырьковых пленок). Орошение особенно целесообразно в перечистных операциях (Абрамов, 1993 а).

Повышение качества концентрата в импеллерной машине «Wemco/Leeds» достигнуто посредством применения механической очистки при прохождении пузырьков в пену через барьер из стержней внутри камеры (Hall, 1991).

Наиболее высокое качество концентратов достигается обычно применением орошения пены водой во флотационных колоннах. В условиях «положительного смещения», когда расход промывной воды в пенный слой превышает поток пенного продукта, обеспечивается эффективное вымывание из пены нефлотируемых минералов (Hall, 1990).

Использование колонных машин в перечисленных циклах позволило, например, на фабрике «Страткона» получать кондиционный медный концентрат, на фабрике «Сиеррита» — увеличить содержание меди в концентрате до 28—29 % за одну операцию перечистки вместо ранее получаемого 26—27 % за две операции (Suttill, 1987), на фабриках «Майданпек» (Salatic and Grujic, 1990), «Сотиел» (Ramon and Acosta, 1990), «Майнз Гаспе» (Wheeler, 1988 а), «Руттен» (Webber et al., 1991) и других — сократить число перечистных операций с получением концентратов высокого качества без падения извлечения, на фаб-

рике «Флин Флон» (Moon and Sirois, 1988) — повысить извлечение меди на 10 %, а на фабрике «Моинхо» (Ferrao et al., 1990) — на 4 %, на фабрике «Жирекенская» — повысить извлечение молибдена на 6—8 % (Черных и др., 1992), а на медно-цинковых фабриках (Максимов и др., 1990, 1993) — обеспечить суммарный рост извлечения меди и цинка в концентраты на 2,5 % при уменьшении потребляемой электроэнергии на 6 % и производственной площади на 60 %.

Использование одного типа машины при переработке материала широкого диапазона крупности приводит к тому, что основные потери полезных минералов в хвостах обогатительных фабрик происходят из-за плохой флотации или крупных, или тонких зерен, или из-за плохой флотации и тех и других. Поэтому при обогащении руд по сложным схемам, включающим циклы флотации крупно- и тонкоизмельченных продуктов, целесообразно применять различные типы флотационных машин. Например, на ряде полиметаллических фабрик применяют комбинацию машин разных типов, что позволяет достигать в каждом цикле максимально возможные технологические показатели. Высокопроизводительные новые флотационные машины с камерами большого объема позволяют при этом существенно укрупнять секции, сокращать коммуникации и вспомогательное оборудование, уменьшать число точек и приборов автоматического контроля и управления технологическими процессами, повышать производительность труда (Carter, 1991; Lindsberg, 1988 a; Morizot et al., 1991; Suttill, 1989 a, b; Черных и др., 1993; и другие).

Стремление создать наиболее благоприятные условия флотации крупных и тонких частиц выражается во все большем распространении в настоящее время на обогатительных фабриках («Твин Бьютс», «Джезказганская», «Сорская», «Маунт Иза» и др.) *схемы раздельной флотации песков и шламов*, особенно при переработке.

Трудности селективной флотации таких руд обусловлены, во-первых, резким изменением поглотительной способности пульпы по отношению к флотационным реагентам. Тонкие частицы обладают развитой поверхностью, большой адсорбционной способностью и даже незначительное изменение их содержания вызывает резкое изменение концентрации реагентов в пульпе. Поддержание необходимой концентрации реагентов в этих условиях становится затруднительным, а при отсутствии систе-

мы автоматического контроля и регулирования — практически невозможным. Недостаточная концентрация собирателя в пульпе приведет к возрастанию потерь, особенно крупных частиц флотируемого минерала, в хвостах, а недостаток депрессора — к нарушению селекции и ухудшению качества концентрата. Попытка обеспечить заведомо достаточную концентрацию собирателя в пульпе за счет больших его расходов приводит, как правило, также к ухудшению селективности флотации.

Во-вторых, неизбирательная коагуляция тонких частиц полезного минерала и минералов пустой породы приводит при значительной доле в агрегате частиц полезного минерала к переходу его в пенный продукт и загрязнению концентрата тонкими фракциями пустой породы; при значительной доле в агрегате частиц пустой породы — к переходу его в камерный продукт и возрастанию потерь тонких частиц полезного минерала в хвостах флотации. В свою очередь, налипание тонких частиц пустой породы на крупную частицу флотируемого минерала вызывает подавление ее флотации за счет гидрофилизации поверхности, а при налипании тонких частиц полезного минерала — по механизму «депрессии гидрофобными шламами». В обоих случаях будет наблюдаться снижение извлечения крупных частиц флотируемого минерала.

В-третьих, «бронирование» пузырьков тонкими частицами вызывает резкое уменьшение скорости флотации как тонких, так и крупных частиц и изменение прочности пены (от трудно-разрушаемой до полного ее гашения), вызывающее нарушение селективности флотации.

Схемы с раздельной обработкой и флотацией песковой и шламовой фракций позволяют: практически полностью устранить вредное влияние тонких частиц на флотацию крупных зерен; учесть при разработке реагентного режима более высокую степень окисления тонких частиц сульфидных минералов и концентрацию в шламовой фракции минералов, склонных к переизмельчению; осуществить селективную флокуляцию тонких частиц полезных минералов путем загрузки реагентов-флокулянтов или эмульсии апольярных реагентов; создать наиболее благоприятные условия флотационного извлечения полезных минералов как из шламовой, так и песковой фракций. Кроме того, при флотации каждой фракции могут быть приняты оптимальные плотности пульпы, режимы перемешивания, условия аэрации и ценообразования, оптимальное время флотации, что позволяет получать максимальное извлечение металлов.

В некоторых случаях хорошие результаты могут быть получены также по схеме с раздельной обработкой реагентами песковой и шламовой фракций, но совместной их флотацией, а также по схеме с перефлотацией песковой фракции хвостов флотации после их обесшламливания (Балхашская, Алмалыкская и другие фабрики). При использовании таких схем удастся, хотя и в меньшей степени, учесть различные физические и физико-химические свойства минералов песковой и шламовой фракций, оптимизировать их реагентную обработку перед флотацией и за счет этого повысить показатели обогащения. Для извлечения крупнозернистых частиц при этом можно использовать вибрационные машины, машины КС, «Ским Эйр» и пенной сепарации, в том числе в операциях межцикловой флотации грубозернистых пульп.

Оптимальная технологическая схема обогащения для каждой руды индивидуальна и определяется особенностями ее вещественного состава, физических и физико-химических свойств слагающих ее минералов, поведением их в процессах измельчения и флотации.

2.11. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ И ОФОРМЛЕНИЯ ОПЕРАЦИЙ ФЛОТАЦИОННОГО ЦИКЛА

Условием достоверного определения необходимого числа и продолжительности последовательных операций флотации в цикле является обеспечение оптимального соотношения концентраций флотационных реагентов в пульпе при отработке цикла. В этих условиях зерна флотируемого минерала могут быть разбиты на гомогенные флотационные классы, скорость флотации $d\epsilon/dt$ которых описывается уравнением первого порядка (Абрамов, 1993 а):

$$d\epsilon/dt = K(1 - \epsilon),$$

где ϵ — извлечение; t — время; K — константа скорости флотации.

На основании этого уравнения извлечение каждого гомогенного класса

$$\epsilon = 1 - e^{-Kt}.$$

Результаты экспериментальных исследований (рис. 2.23, кривые *I—IV*) подтверждают высказанное положение. Общее извлечение флотуемого минерала (см. рис. 2.23, кривая *T*) является суммарной функцией линейных процессов (кривые *I—IV*) и может быть описано общим уравнением

$$\epsilon = \int_0^{\infty} (1 - e^{-Kt}) f(K) dK.$$

Принадлежность извлекаемых зерен к тому или иному флотационному классу определяется на практике в основном двумя параметрами: размером частицы и степенью раскрытия минерала в ней. Распределение констант скорости флотации *K* по крупности флотуемых зерен на основании результатов предыдущего исследования (рис. 2.24) характеризуется четким максимумом значений *K* при крупности частиц 60—70 мкм. Уменьшение значений *K* с уменьшением размера частиц обусловлено снижением вероятности встречи их с пузырьком и

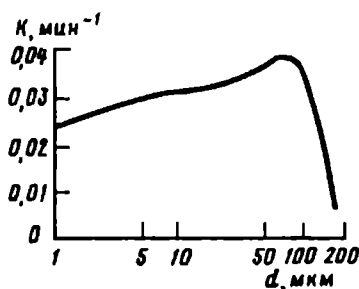
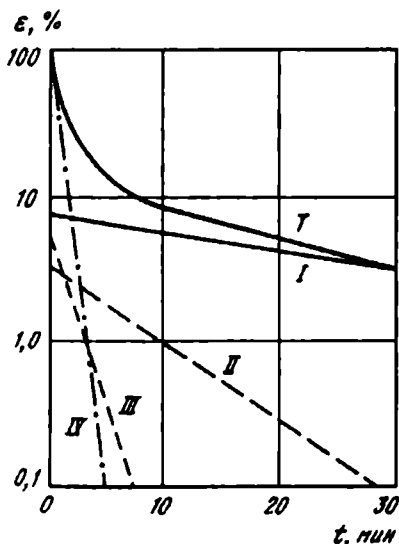


Рис. 2.23. Кинетика флотации отдельных классов крупности (*I—IV*) и исходной руды (*T*)

Рис. 2.24. Зависимость константы скорости флотации *K* от размера частиц *d*

закрепления на нем, а с увеличением крупности частиц — резким увеличением инерционных сил отрыва и уменьшением вероятности удержания их на пузырьке (Мелик-Гайказян и др., 1988, 1990). Форма кривой (см. рис. 2.24) принципиально не меняется при изменении типа флотомашины и условий ведения процесса. В связи с этим основная задача операции измельчения в цикле — уменьшение в обрабатываемом материале крупных зерен без существенного увеличения переизмельченных зерен, т. е. максимизация доли зерен оптимальной крупности.

Гранулометрический анализ продуктов флотации подтверждает, что основное различие операций основной и контрольной флотации в условиях оптимального соотношения концентраций реагентов в пульпе — различные значения K (см. рис. 2.24). При этом концентрат основной флотации состоит в основном из зерен наиболее флотоактивных классов, а концентрат контрольной флотации является смесью грубых зерен и тонких частиц с меньшим значением K .

Важный момент — четко проявляющийся прямолинейный характер кинетических закономерностей в операциях основной и контрольной флотации, разделяемых фактически перегибом кинетической кривой. Причем продолжительность линейных участков определяет практически продолжительность операций, а их число показывает, сколько необходимо операций в проектируемой схеме с учетом ограничений по объему отвального продукта.

Кинетические закономерности флотации зерен разной крупности позволяют рекомендовать (Абрамов, 1989) следующее:

- продолжительность перечистных операций должна быть сопоставимой с продолжительностью основной флотации, учитывая малую скорость флотации тонких частиц извлекаемого минерала; число операций определяется требованиями к качеству конечного продукта;
- промпродукт, получаемый обычно в результате смешивания хвостов перечистой и концентрата контрольной операций, целесообразно классифицировать с последующей перечисткой шламов в отдельном цикле с получением желательного отвального продукта и направлением в оборот только концентрата перечистки с доизмельченной песковой фракцией.

Таким образом, в условиях оптимального реагентного режима кинетические закономерности процесса флотации становятся более понятными, определенными и позволяют осуществить обоснованное проектирование операций флотационного цикла. Использование их наряду с физико-химической моделью процесса позволяет создать также достоверную динамическую модель процесса, необходимую для осуществления на фабриках надежных систем автоматического управления технологическим процессом с использованием разнообразных критериев, в том числе экономических.

Для обеспечения стабильной и эффективной работы флотационного передела при конструктивном оформлении его должны выполняться следующие основные требования:

- переработка потоков пульпы вплоть до производительности 500 т/ч по твердому по односекционной схеме, составляющей в совокупности с секцией измельчения модуль; число модулей определяется производительностью фабрики;
- соответствие размера флотационных камер проходящему через них потоку пульпы; время пребывания пульпы в каждой камере не должно превышать 30—60 с;
- оснащение флотационных камер средствами контроля и регулирования уровня пульпы и объема подаваемого воздуха, поскольку всегда существует оптимальный уровень расхода воздуха, несоблюдение которого приводит к уменьшению производительности и эффективности работы флотомашины;
- предотвращение на стадии проектирования возможных колебаний объема потоков пульпы, поступающей во флотомашины, посредством установки демпфирующих емкостей, применения желобов с уклоном гладкого днища 12—15°, не требующих подачи смывной воды, использования насосов, способных транспортировать пенный продукт без разбавления и нечувствительных к изменению его объема;
- наличие операции кондиционирования пульпы с реагентами перед флотацией; кондиционирование наиболее целесообразно осуществлять в серии последовательно соеди-

ненных чанов. Отсутствие операции кондиционирования на многих фабриках является причиной снижения эффективности используемого фронта флотации;

- оптимизация реагентного режима в циклах коллективной и селективной флотации с помощью систем автоматизации по ионному составу пульпы с использованием в них соответствующих физико-химических моделей процесса, обеспечивающих максимальную селективность при минимальном расходе реагентов.

При распределении операций флотации по флотационным машинам должны соблюдаться, по крайней мере, два обязательных условия:

- максимальный самотек продуктов и возможно меньшее число их перекачек (особенно пенных продуктов) насосами;
- поток пульпы, проходящей через флотационные машины, должен быть оптимальным.

СУЛЬФИДНЫЕ МЕДНЫЕ РУДЫ

3.1

**Минеральный состав.
Технологические особенности руд**

3.2

**Свойства поверхности
сульфидных минералов меди и железа**

3.3

**Характер и закономерности действия
собирателей при флотации сульфидов
меди и железа**

3.4

**Механизм и закономерности
действия реагентов-модификаторов
при флотации сульфидов меди и железа**

3.5

Флотационные свойства золота

3.6

Схемы и режимы обогащения

3.7

Комплексность использования сырья

3.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

К промышленным относятся руды, содержащие более 0,3—0,4 % меди, которая не менее чем на 85—90 % представлена сульфидными минералами. Неизменным спутником сульфидов меди в рудах являются сульфиды железа. Характеристика наиболее распространенных сульфидных минералов меди и железа приведена в табл. 3.1.

Наибольшее промышленное значение из сульфидов меди имеют халькопирит, борнит и халькозин, из сульфидов железа — пирит.

В некоторых рудах (например, Карпушинского и Ново-сибаевского месторождений) халькопирит присутствует в виде двух разновидностей: обычный халькопирит и перекристаллизованный в процессе метаморфизма. Перекристаллизованный, или вторичный, халькопирит выделяется в основном по плоскостям спайности зерен пирита и в микротрещинах его поверхности. Такой характер вкрапленности и худшая флотуемость вторичного халькопирита, по сравнению с его обычной разновидностью, являются причинами значительных потерь данного минерала в хвостах флотации наряду с «сажистыми» разновидностями вторичных сульфидов меди — ковеллина и халькозина.

Пириты в зависимости от генезиса месторождения также могут обладать различной флотуемостью, что связано с различным числом атомов элементной серы в решетке пирита, различием в примесях, скорости кристаллизации (Hamrack et al., 1988), электрофизических параметрах. Например, Chmielewski и Novak (1992) показали, что пириты с низкой плотностью коррозионного тока флотуруются гораздо лучше пиритов, обладающих высокой плотностью коррозионного тока.

Кроме пирита в медистых колчеданах и медно-пиритных рудах встречаются марказит, пирротин и другие минералы железа. Например, марказит в значительном количестве находится в сульфидных рудах месторождений Урала, не подвергшихся метаморфизму.

Характеристика сульфидных минералов меди и железа [по данным А.Г. Бетехтина (1950) и др.]

Минерал	Формула	Содержание меди, %	Содержание железа, %	Твердость (по шкале Мооса)	Плотность, г/см ³	Электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
Халькозин	Cu ₂ S	79,83	—	2—3	5,5—5,8	1
Ковеллин	CuS	66,48	0,14—0,25	1,5—2,0	4,6—4,76	1—10
Борнит	Cu ₅ FeS ₄	63,9—66,99	10,79—11,23	3,0	4,8—5,08	1—10
Халькопирит	CuFeS ₂	31,5—34,36	30,61—32,4	3—4	4,1—4,3	1—10
Кубанит	CuFeS ₃	23,42	41,15	3,5	4,03—4,18	10
Энаргит	Cu ₃ AsS ₄	45,7—49,0	—	3,5	4,4—4,5	—
Теннантит	3Cu ₂ S·As ₂ S ₃	57,5	—	3—4	4,4—4,5	1—10
Тетраэдрит	3Cu ₂ S·Sb ₂ S ₃	22,14—49,83	—	3—4	4,6—5,4	1—10
Бурнонит	CuPbSbS ₃	12,8—12,86	—	2,5—3,0	5,83	10
Айкнит	CuPbBiS ₃	11,03	—	2,0—2,5	7,06—7,07	10
Пирит	FeS ₂	—	46,55	6,0—6,5	4,9—5,2	1—10
Марказит	FeS ₂	—	46,55	5,0—6,0	4,6—4,9	1—10
Пирротин	FeS ₈	—	60,0—61,0	4,0	4,58—4,7	1—10
Арсенопирит	FeAsS	—	27,27—35,63	5,5—6,0	5,9—6,2	1—10

Несмотря на одинаковый химический состав, пирит и марказит различаются кристаллической структурой и термодинамическими характеристиками, условиями образования и характером примесей. Так, марказит обычно содержит в небольших количествах сурьму, мышьяк, таллий, тогда как пирит — кобальт, никель, тонкодисперсное золото, серебро, платину, медь и другие элементы. Золото и серебро, обладая большим ковалентным радиусом, не входят в кристаллическую решетку пирита, а аккумулируются обычно на его поверхности во время кристаллизации пирита из гидротермальных растворов. Наличие и валентность мышьяка и сурьмы в кристаллической решетке пирита зависят от физико-химических свойств (значений Eh-потенциала и pH) раствора; селен и теллур образуют селениды и теллуриды (Grzetic, 1986).

Отмеченные различия являются причиной разного поведения во время флотации не только пирита и марказита, но и пиритов и марказитов разных месторождений. Это отражается на показателях обогащения, хотя и не может повлиять существенно на выбор методов селективной флотации сульфидов меди и железа, сущность которых остается практически одинаковой при переработке различных типов сульфидных медных руд.

По своему составу руды разделяются на сплошные сульфидные и вкрапленные.

В сплошных сульфидных медно-пиритных рудах содержание основного минерала (пирита) может достигать 90—95 %. Помимо пирита в рудах встречаются другие сульфиды железа — пирротин и марказит. Медь в таких рудах представлена главным образом халькопиритом. В зонах вторичного обогащения месторождений этих руд значительная часть меди может быть представлена ее вторичными сульфидами — ковеллином, халькозином, борнитом и сульфосолями — энаргитом, тетраэдритом и теннантитом. Довольно часто руды содержат в промышленных количествах благородные металлы, связанные в основном с пиритом и халькопиритом, значительно реже — с пирротином. Минералы породы сплошных медно-пиритных руд находятся в виде отдельных включений, прожилков и содержание их не превышает 30 %.

Существенную часть меди получают при переработке медно-магнетитовых руд с содержанием меди от 0,15 (фабрика

«Тексада») до 0,75 % (фабрика «Тасу») и железа — от 27 (фабрика «Палабора») до 45 % (фабрика «Весфроб»). Руды в основном комплексные. Наряду с медью, представленной халькопиритом, и железом в форме магнетита, они содержат другие ценные компоненты, в том числе цветные и редкие металлы (никель, кобальт, титан и др.).

Основные запасы меди сосредоточены во вкрапленных рудах. Наиболее распространенными типами их являются медно-порфировые руды и медистые песчаники. Первые обычно содержат халькопирит и пирит и в качестве ценных сопутствующих компонентов — молибден и золото, вторые, как правило, имеют незначительное содержание пирита, а медные минералы в них часто представлены халькозином и борнитом, что позволяет получать при их обогащении концентраты с высоким содержанием меди. Серебро в таких рудах связано, как правило, с халькозином и гораздо реже — с борнитом. В сульфидах меди нестехиометрического состава $Cu_{2-x}S$ примесь серебра может вытесняться из объема на поверхность их частиц (Barzyk, 1992).

Минералы вмещающих пород могут быть представлены в зависимости от генезиса месторождения различными соотношениями кварца, полевых шпатов, серицитовых и хлоритовых сланцев, охристо-глинистого материала, кальцита и некоторых других минералов.

Флотация является основным методом обогащения сульфидных медных руд. Другие методы обогащения играют подчиненную роль. Они применяются главным образом для извлечения спутников (благородных металлов, олова и др.) и повышения комплексности использования сырья или в процессах предконцентрации руд с целью снижения себестоимости их переработки.

При флотационном обогащении сульфидных медных руд решаются задачи эффективного отделения сульфидных минералов от породы, разделения сульфидов меди и железа, повышения комплексности использования сырья за счет доизвлечения благородных металлов и других ценных компонентов в отдельные продукты или концентраты.

Решение этих задач осложняется присутствием в некоторых рудах первичных шламов и растворимых солей, легкофлотируемых минералов вмещающих пород (слюд, хлорит-серицитовых, углистых или оталькованных сланцев, графита и др.),

активацией сульфидов железа соединениями меди в результате окисления сульфидных (особенно вторичных) медных минералов и депрессии сульфидов меди продуктами окисления сульфидных минералов железа, переизмельчением особенно вторичных сульфидов и окисленных минералов меди при подготовке к флотации руд с неблагоприятными структурными и текстурными особенностями.

Роль и значение каждого из этих факторов для различных типов руд неодинаковы. Так, например, сложности обогащения, обусловленные большим содержанием вторичных минералов меди, активацией сульфидов железа и депрессией сульфидов меди в результате взаимного влияния продуктов их окисления, а также наличием особо неблагоприятных структурных и текстурных особенностей, присущи главным образом сплошным и вкрапленным рудам с высоким содержанием пирита. В свою очередь, вредное влияние первичных шламов, загрязнение концентратов легкофлотируемыми минералами вмещающих пород создают значительные трудности, в основном при флотационном обогащении вкрапленных руд с небольшим и средним содержанием пирита. Снижение потерь из-за переизмельчения минералов, доизвлечение окисленных медных минералов, частично окисленных сульфидных минералов, благородных металлов и других ценных компонентов при оптимизации технологического процесса средствами автоматизации имеют важное значение для всех типов руд.

Требования к получаемым при обогащении медным и пиритным концентратам определяются в зависимости от типа руды и принятого метода их металлургической переработки. Так, в медных концентратах различных марок содержание меди составляет от 12 до 40 % при допустимом содержании в них цинка от 2 до 11 % и свинца — от 2,5 до 9 %. В пиритных концентратах содержание серы колеблется от 38 до 47 % при суммарном содержании в них свинца и цинка не более 1 %. Такие концентраты являются сырьем для серно-кислотной или других отраслей химической промышленности, а золотосодержащий пиритный концентрат — источником дополнительного получения золота.

Реагентные режимы и схемы флотационного обогащения сульфидных медных руд, обеспечивающие получение кондиционных концентратов, зависят от их вещественного состава и определяются в первую очередь соотношением минеральных

форм меди и железа, содержанием пирита и степенью его активации, степенью окисленности сульфидов меди, составом породы и наличием легкофлотируемых минералов, количеством растворимых солей и шламов и других факторов, определяющих поверхностные свойства и флотируемость разделяемых при селективной флотации минералов.

3.2. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Сульфиды меди и железа не обладают естественной флотируемостью, хотя их свежееобнаженные поверхности и проявляют некоторую гидрофобность. Последнее обусловлено, во-первых, тем, что при измельчении зерна сульфидных минералов раскалываются по плоскостям с наиболее слабыми связями при наименьшем образовании на поверхности ненасыщенных валентностей (Классен и Мокроусов, 1959). При этом пирит дает хорошо образованные кристаллы. Во-вторых, степень гидрофобности сульфидов должна быть выше, чем у окисленных минералов, и потому, что сульфидная поверхность характеризуется меньшей долей ионных связей и более высоким удельным весом ковалентных связей (с некоторой примесью металлической связи) (Kocabag et al., 1990; Шафеев, 1962). По этим причинам свежееобнаженные поверхности сульфидных минералов обычно легче смачиваются углеводородами, чем водой.

Некоторая естественная гидрофобность сульфидных минералов подтверждается возможностью их флотации в определенных условиях с одним пенообразователем (рис. 3.1).

Причем разные пенообразователи обладают различной флотационной активностью. Это согласуется с результатами исследований (Абрамов, 1983; Wang et al., 1991) и определяется растворимостью пенообразователя, возможностью его закрепления в форме капель или «гемимицелл» и значением гидрофобно-гидрофильного взаимодействия пенообразователя с минеральной поверхностью.

Последнее определяется изменением состояния минеральной поверхности и степени ее поляризации при изменении значений pH и окислительно-восстановительного потенциала пульпы (Абрамов, 1978; Kocabag, 1990 a, b; Wang et al., 1991).

Так, сульфиды железа: пирит (рис. 3.1, *а, б*) и пирротин (Heiskanen et al., 1991), хорошо флотируются без собирателя в кислой среде; халькопирит (см. рис. 3.1, *а, б*) и другие сульфиды меди (Kirjavainen et al., 1989) — в более широком диапазоне pH (от 4 до 12), что подтверждается результатами других исследователей (Sun et al., 1992, 1993).

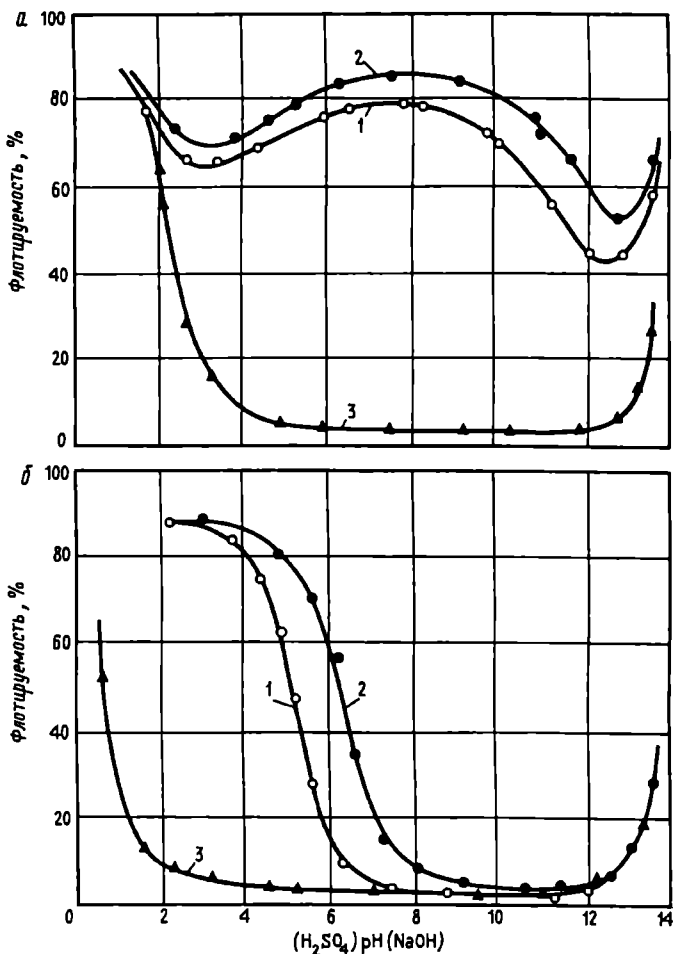


Рис. 3.1. Влияние pH на флотуемость халькопирита (*а*) и пирита (*б*) в присутствии:
 1 — керосина (5 мг/л); 2 — соснового масла (10 мг/л); 3 — циклогексанола (500 мг/л)

Изменение поверхностных свойств сульфидов определяется в основном их взаимодействием с кислородом. И.Н. Плаксин (1947) и А.М. Годен (1959) отмечали возможность повышения степени гидрофобности участков поверхности, не занятых собирателем, за счет адсорбции на них атомов и молекул кислорода силами дробной валентности. С.И. Митрофановым (1967) и А.А. Абрамовым (1978) высказано предположение, что повышение степени гидрофобности поверхности сульфидных минералов при этом обусловлено сдвигом потенциала в положительную сторону при окислении и прохождением его через значения, отвечающие нулевому заряду, т. е. минимальной поляризации и максимальной гидрофобности поверхности. Позднее аналогичное предположение сделали Woods и Richardson (1986). Hu и Wang (1987) подтвердили, что максимальная флотиримость сульфидных минералов наблюдается при значениях их потенциалов, близких к точке нулевого заряда.

Примерно к такому же выводу пришли И.Н. Плаксин и Р.Ш. Шафеев (1960), рассматривая влияние кислорода на гидрофобизацию сульфидных минералов с учетом полупроводниковых свойств их поверхности. Поскольку подавляющее большинство сульфидов обладает электронным типом проводимости, то адсорбированный кислород в процессе ионизации на поверхности поглощает электроны из свободной зоны и тем самым снижает высоту потенциального барьера (уровень Ферми) и полярность поверхности минерала. Для каждого образца сульфидного минерала существует своя, зависящая от соотношения концентрации электронов и дырок в минерале критическая концентрация кислорода, при которой поверхность минерала будет находиться в состоянии, близком к точке нулевого заряда, наиболее благоприятном для флотации.

Оптимальные условия бесколлекторной флотации сульфидов характеризуются недостатком атомов металла и избытком атомов серы на их поверхности (Ahlberg et al., 1990; Buckley and Walker, 1988; Walker et al., 1989; Fairthorne et al., 1997; и другие). Более высокое содержание серы в поверхностном слое обусловлено миграцией атомов металла из объема кристаллической решетки на поверхность с последующим их переходом в жидкую фазу и образованием гидроксидов (Walker et al., 1989; Fairthorne et al., 1997) или других окисленных соединений.

Показана возможность снижения концентрации электронов в поверхностном слое сульфидов с электронным типом проводимости посредством поверхностно-активных добавок-

акцепторов электронов, например, йода, элементарной серы, хинолина (Белькова, 1990; Белькова и Леонов, 1989). Частичная или полная компенсация избытка электронов на поверхности может быть достигнута также в результате термической диффузии паров серы (Баев и др., 1985) или благодаря образованию элементарной серы в присутствии сернистого натрия (Белькова и Леонов, 1989). Оптимальный расход акцептора электронов определяется его концентрацией, обеспечивающей покрытие примерно одной десятой части поверхности минеральной частицы.

Состояние поверхности, близкое к точке нулевого заряда, является причиной преимущественной адсорбции на ней элементарной серы (Ильин и др., 1989). Именно с ее присутствием на поверхности связывается максимальная флотуируемость сульфидных минералов в отсутствие собирателя (Глазунов, 1991; Sun et al., 1992, 1993; Hayes and Ralston, 1988; и другие).

Избыточная концентрация кислорода приводит к окислению поверхности и уменьшению гидрофобности, поскольку окисленные соединения цветных металлов обладают гораздо большей степенью полярности, чем их сульфиды, и, следовательно, большей энергией взаимодействия с дипольными молекулами воды.

Например, Fuerstenau и Sabacky (1981) показали, что халькозин, халькопирит, пирит, галенит и сфалерит обладают естественной флотуируемостью, если поддерживать содержание кислорода в атмосфере не более 10^{-6} его мольной доли, а в воде — меньше, чем 5 ппб. Измельченные же в обычных условиях пирит, галенит, арсенопирит, сфалерит и глаукоdot не флотуируются с МИБК (Wang and Forssberg, 1989, 1990; Wang et al., 1992). Плохую бесколлекторную флотацию сульфидов в аналогичных условиях отмечают также Drzymala (1994), Shannon и Trahar (1986). Удаление образовавшихся окисленных соединений с поверхности сульфидных минералов (например, при определенных концентрациях EDTA) восстанавливает их флотуируемость в отсутствие собирателя (Wang and Forssberg, 1989, 1990).

Уменьшение степени гидрофобности сульфидных минералов при избыточных загрузках сернистого натрия (Wan Y. et al., 1991; Sun et al., 1993; другие) или EDTA (Wang and Forssberg, 1989, 1990) обусловлено, наоборот, восстановлением или

обнажением сульфидной поверхности и ее поляризацией под действием потенциалопределяющих сульфидных ионов. Их концентрация, необходимая для создания данного эффекта, различна для сульфидов меди (Sun et al., 1992, 1993), и это послужило основой для разработки новой технологии флотации (Sun and Li, 1995; Sun et al., 1990).

Таким образом, имеется оптимальная степень окисления сульфидных минералов, при которой наблюдается их наиболее эффективная флотация. Для каждого сульфидного минерала она характеризуется определенным значением потенциала на границе раздела минерал — раствор (Hayes and Ralston, 1988; Subrahmanyam and Forssberg, 1993; Leroux, 1994). Однако очень трудно использовать результаты бесколлекторной флотации, полученные на чистых минералах, при селективной флотации в промышленных условиях из-за гальванического взаимодействия минеральных частиц между собой и с измельчающей средой, влияния ионов железа и других металлов, образующихся в результате коррозии шаров, окисления и растворения сульфидных и несulfидных минералов (Wills, 1989 b; Wang et al., 1991).

Наиболее эффективная сорбция собирателя и флотация сульфидных минералов в его присутствии также наблюдаются при оптимальной степени их окисления, обеспечиваемой определенным временем аэрации пульпы (рис. 3.2).

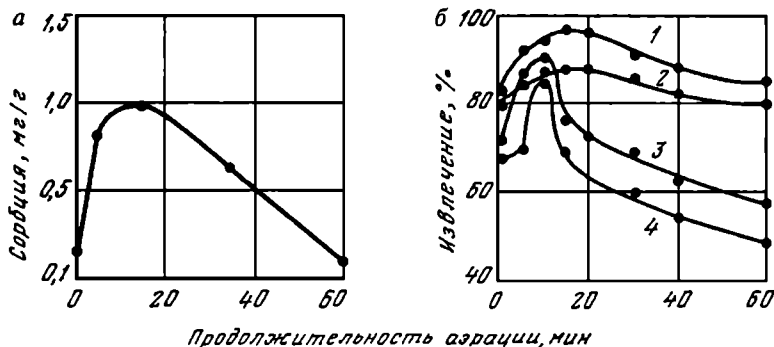


Рис 3.2. Влияние продолжительности продувки суспензии халькопирита (крупностью $-0,15 + 0,1$ мм) кислородом (а) на плотность сорбции диэтилдитиофосфата на поверхности минерала в нейтральной среде и продолжительности аэрации пульпы воздухом (б) на извлечение:

1 — борнита; 2 — халькопирита; 3 — халькозина; 4 — ковеллина при флотации в известковой среде (расход извести — 4 кг/т) [по данным работы Тюрниковой и Наумова (1980)]

Более длительная аэрация пульпы сопровождается некоторым понижением извлечения халькопирита и борнита и вызывает резкое ухудшение флотуемости вторичных сульфидов меди — халькозина и ковеллина (рис. 3.2, б). Еще более резкое падение флотуемости наблюдается у сульфидов железа, особенно после аэрации пульпы в присутствии извести (Митрофанов, 1967).

Депрессирующее действие кислорода на флотуемость сульфидных минералов определяется составом и свойствами образующихся на их поверхности продуктов окисления. Характер окисленных соединений будет зависеть, в свою очередь, от значений окислительно-восстановительного потенциала (E_h -потенциала), pH и соотношения концентраций ионных и молекулярных компонентов пульпы (Гаррелс и Крайст, 1968; Абрамов и др., 1973 а; 1975 а, б; 1982 и др.).

Результаты проведенных исследований (Абрамов, 1965 а; Абрамов и др., 1973 а; Abramov and Avdohin, 1997) показали, что при высоких положительных значениях E_h -потенциала раствора или пульпы преимущественным продуктом окисления сульфидов железа является $Fe(OH)_3$. При менее положительных (или более отрицательных) значениях E_h -потенциала могут образовываться $FeCO_3$ (до pH менее 8,6) или $Fe(OH)_2$ (при pH более 8,6). В содовой среде $Fe(OH)_2$ замещается $FeCO_3$ (Абрамов, 1965 а; Newdert and Sommer, 1991; Pang and Chander, 1993). Идентичность продуктов окисления пирита и марказита подтверждена также Mielczarski (1987), пирита и пирротина — Иллювиевой (1959), хотя скорость их окисления различна (Jones et al., 1992; Smart, 1991).

Продуктами окисления не содержащих железа сульфидов меди (ковеллина, халькозина) в области более положительных значений E_h -потенциала раствора могут быть гидратокарбонат, гидроксид двухвалентной или оксид одновалентной меди, а в области более отрицательных значений E_h -потенциала раствора — металлическая медь или сульфид одно- или двухвалентной меди (Абрамов, 1977 а; Абрамов и Горячев, 1978; Abramov and Avdohin, 1997). В области перехода: $Cu_2S \rightarrow CuS$ может быть несколько стабильных и метастабильных фаз (Koch and McIntyre, 1976; Woods et al., 1987).

На поверхности железосодержащих сульфидов меди: халькопирита и борнита, помимо названных окисленных соединений меди, присутствуют также окисленные соединения, харак-

Падение ϕ -потенциала в начальный период τ подчиняется логарифмической зависимости от времени (см. рис. 3.4, а):

$$\phi = E + \alpha \lg(1 + \tau), \quad (3.1)$$

и позволяет путем экстраполяции к «нулевому» времени определить потенциал начала окисления свежееобнаженной поверхности (Eh-потенциал) пирита. Полученные результаты (см. рис. 3.4, а) показывают также, что скорость окисления характеризуется коэффициентом α в уравнении (3.1), зависит от содержания кислорода в растворе и уменьшается при удалении его из раствора путем продувки азотом (см. рис. 3.4, кривые 2 и 3).

Экспериментальные значения E-потенциалов по результатам работ (Абрамов, 1965 а, 1965 б, 1977 а, 1978), полученные методом спада потенциала (рис. 3.4, б) по кривым заряжения другими электрохимическими методами (Abramov and Avdohin, 1997), практически совпадают с теоретическими рассчитанными (см. рис. 3.3).

Состав конечных продуктов окисления не меняется при окислении серы минерала до SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} или других сульфоксидных ионов, а также элементной серы, образование которой в значительной мере зависит от концентрации серосодержащих компонентов в пульпе и возможно лишь в восстановительной среде (Абрамов, 1977 а, 1978; Абрамов и Горячев, 1978; Abramov and Avdohin, 1997).

Результаты измерений Eh-потенциала промышленных пульп позволяют считать, что в обычных условиях конечными продуктами окисления при pH 7—12 являются: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — для сульфидов железа; $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (pH менее 9) или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (при pH более 9) — для не содержащих железа сульфидов меди и этих же окисленных соединений меди в смеси с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — для железосодержащих сульфидов меди (Абрамов, 1978, 1983). В этом случае потенциалы начала окисления свежееобнаженной (при измельчении) поверхности минералов, отвечающие потенциалам межфазного перехода сульфидов в конечные продукты их окисления, можно рассчитать по уравнениям потенциала соответствующих реакций (Абрамов, 1977 а, 1978). Результаты таких расчетов для вариантов окисления серы минерала до SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионов и элементной серы S^0 приведены на рис. 3.5.

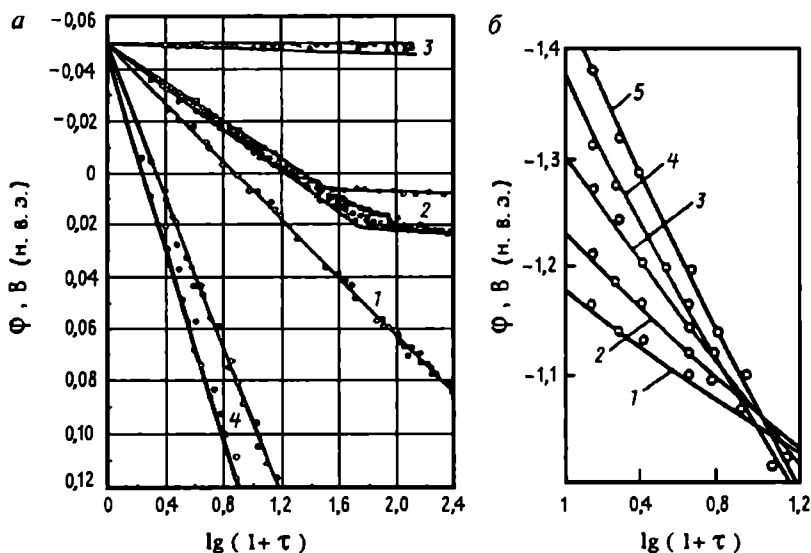


Рис. 3.4. Кинетика изменения значений электродного потенциала свежеобнаженной поверхности пирита (а):

1 — в дистиллированной воде; 2 — после продувки раствора азотом в течение 10 мин; 3 — после продувки раствора азотом в течение 3 ч; 4 — после добавки перекиси водорода (10 мг/л) в раствор; б — кинетика изменения значений электродного потенциала свежеобнаженной поверхности пирита в водных растворах с различным значением pH; 1—5 — pH 8, 9, 10, 11, 12

По степени уменьшения вероятности окисления медь, железо и их сульфиды можно расположить следующим образом (см. рис. 3.5): железо — пирротин — марказит, пирит — халькопирит — ковеллин — борнит — халькозин — медь. Действительно, Бочаровым и Рыскиным (1993) показано, что натирающееся при измельчении железо окисляется с большей скоростью, а вторичные сульфиды меди (халькозин, борнит), наоборот, со значительно меньшей скоростью, чем пирит. Аналогичные результаты получены на канадской фабрике «Норанда» (Spiga and Rosenblum, 1978).

Имеющиеся в литературе (Барский и Данильченко, 1977; Митрофанов, 1967; и др.) весьма противоречивые данные о скорости окисления сульфидов характеризуют не вероятность и начальную скорость, а скорее степень окисления минералов в принятых условиях, на которую могут оказать влияние геологический возраст сульфидов, соответствие параметров кристал-

лических решеток продуктов окисления и сульфидной подкладки, электрофизические параметры сульфидов и образующихся окисленных соединений, значение pH среды и соотношение концентраций реагентов в пульпе, температура и ряд других факторов (Абрамов, 1978; Абрамов и др., 1982).

Так, например, исследованиями (Бочаров и Рыскин, 1993) установлено, что вторичные сульфиды меди окисляются легче первичных, хотя известно, что необходимая для успешной флотации халькопирита степень окисления его поверхности достигается в условиях измельчения и флотации очень быстро (Митрофанов, 1967). Малую чувствительность халькопирита к дальнейшему окисляющему воздействию кислорода или воздуха можно связать с особенностями строения его кристаллической решетки (Ормонт, 1950). Влияние геологического возраста сказывается, например, на пирротинах. На некоторых из них гидроксидная пленка необходимой толщины образуется настолько быстро, что для депрессии их флотации, например на фабрике «Сулливан», предварительная аэрация пульпы не нужна (Фишман и Соболев, 1957). В других случаях, например на фабрике «Норанда», дополнительное окисление при аэрации пульпы позволяет существенно улучшить депрессию флотации пирротина (Spira and Rosenblum, 1978).

При совместном присутствии и контактировании минералов друг с другом в процессах измельчения и флотации каждый последующий минерал в приведенном выше ряду будет защищаться от окисления предыдущими минералами. Механизм защиты будет носить электрохимический характер (Абрамов, 1978), а степень защиты — зависеть от омического сопротивления контакта соприкасающихся сульфидов (Абрамов, 1978; Abramov and Avdohin, 1997). Например, Kocabag and Smith (1985) подтвердили способность пирита отбирать электроны у железа измельчающей среды, обладающего более отрицательным значением потенциала (см. рис. 3.5). В гальванической паре пирит — халькопирит пирит является анодом, а халькопирит — катодом (Pang and Chander, 1993). При их контакте электродный потенциал халькопирита сдвигается в отрицательную сторону (Balaz and Borbo, 1988). Механоактивация при измельчении в вибрационной мельнице увеличивает химическую активность данной гальванической пары (Balaz et al., 1987). Поэтому при аэрации пульпы вначале окисляются преимущественно сульфиды железа.

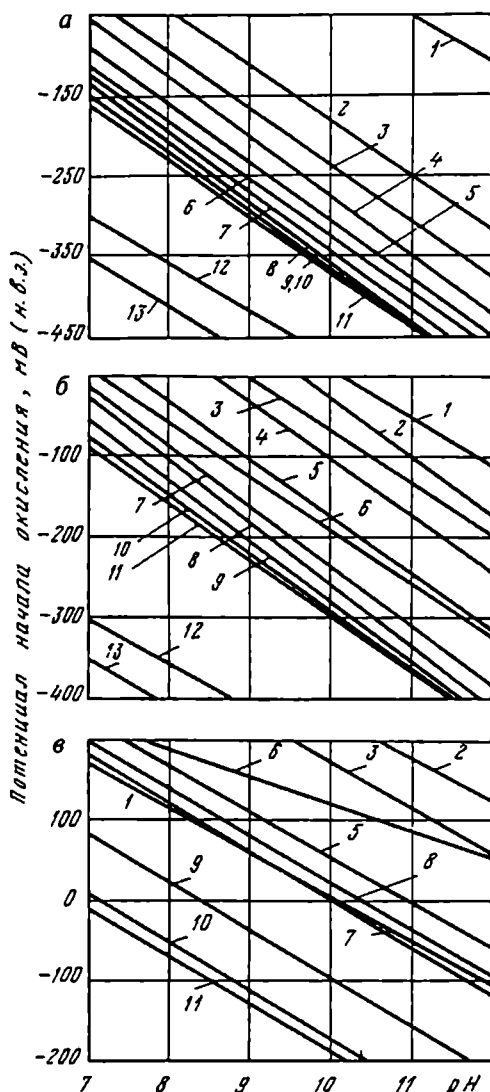


Рис. 3.5. Влияние pH на потенциал начала окисления при окислении серы минералов до SO_4^{2-} (а), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (б) и S^0 (в):

1 — медь; 2 — халькозин; 3 — борнит; 4 — ковеллин; 5 — халькопирит; 6 — галенит; 7 — сфалерит; 8 — марказит и пирит; 9 — миллерит; 10 — пентландит и хизлевудит; 11 — пирротин; 12 — никель; 13 — железо

Так, по данным Чилстеда (Фишман и Соболев, 1957), при флотации медных пирротинсодержащих руд поглощение ксантогената из пульпы не происходит до тех пор, пока не завершится процесс окисления поверхности пирротиновых частиц, в пульпе не появится кислород и не начнется окисление халькопирита. В халькопиритных рудах фабрики «Маунт Иза» также содержится пирит и пирротин, поглощающие кислород настолько интенсивно, что без предварительной аэрации халькопирит флотирует плохо (Фишман и Соболев, 1957). Поэтому слив гидроциклонов подвергают аэрации в течение 15 мин в серии цилиндрических чанов с добавкой ксантогената, что позволяет не только повысить скорость флотации халькопирита, но и сократить расход реагентов на 50 %.

Преимущественное окисление сульфидов железа по отношению к сульфидам меди используют на практике. Например, в результате предварительной аэрации перед флотацией на фабрике «Норанда» удалось подавить за счет окисления поверхности флотацию основной массы сульфидов железа (Митрофанов, 1967).

Причиной депрессии флотации сульфидов железа при аэрации является пассивация их поверхности гидрофильным слоем гидроксида железа (Anlberg et al., 1990; Cheng et al., 1993; Pang and Chander, 1993), которая, кроме того, не обладая ни ионной, ни электронной проводимостью (Жук, 1976), существенно затрудняет взаимодействие собирателя с сульфидной подкладкой на поверхности минералов. При этом наиболее легкодепресслируемым и труднофлотируемым сульфидом железа является пирротин, обладающий самой легкой окисляемостью по сравнению с другими сульфидными минералами (см. рис. 3.5).

Вероятность и интенсивность окисления сульфидных минералов железа существенно возрастают с увеличением pH пульпы. Это обусловлено сдвигом значений потенциала начала окисления сульфидов в область более отрицательных значений Eh-потенциала (см. рис. 3.5) и сопровождается увеличением толщины слоя окисленных соединений железа, например на поверхности пирита с увеличением pH среды (рис. 3.6, кривая 2), и изменением соотношения концентраций сульфоксидных ионов — продуктов окисления серы минерала — в пользу низших оксидов серы (см. рис. 3.6, кривые 1, 3, 4), свидетельствующих о возрастании с увеличением pH недостатка кислорода в пульпе.

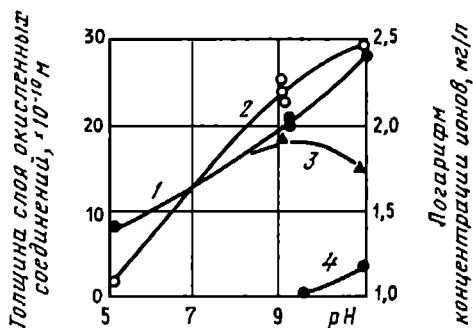


Рис. 3.6. Влияние pH на толщину слоя окисленных соединений на поверхности пирита (1) и концентрацию тиосульфатных (2), сульфатных (3) и сульфитных (4) ионов в растворе

Резкое падение содержания кислорода в пульпе вследствие преимущественного и интенсивного окисления сульфидов железа не всегда позволяет реализовать также возрастающую с увеличением pH термодинамическую возможность окисления сульфидов меди (см. рис. 3.5). Более того, необходимая при флотации степень их окисления, особенно при переработке, например, сплошных пирротинсодержащих руд, достигается только в результате дополнительной аэрации (Митрофанов, 1967; Соболев и Фишман, 1960). С возрастанием положительных значений окислительно-восстановительного потенциала пульпы флотирuemость халькопирита увеличивается (Ahn and Gebhardt, 1991).

Минимальное окисление всех сульфидов меди наблюдается при pH от 5,5 до 6,5. Скорость окисления их изменяется в присутствии сфалерита и пирита, оставаясь минимальной при pH 5,5—6,5, как об этом свидетельствуют значения коррозионного тока между частицами пирита и сульфидов меди (Абрамов, 1983). Введение в пульпу поглотителей кислорода (сульфида или сульфита натрия) снижает величину коррозионного тока, а следовательно, и скорость окисления сульфидов меди.

Широко используемая в практике селективной флотации депрессия сульфидов железа в щелочной или сильнощелочной среде позволяет:

- обеспечить наиболее интенсивное их окисление и эффективную депрессию в результате образования на поверхности труднорастворимой гидрофильной пленки гидроксида

трехвалентного железа, плотность которой на поверхности сульфидов железа гораздо больше, чем на поверхности сульфидов меди (Pang and Chander, 1993);

- повысить избирательность и преимущественность окисления сульфидов железа по отношению к сульфидам меди, в результате чего глубокая депрессия сульфидов железа достигается без существенного снижения флотуемости сульфидов меди. Более того, флотуемость халькопирита может даже возрасти в результате ослабления его гальванического взаимодействия с сульфидами железа в этих условиях (Ahn and Gebhardt, 1991);

- связать и удалить в осадок в виде труднорастворимых соединений катионы тяжелых металлов и тем самым за счет предотвращения, например, активирующего действия солей меди на сульфиды железа и депрессирующего действия солей двухвалентного железа на сульфиды меди улучшить селективность флотационного разделения сульфидов (Clarke et al., 1995);

- использовать образование значительных количеств низших оксидов серы при интенсивном окислении сульфидов железа для повышения селективности флотации, поскольку они оказывают активирующее действие на сульфиды меди, но депрессирующее — на сульфиды железа. Оптимальные соотношения окисленных и восстановленных форм серы, кислорода, других ионных и молекулярных компонентов в жидкой фазе пульпы при этом достигаются аэрацией ее до определенных значений окислительно-восстановительного потенциала (Бочкарев и др., 1995; Grano et al., 1990; Berglund, 1991). Изменяя ионный и молекулярный состав пульпы, аэрация позволяет одновременно усилить депрессию флотации сульфидов железа за счет образования на их поверхности более плотных покрытий продуктов окисления.

Необходимость предварительной аэрации, особенно при обогащении медно-пиритно-пирротиновых руд, пролежавших хотя бы некоторое время в отвале, может быть обусловлена необходимостью не только восполнения недостатка кислорода в пульпе и окисления низших оксидов серы (сульфита, тиосульфата и др.), стабилизирующих восстановительную среду, но и окисления большого количества содержащихся в таких рудах солей двухвалентного железа и перевода их в осадок гидроксида

трехвалентного железа. Вредное влияние солей двухвалентного железа обусловлено резким изменением концентрации кислорода в пульпе при их окислении и довольно резким депрессирующим действием его на флотированность сульфидов меди и железа. Это следует из результатов ряда исследований (Абрамов, 1983; Senior and Trahar, 1991).

Необходимость предварительной аэрации пульпы, как и повышение ее щелочности при флотации, возрастает с увеличением содержания сульфидов железа в руде. Чрезмерное окисление, однако, приводит не только к глубокой депрессии флотации сульфидов железа, но и к ухудшению флотированности всех сульфидов меди и к повышенному расходу собирателя. Для предотвращения этого П.А. Ребиндером и М.М. Римской впервые было предложено использовать реагенты-восстановители: гидросульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), сульфит натрия (Na_2SO_3) и др., оказывающие активирующее действие на флотацию халькозина, ковеллина и халькопирита и одновременно депрессирующее действие на флотацию сульфидов железа (Фишман и Соболев, 1959).

Избыточное окисление сульфидов меди, как и присутствие в руде ее окисленных и растворимых минералов, может вызвать активацию поверхности сульфидов железа (Митрофанов, 1967; Соболев и Фишман, 1960; Woods and Richardson, 1986; и др.).

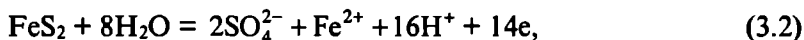
Возможность активации пирита и пирротина ионами меди, находящимися в равновесии с продуктами окисления сульфидов меди, можно оценить, принимая во внимание, что образующаяся окисная пленка состоит из тонкого (порядка молекулярного) плотно прилегающего слоя промежуточного продукта окисления (типа сульфидогидрата или сульфидокарбоната) и наружного пористого или плотного слоя конечного продукта окисления (Абрамов, 1965 а, b; Жук, 1976; Chander, 1991; Pang and Chander, 1993; Woods et al., 1987; и другие), т. е.:



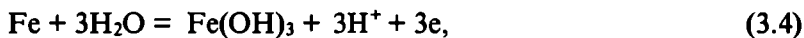
где An — гидроксильная, карбонатная или сульфатная группа.

Растворимость поверхностного промежуточного соединения является промежуточной между растворимостью самого минерала и растворимостью минеральной объемной фазы конечного продукта окисления. Необходимую при анализе механизма действия реагентов равновесную концентрацию ионов по отношению к промежуточному продукту окисления можно рассчитать без всяких допущений из условия равновесия: сульфид — окисленное соединение (Абрамов, 1977, 1978).

Например, закономерность изменения концентрации Fe^{2+} ионов, равновесных промежуточному продукту при окислении пирита до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, может быть определена из выражений для потенциалов E одинаково справедливых в этих условиях реакций (3.2) и (3.4):



$$E = +0,362 + 0,0084 \lg [\text{SO}_4^{2-}] + 0,0042 \lg [\text{Fe}^{2+}] - 0,0675\text{pH}, \quad (3.3)$$



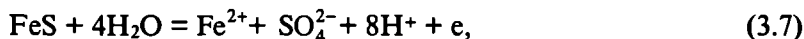
$$E = +0,059 - 0,1773\text{pH}. \quad (3.5)$$

Приравнявая выражения для потенциалов этих реакций из уравнений (3.3) и (3.5), поскольку они равны, получаем уравнение

$$\lg [\text{Fe}^{2+}] = +11,4 - 1,73\text{pH}, \quad (3.6)$$

характеризующее значение $[\text{Fe}^{2+}]$ в условиях перехода $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ при различных значениях pH (при $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ моль/л).

Аналогично на основании реакций (3.4) и (3.7):



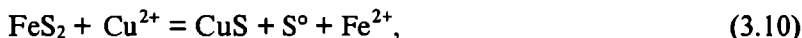
$$E = +0,287 - 0,0591\text{pH} + 0,0074 \lg [\text{SO}_4^{2-}] + 0,0074 \lg [\text{Fe}^{2+}], \quad (3.8)$$

и уравнений (3.5) и (3.8) найдем зависимость

$$\lg [\text{Fe}^{2+}] = +11,91 - 1,78\text{pH} \quad (3.9)$$

в условиях перехода $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ при различных значениях pH (при $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ моль/л).

Граничные условия активации пирита ионами меди описываются (Bushell and Kraus, 1962; Абрамов, 1977 а, 1978; Абрамов и Штойк, 1977, 1978) на основании реакции (3.10) уравнением (3.11):



$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -6,77 + \lg [\text{Fe}^{2+}]. \quad (3.11)$$

а пирротина (Абрамов, 1978; Абрамов и др., 1982) — на основании реакции (3.12) уравнением (3.13):



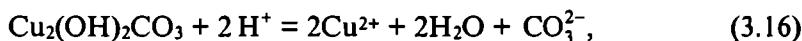
$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -17,31 + \lg [\text{Fe}^{2+}]. \quad (3.13)$$

Расчетные уравнения концентрации ионов меди, необходимой для активации пирита (3.14) и пирротина (3.15), получим путем подстановки выражений для пирита (3.6) и пирротина (3.9) в уравнения (3.11) и (3.13):

$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}} = +4,63 - 1,73\text{pH}, \quad (3.14)$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх}} = -5,4 - 1,78\text{pH}. \quad (3.15)$$

Имеющаяся концентрация ионов меди $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}}$ при загрузке медного купороса в пульпу или при наличии в ней продуктов окисления сульфидов меди контролируется произведением растворимости $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ при pH менее 9 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при pH более 9 (Абрамов, 1977 а, 1978; Wang et al., 1989 с, d), а именно:



$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -2,78 - \text{pH} - 0,5 \lg [\text{CO}_3^{2-}], \quad (3.17)$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}} = -2,78 - \text{pH} - 0,5 \lg \{CK_1K_2 / (K_1K_2 + K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)\}, \quad (3.18)$$

где K_1 и K_2 — константы соответственно первой K_1 и второй K_2 стадий диссоциации H_2CO_3 :

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]; K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-],$$

$$\text{и } C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

(Garrels and Christ, 1964).



$$\lg[\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}} = +9,2 - 2\text{pH}. \quad (3.20)$$

Возможность активации пирита определяется соотношением $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{им}}$ и $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{необх.}}$. Результаты проведенных расчетов с использованием уравнений (3.18), (3.20), (3.14) и значений данного соотношения (см. рис. 3.6, кривая 1) позволяют обосновать наблюдаемые на практике изменения плотности сорбции меди на поверхности пирита (кривая 2) и его флотуемости в присутствии небольших концентраций (1 мг/л) медного купороса (кривая 3), в смеси 4 : 1 с халькопиритом (кривая 4) и в смеси 16 : 1 с халькозином (кривая 5), поскольку их изменение подчиняется общей закономерности.

Симбатность кривых сорбции собирателя на активированном пирите и его флотации наблюдалась также в работе Lерріпеп (1990). Максимальные значения плотности сорбции меди при pH 9,5—10,5 согласуются с результатами исследований (Митрофанов и Кушникова, 1962).

Процесс активации контролируется ионно-обменным механизмом без выделения в раствор ионов железа (Wang et al., 1989 а, с, d), которые окисляются на поверхности до гидроксида железа (Абрамов, 1978). Ионы меди (II), диффундируя через пористый слой на поверхности сульфидов железа (Wang et al., 1989 а), закрепляются на сульфидной поверхности не обязательно с образованием новой фазы. Поскольку потенциал начала окисления сульфидных соединений меди положительнее сульфидов железа (см. рис. 3.5), то они защищаются от окисления электронами окисляющихся участков поверхности сульфидов железа, не занятых активирующими катионами (Абрамов, 1978). Однако при продолжительном окислении и образовании более плотной пленки гидроксидов железа на поверхности минерала такая защита ослабевает, вызывая окисление уже активирующих сульфидных соединений меди и приводя к уменьшению плотности их сорбции (или десорбции) на поверхности

(Wang et al., 1989 a, c, d, f). При увеличении значений pH пульпы, интенсифицирующих окисление сульфидов (см. рис. 3.5), влияние кислорода на адсорбцию меди на поверхности сульфидов железа уменьшается (Wang et al., 1989 a, d).

При принятых расходах CuSO_4 на фабриках и щелочной среде он находится в пульпе в виде тонкодиспергированных осадков гидратокарбоната или гидроксида меди, которые могут налипать на поверхность всех сульфидов и, являясь источником активирующих ионов, ухудшать селективность процесса (Абрамов, 1978, 1983; Wang et al., 1989 a). Увеличение сорбции меди за счет адгезионного закрепления осадков вплоть до 25 условных монослоев (Mellgren et al., 1973; Nagaraj and Brinen, 1995) обычно не связано прямой зависимостью с активацией сульфидов и с теплотой реакции активации (Mellgren et al., 1973) и может существенно ухудшить флотуруемость сульфидов в присутствии собирателя по механизму депрессирующего действия гидрофобных шламов (Абрамов, 1993).

Сопоставление результатов теоретических и экспериментальных исследований (рис. 3.7) свидетельствует о существенном различии в характере окисленных пленок на поверхности пирита и пирротина. Так, симбатность результатов теоретических и экспериментальных исследований на пирите (рис. 3.7, а) свидетельствует о рыхлой структуре продуктов окисления на его поверхности и доступности сульфидной подкладки для ионов меди и собирателя. На пирротине, наоборот, плотная структура образующихся продуктов окисления существенно затрудняет взаимодействие ионов меди с сульфидной подкладкой, несмотря на гораздо большую по сравнению с пиритом термодинамическую вероятность закрепления их на поверхности данного минерала (рис. 3.7, б).

Максимальная сорбция меди и ксантогената на пирротине наблюдается только в слабокислой среде (Митрофанов и Кушникова, 1962; Leppinen, 1990), когда плотность продуктов окисления еще недостаточна для пассивации его поверхности. В этих условиях на пирротине может адсорбироваться сравнительно большое количество ионов тяжелых металлов (Forssberg and Jonsson, 1981). Кислород и высокие значения pH пульпы затрудняют адсорбцию меди на пирротине (Wang et al., 1989 f), хотя и не могут предотвратить ее полностью (см. рис. 3.7, б). Предотвращение глубокого окисления пирротина, удаление окисленных пленок с его поверхности растворением кислотой

или пептизацией их в присутствии сульфидизатора являются необходимыми условиями эффективной флотации пирротина.

О различной структуре и плотности продуктов окисления на поверхности пирита и пирротина свидетельствуют результаты исследований (Bushell et al., 1961) влияния аэрации на их извлечение при флотации сплошных руд (рис. 3.8).

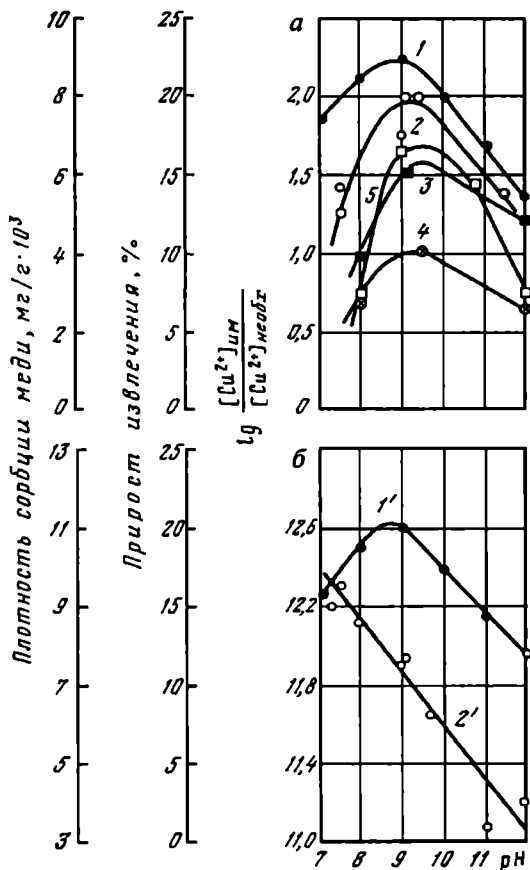


Рис. 3.7. Влияние рН на соотношение имеющейся в растворе $[Cu^{2+}]_{им}$ и необходимой для активации $[Cu^{2+}]_{необх}$ концентраций ионов меди (1, 1') и плотность их сорбции (2, 2') [по данным Митрофанова, 1967] на поверхности пирита (а) и пирротина (б) и на изменение флотуемости пирита [по данным Быкова и Конева, 1972] в присутствии небольших концентраций (1 мг/л) медного купороса (3), в смеси (4 : 1) с халькопиритом (4) и в смеси (16 : 1) с халькозином (5)

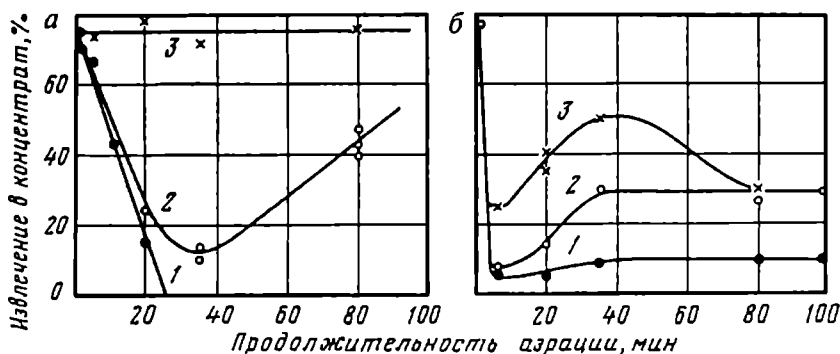


Рис. 3.8. Влияние продолжительности предварительной аэрации пульпы на извлечение пирита (а) и пирротина (б) из руды с содержанием меди 1,3 (1) и 2 % (2, 3) при флотации в известковой среде (рН 11) с этиловым ксантогенатом калия (200 г/т) без добавок (1, 2) и с добавкой (3) медного купороса (200 г/т) [по данным Bushell et al., 1961]

При аэрации пульпы, не содержащей сульфидов меди, в щелочной среде обеспечивается эффективная депрессия обоих сульфидов железа (рис. 3.8, кривые 1). Однако, вследствие образования на их поверхности окисленных пленок, различных по своей толщине, плотности и прочности закрепления, депрессия флотации пирротина достигается при гораздо меньшей продолжительности аэрации. Различная скорость окисления пирротина и пирита обеспечивает в ряде случаев возможность их разделения после предварительной аэрации.

Меньшая плотность продуктов окисления на поверхности пирита по сравнению с пирротином обусловлена не только меньшей термодинамической вероятностью его окисления (см. рис. 3.5), но и, очевидно, меньшим соответствием параметров кристаллических решеток сульфидной подкладки и образующихся продуктов окисления на поверхности пирита по сравнению с пирротином. Именно последнее может послужить причиной различного влияния на их флотирруемость ионов меди, обязанных своим появлением в пульпе окислению имеющихся в руде сульфидов меди, после завершения насыщения поверхности пирита и пирротина продуктами окисления (рис. 3.8, кривые 2).

Рыхлая структура продуктов окисления на поверхности пирита не может существенно затруднить сорбцию активирующих ионов меди, и флотирруемость пирита непрерывно воз-

растает с увеличением степени окисления сульфидов меди при аэрации (см. рис. 3.8, а, кривая 2). Более плотная пленка окисленных соединений на поверхности пирротина, в отличие от пирита, резко ограничивает возможность сорбции активирующих ионов меди и активации флотации пирротина (см. рис. 3.8, б, кривая 2). Более того, даже при добавках медного купороса активация пирротина возможна лишь в условиях непродолжительной аэрации, увеличение которой устраняет возможность какого-либо влияния соединений меди на флотируемость пирротина (см. рис. 3.8, б, кривая 3). Пирит, наоборот, хорошо активируется добавками медного купороса даже в условиях продолжительной аэрации пульпы (см. рис. 3.8, а, кривая 3).

Различия в структуре и плотности продуктов окисления на поверхности пирита и пирротина позволяют провести их разделение. Например, на фабрике «Болиден» разделение осуществляют в содовой среде (рН 6,5—7) в присутствии медного купороса. Флотация пирита с этиловым ксантогенатом в этих условиях идет хорошо, а пирротин остается в хвостах. На канадских фабриках «Норанда» и «Квемонт» золотосодержащий пирит флотируется также после активации его медным купоросом (Митрофанов, 1967). Флотирующаяся вместе с пиритом некоторая часть пирротина в операции основной флотации легко отделяется от пирита в операциях перечистки пиритного концентрата при разбавлении пульпы свежей водой.

Зависимость флотируемости сульфидов железа от плотности пульпы отмечается и на других фабриках, например на «Вермонт Коппер Майн», перерабатывающей медно-пирротиновые руды. Уменьшение содержания твердого в пульпе на этой фабрике, не влияя практически на флотацию сульфидов меди, приводило к резкому понижению флотируемости пирротина (Митрофанов, 1967). Причиной этого является не только повышение концент-

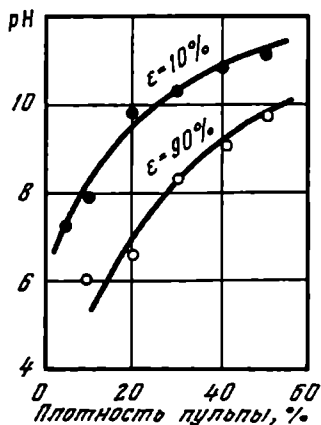


Рис. 3.9. Влияние плотности пульпы на значение pH флотации ($\epsilon = 90\%$) и депрессии флотации ($\epsilon = 10\%$) пирита

рации растворенного кислорода в пульпе при разбавлении ее свежей водой, но и уменьшение вероятности стирания с поверхности сульфидов железа гидрофильной пленки окисленных соединений. Так, по результатам исследований А.А. Голикова (Митрофанов, 1967), при перемешивании пульпы происходит стирание пленки продуктов окисления, например на поверхности пирита, тем легче, чем выше плотность пульпы, и для обеспечения депрессии флотации данного минерала с повышением плотности пульпы необходимо увеличивать рН пульпы (рис. 3.9).

3.3. ХАРАКТЕР И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЙСТВИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Все обогатительные фабрики, перерабатывающие медные руды, используют сульфгидрильные собиратели: ксантогенаты, аэрофлоты, дитиокарбаматы и др. Карбоновые кислоты, мыла, амины, также хорошо флотирующие сульфиды меди и железа (рис. 3.10), гораздо менее селективны по отношению к минералам породы, чем сульфгидрильные собиратели, и поэтому пока не нашли практического применения.

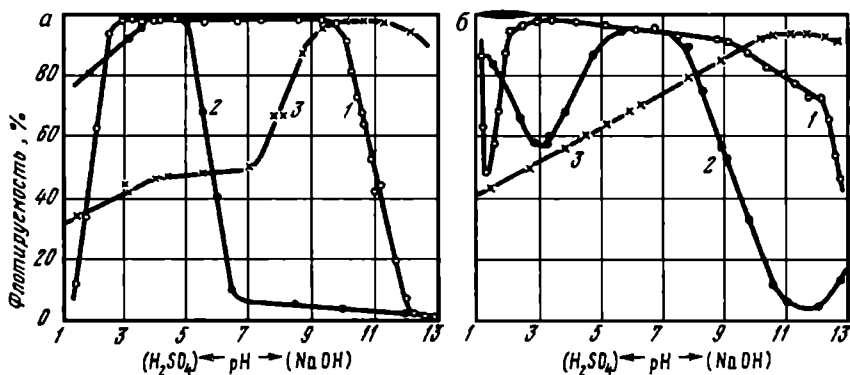


Рис. 3.10. Влияние рН на флотированность пирита (а) и халькопирита (б) в присутствии бутилового ксантогената (1), олеата (2) и лауриламина (3) при их концентрации в растворе 4 мг/л

Результаты исследований, проведенных при различных рН и исходной концентрации сульфгидрильных собирателей (ксантогенатов, аэрофлотов, дитиокарбаматов), свидетельствуют о хорошей флотуемости ими сульфидов меди и железа (за исключением некоторых образцов пирротина) в широком диапазоне значений рН (Годен, 1959; Sutherland and Wark, 1958; и др.).

Характерные результаты влияния рН на флотуемость пирита и халькопирита и на плотность сорбции собирателя на их поверхности приведены на рис. 3.11 и 3.12. Они показывают, что максимальная сорбция ксантогената на поверхности пирита (рис. 3.12, а) и халькопирита (рис. 3.12, б) наблюдается в среде, близкой к нейтральной.

Понижение сорбции собирателя в кислой среде (при $\text{pH} < 4$) обусловлено главным образом разложением ксантогената в объеме раствора, а при рН более $6 + 8$ — возрастающей конкуренцией гидроксильных ионов (Абрамов, 1978; Годен, 1959).

В результате проведения многочисленных исследований в качестве продуктов взаимодействия ксантогената (Kx) с поверхностью сульфидов железа предложены в различных соединениях: диксантогенид (Kx_2), FeKx_2 , FeONKx , FeKx_3 , FeONKx_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Kx}$, CuKx , CuKx_2 , физически сорбированные и хемосорбированные ионы ксантогената (Kx^-).

Полученные результаты термодинамического анализа системы пирит — ксантогенат показывают (рис. 3.13):

- возможность образования нормального ксантогената трехвалентного железа FeKx_3 в кислой среде, на что указывалось ранее в работах Cases et al. (1993), Fornasiero and Ralston (1992), Годен и др. (1934), Wang et al., (1989 e);
- возможность образования основных ксантогенатов трехвалентного железа: FeONKx_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Kx}$ в слабодислой и нейтральной средах, что отмечалось ранее в работах Fornasiero and Ralston (1992), Каковский и др. (1962), Sheikh (1972), Sheikh and Leja (1997), Wang and Forssberg (1991), Wang et al. (1989 b);
- возможность образования нормального FeKx_2 и основного FeONKx ксантогенатов двухвалентного железа только при высоких концентрациях ксантогената в восстановительной среде, о чем свидетельствуют результаты работ (Wang et al., 1989 b);

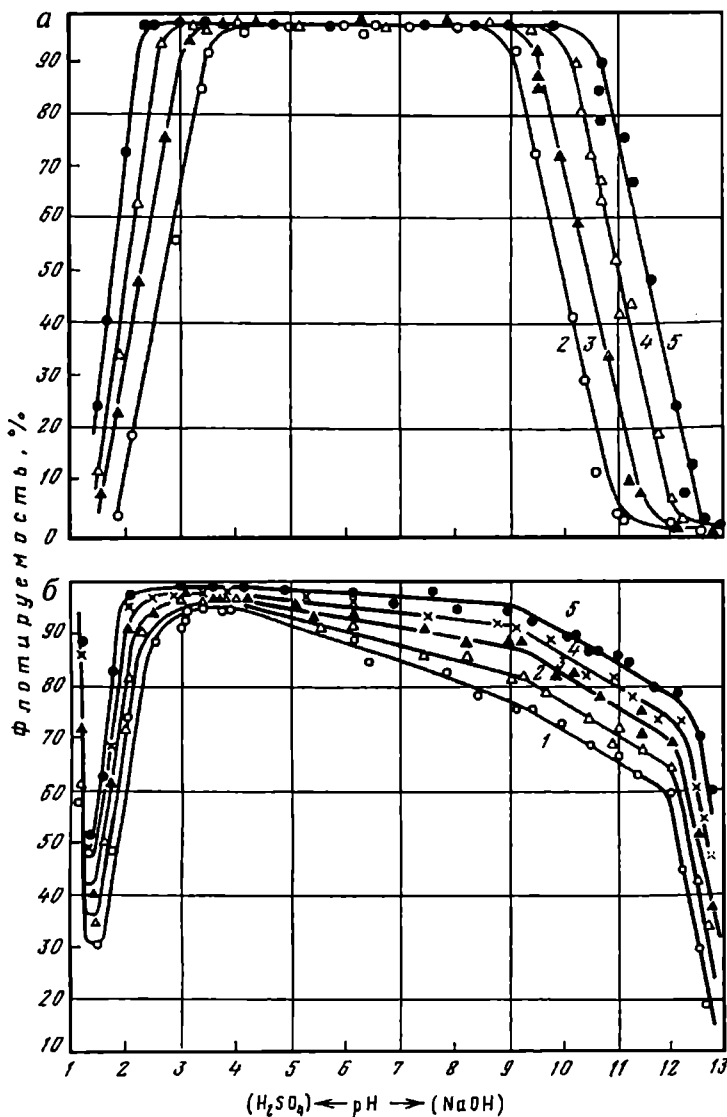


Рис. 3.11. Влияние pH на флотуемость пирита (а) и халькопирита (б) при различных исходных концентрациях бутилового ксантогената: кривые 1, 2, 3, 4 и 5 — соответственно при 0,5; 1; 2,5; 5 и 10 мг/л

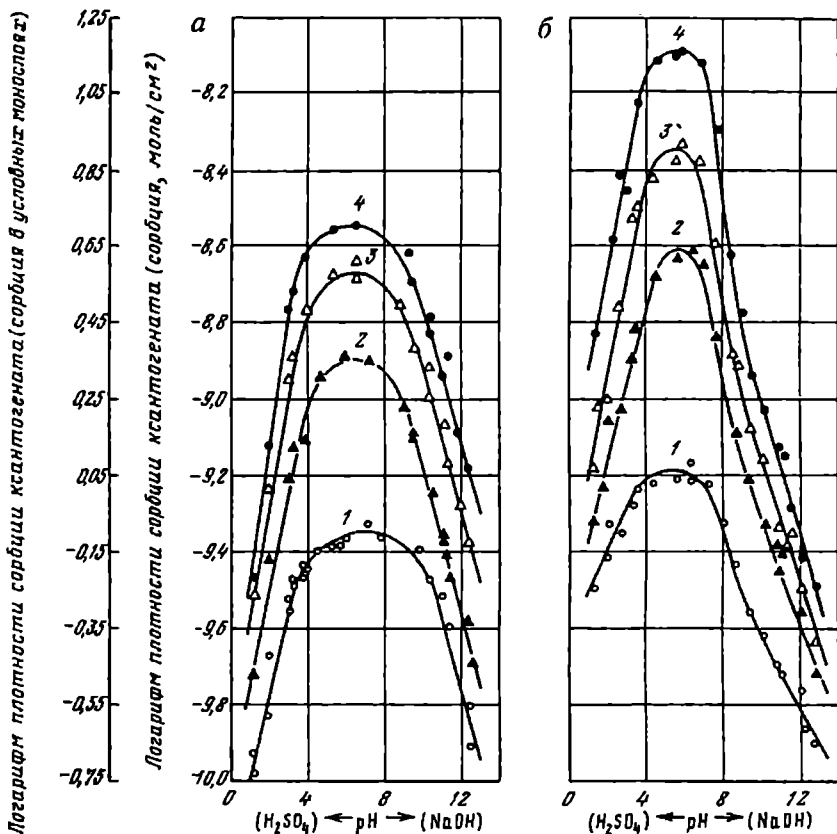


Рис. 3.12. Влияние pH на величину сорбции бутилового ксантогената на поверхности пирита (а) и халькопирита (б) при различной исходной концентрации собирателя в растворе:

кривые 1, 2, 3 и 4 — соответственно при 1; 2,5; 5 и 10 мг/л

- возможность образования диксантогенита Kx_2 только при определенных значениях окислительно-восстановительного Eh-потенциала среды. При концентрации этилового ксантогената в растворе 10^{-4} моль/л необходимое значение Eh-потенциала должно быть не менее +200 мВ (см. рис. 3.13). При меньших значениях Eh-потенциала сорбированный собиратель не является диксантогенитом. Это или физически или химически закрепившийся ксантогенат, нормальный или основной ксантогенат железа (Leppinen et al., 1989; Prestige et al., 1993, a);

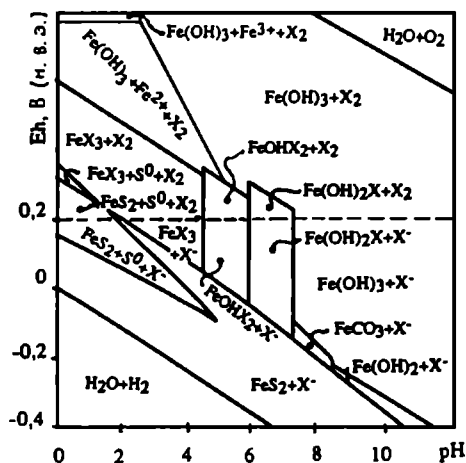


Рис. 3.13. Диаграмма термодинамической устойчивости пирита во флотационных условиях:

$[Et Kx] = 10^{-4}$ моль/л; $[S_n O_m^{-2}] = 10^{-3}$ моль/л; $C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-5}$ моль/л; Kx и Kx^- обозначены соответственно X и X^-

- зависимость образования диксантогената, нормальных и основных ксантогенатов железа от значений pH, Eh-потенциала раствора и концентрации в нем ксантогената, что согласуется с результатами работ (Fornasiero and Ralston, 1992; Leppinen, 1990; Wang et al., 1989 и другие).

Применение спектроскопических и электрохимических методов подтвердило наличие помимо диксантогената специфической адсорбции ионов ксантогената на поверхности сульфидов железа (Fornasiero and Ralston, 1992; Fuerstenau et al., 1990; Fuerstenau and Mishra, 1980; Leppinen, 1990; Leppinen et al., 1989; Mielczarski, 1986). Последнюю можно представить как результат замещения аниона промежуточного продукта окисления на поверхности сульфидов железа ионом ксантогената Kx^- (Абрамов, 1966 b, 1966 c, 1978), т. е.:



При этом плотность хемосорбции ксантогената не должна превышать одного условного монослоя, что и наблюдается в большинстве случаев (Абрамов, 1966 b, 1966 c, 1978; Fuerstenau et al., 1990; Годен и др., 1956; Leppinen et al., 1989; Martin et al., 1989; Mielczarski, 1986).

О хемосорбции Kx^- ионов, например, на поверхности марказита свидетельствует сдвиг и расширение полос поглощения при 1250, 1028 и 1005 cm^{-1} (Mielczarski, 1986). Она не превышает монослоя ориентированных аполярными концами в воду закрепившихся Kx^- ионов (Mielczarski and Suoninen, 1984). Образование Kx_2 вызывает (Mielczarski, 1986) появление в спектре широкой полосы (при 1240 cm^{-1}), являющейся результатом перекрытия полос поглощения хемосорбированного ксантогената (при 1230 cm^{-1}) и диксантогенида (при 1240 и 1260 cm^{-1}). При этом создается ошибочное представление, что Kx_2 является единственным продуктом сорбции ксантогената на пирите или марказите.

Установлено (Takahashi, 1989), что этилксантат химически адсорбируется на поверхности пирита с образованием связей между атомами серы полярной группы собирателя и атомами железа пирита, и энергия стабилизации в этом случае составляет около 21 ккал/моль. При этом не образуется связи между атомами углерода в молекуле этилксантата и железом на поверхности пирита. При адсорбции бинарного этилксантата и молекулы кислорода на пирите молекула кислорода становится акцептором электронов, но не связывается с бинарным этилксантатом напрямую. Основные связи образуются между четырьмя атомами серы бинарного этилксантата и атомами железа, которые расположены между двумя атомами серы или между четырьмя атомами серы и атомами железа, находящимся в углах кристаллической решетки пирита.

Основной аргумент в пользу наличия на поверхности сульфидов железа в щелочной среде только Kx_2 (неионогенного вещества) — одинаковые значения электрокинетического потенциала пирита в присутствии и отсутствие ксантогената (Fuerstenau et al., 1968; Majima and Takeda, 1968; Usul and Tolun, 1974; Woods, 1976). Однако если учесть невозможность (при исследованных концентрациях Kx^- ионов) образования нормальных или основных ксантогенатов железа в щелочной среде (см. рис. 3.13) и постоянство соотношения ионов Kx^- и OH^- в граничных условиях сорбции (Fuerstenau et al., 1990; Годен и др., 1956), то становится очевидным, что замена группы OH промежуточного соединения на минеральной поверхности [по реакции (3.21)] одинаково заряженным ионом Kx^- в результате его хемосорбции не изменит общего заряда в слое Штерна и значения электрокине-

халькопирита образуется смесь нормального (FeKx_3) и замещенных ксантогенатов трехвалентного железа [$\text{Fe}(\text{OH})\text{Kx}_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Kx}$] с ксантогенатом одновалентной меди (CuKx), а в щелочной среде — смесь ксантогената одновалентной меди (CuKx) с гидроксидом трехвалентного железа [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. В широком диапазоне значений pH в этих условиях возможно образование метастабильного диксантогенида (Kx_2^*) вследствие образования ксантогената одновалентной меди (CuKx) через образование ксантогената двухвалентной меди (CuKx_2) и последующее его разложение на CuKx и Kx_2^* (Richardson et al., 1984). Образование устойчивого (жидкого) диксантогенида (Kx_2) в рассматриваемых условиях начинается при значении Eh-потенциала примерно 0,2 В.

При «более положительных» (или «менее отрицательных») значениях Eh-потенциала ксантогенатсодержащие соединения железа разрушаются с образованием гидроксида трехвалентного железа [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] и диксантогенида (Kx_2), тогда как ксантогенат одновалентной меди (CuKx) в этих условиях разрушается с образованием гидратокарбоната [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$] или гидроксида [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] двухвалентной меди и диксантогенида (Kx_2). В сильноокислой и окислительной среде ксантогенат одновалентной меди (CuKx) может перейти в ксантогенат двухвалентной меди (CuKx_2). Изменение типа ксантогената и концентрации ионов железа, добавки соды или извести, кинетические ограничения не могут изменить принципиально состояние системы халькопирит — ксантогенат (Forssberg et al., 1984; Mielczarski et al., 1995).

Состояние других железосодержащих сульфидов меди (борнита и др.) отличается от рассмотренных только значением потенциала начала образования ксантогенатсодержащих продуктов на их поверхности, а вторичных сульфидов меди (ковеллина и халькозина) — еще и отсутствием железосодержащих ксантогенатных соединений на их поверхности (Абрамов, 1978). Во всех случаях ксантогенатсодержащие продукты сосуществуют с хемосорбированным ксантогенатом (Leppinen et al., 1989; Mielczarski, 1987; и другие), область стабильности которого находится в более восстановительной среде, по сравнению с областью образования ксантогената одновалентной меди (Woods et al., 1990). Стандартная свободная энергия образования хемосорбированного ксантогената (относительно его иона) на халькозине составляет $-12,6\ldots-13,1$ ккал/моль (Young and Basilio, 1991).

Результаты экспериментальных исследований (Абрамов, 1966 б, с, 1978), проведенных с применением специальных методик (Абрамов, 1968 а; Мелик-Гайказян и др., 1990), показывают (рис. 3.15), что взаимодействие поверхности пирита или халькопирита в обычных условиях с ксантогенатом сопровождается как химическим взаимодействием между ними, что подтверждается также сдвигом электродного потенциала $\Delta\phi$ в отрицательную сторону (кривые $\Delta\phi$), так и окислением части ксантогената до диксантогенида, который сорбируется на химически закрепившемся собирателе. При этом наблюдается симбатность кривых значений общей сорбции собирателя G_0 , сорбции химически закрепившегося ксантогената Γ , величин изменения электродного потенциала $\Delta\phi$ и флотуемости пирита и халькопирита γ после удаления с их поверхности диксантогенида.

Максимальное количество диксантогенида в сорбционном покрытии наблюдается в слабокислой или нейтральной среде (рН 4—7) и при принятой исходной концентрации ксантогената составляет для пирита 45 %, для халькопирита — 35 % общей сорбции собирателя (см. рис. 3.15). При прочих равных условиях «доля» диксантогенида в сорбционном покрытии тем больше, чем выше исходная концентрация ксантогената в растворе (Абрамов, 1978).

Присутствие диксантогенида в сорбционном покрытии оказывает существенное положительное влияние на флотуемость минералов. Например, при одной и той же плотности общей сорбции ксантогената в один условный монослой (логарифм сорбции равен $-9,27$) халькопирит флотуется на 84 %, когда 10 % сорбированного собирателя представлено диксантогенидом (рис. 3.15, б, кривые θ , G_0 и γ_0 при рН 10,3) и только на 33 %, когда диксантогенида в сорбционном покрытии нет (кривые Γ и γ при рН 10). Это согласуется с результатами исследований (Heyes and Trahar, 1977), по которым в восстановительных условиях ($E_h = -260$ мВ), предотвращающих образование диксантогенида на поверхности сульфидных минералов (см. рис. 3.13 и 3.14), извлечение халькопирита даже при избытке ксантогената в пульпе не превышало 9,4 %, тогда как в обычных условиях ($E_h = +170$ мВ) оно составляло не менее 85 %.

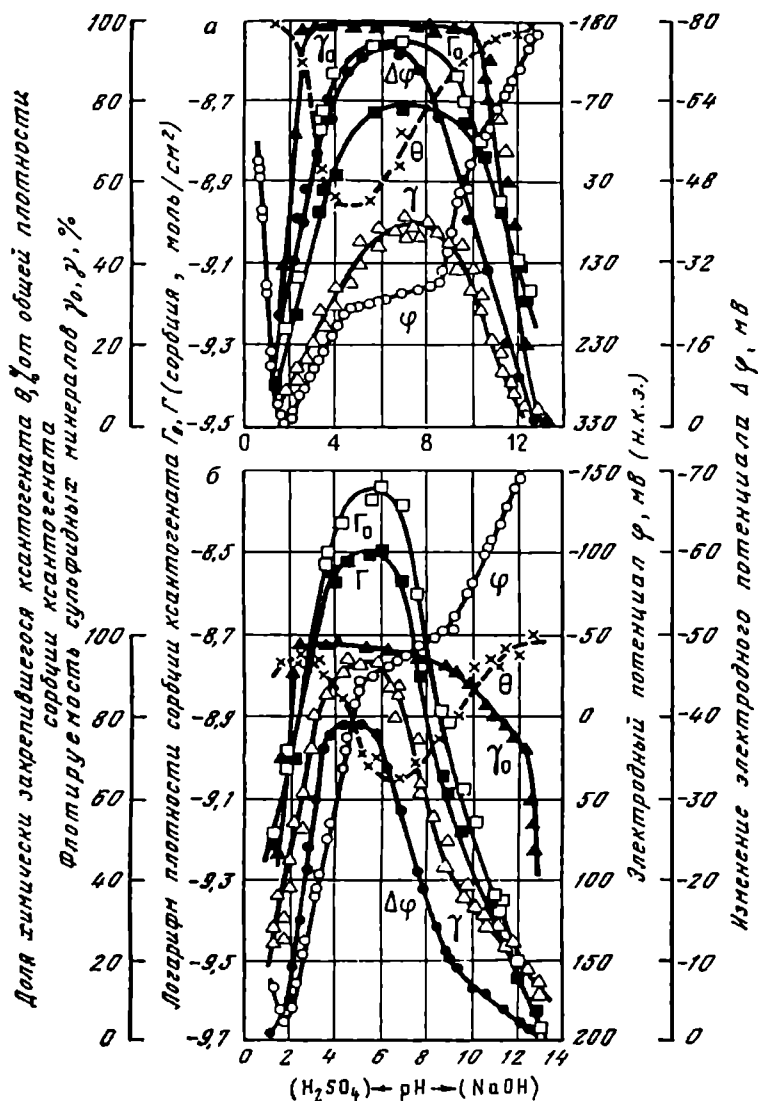


Рис. 3.15. Влияние pH на величину электродного потенциала пирита (а) и халькопирита (б) в отсутствие собирателя Φ , его изменение $\Delta\varphi$ при постоянной исходной концентрации бутилового ксантогената, а также на сорбцию ксантогената (Γ_0, Γ) и флотуруемость сульфидов (γ_0, γ) до и после удаления с их поверхности физически сорбированных молекул ди-ксантогенида (серным эфиром). Исходная концентрация бутилового ксантогената калия в опытах с пиритом — 10 мг/л, с халькопиритом — 5 мг/л

Удаление диксантогенида из адсорбционного слоя пирита (см. рис. 3.15, а) также ухудшает его флотуруемость γ . Последнее хорошо согласуется с результатами исследований (Martin et al., 1988), показавшим, что измельчение и обработка пирита ксантогенатом в растворе, насыщенном азотом ($E_h = -50$ мВ), предотвращающем образование диксантогенида на его поверхности, приводит к прекращению флотации пирита. Такие же результаты получены на пирротине (Rao and Finch, 1991).

Результаты, полученные при использовании в качестве собирателя бутилового диксантогенида (рис. 3.16), показывают, что закрепление диксантогенида на поверхности пирита и халькопирита обусловлено не только его физической сорбцией, как утверждается в ряде работ, но и сопровождается химическим его взаимодействием с минеральной поверхностью. Это подтверждается результатами спектроскопических (Mielczarski, 1986) и флотационных (Ackerman et al., 1987; Ball and Rickard, 1976; Fuerstenau et al., 1968; Fuerstenau and Mishra, 1980) исследований. В обоих случаях продукты адсорбции ксантогената на поверхности сульфидов железа и меди одинаковы (Haung and Miller, 1978; Leppinen, 1990; Mielczarski, 1986): поверх химически закрепившегося ксантогената адсорбируется диксантогенид.

Доля химически связанного собирателя непостоянна и зависит от pH. Она возрастает с повышением щелочности среды и отрицательных значений электродного потенциала сульфидов меди и железа (рис. 3.16, кривые θ и ϕ). В нейтральной и щелочной средах она составляет более 80 % общей сорбционной плотности собирателя на поверхности халькопирита и более 60 % — на поверхности пирита.

Соотношение количеств хемосорбированного собирателя и сорбированного Kx_2 зависит также от исходной концентрации собирателя кислорода в растворе и значения его E_h -потенциала (Абрамов, 1966, b, c; Fuerstenau et al., 1990).

Как и в опытах с бутиловым ксантогенатом калия (см. рис. 3.15), удаление диксантогенида из сорбционного слоя резко ухудшает флотуруемость пирита. Так, при одной и той же плотности общей сорбции собирателя, равной 0,9 условного монослоя, пирит флотуруется на 95 %, когда 15 % закрепившегося собирателя представлено диксантогенидом (см. рис. 3.16, а, кривые Γ_0 , γ_0 и θ при pH 10), и только на 7—12 %, если дик-

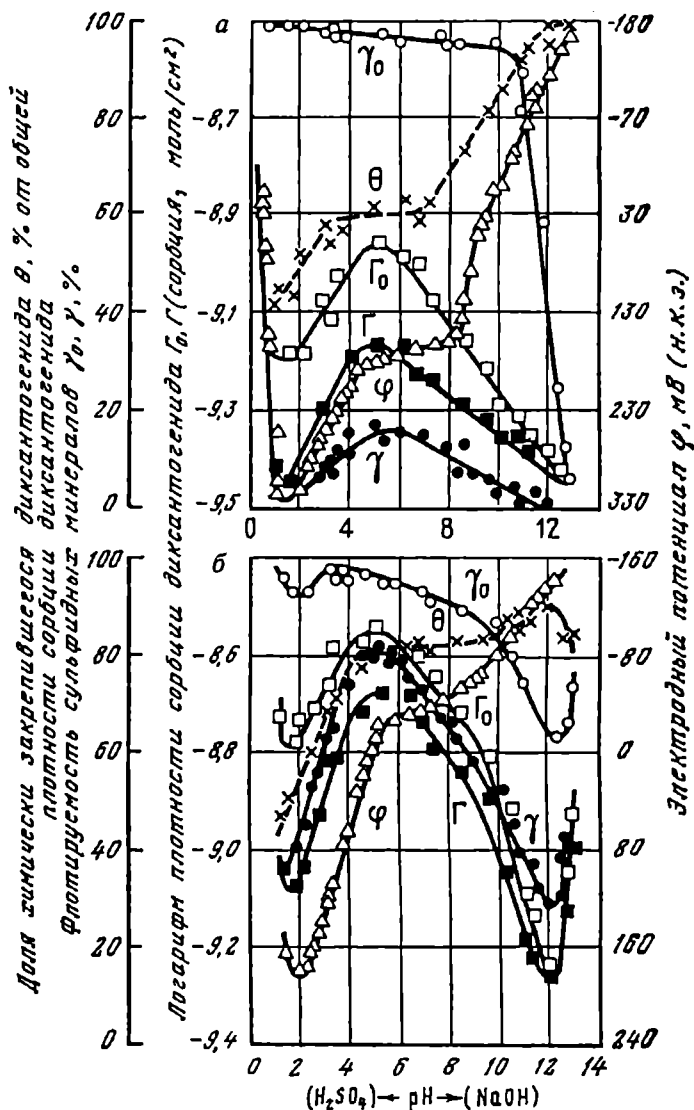


Рис 3.16. Влияние pH на величину электродного потенциала пирита (а) и халькопирита (б) в отсутствие собирателя (φ), а также на сорбцию бутилового диксантогенита (Γ_0 , Γ) и флотированность сульфидов (γ_0 , γ) до и после удаления с их поверхности физически сорбированного диксантогенита (серным эфиром). Исходная концентрация бутилового диксантогенита в опытах — 10 мг/л

сантогенида в сорбционном покрытии нет (кривые Г и γ при pH 8,5). Особенностью диксантогенида по сравнению с ксантогенатом является его более высокая устойчивость в кислой среде.

Принципиальной разницы в том, что применяется в качестве собирателя для пирита ксантогенат или продукт его окисления (диксантогенит), в конечном итоге нет. В обоих случаях сорбционный слой собирателя на поверхности состоит из химически закрепившегося ксантогената и физически соосорбированного диксантогенида. В обоих случаях удаление диксантогенида из сорбционного слоя приводит к понижению флотированности сульфидов меди и железа.

Таким образом, объяснить механизм взаимодействия ксантогенатов и продукта их окисления (диксантогенида) с сульфидными минералами при флотации с позиций химической теории (Taggart et al., 1934), гипотезы об образовании сульфидоксантогенатов (Шведов, 1936) или гипотезы об электронном механизме закрепления ксантогената на сульфидах (Плаксин и Шафеев, 1960), в которых предполагается, что именно химически закрепившийся собиратель обеспечивает эффективную флотацию минералов, не представляется возможным. Его нельзя объяснить также физической сорбцией ионов ксантогената (Sutherland and Wark, 1955) или молекул ксантогеновой кислоты (Cooke and Nixon, 1950), или же смачивающим действием диксантогенида (Голиков, 1964), поскольку эффективная флотация сульфидов наблюдается только при одновременном присутствии на их поверхности химически закрепившегося и физически сорбированного собирателя (см. рис. 3.15 и 3.16).

Необходимость одновременного присутствия хемосорбированного ксантогената и физически сорбированного диксантогенида на поверхности флотируемого минерала подтверждается результатами ряда исследований (Fuerstenau and Mishra, 1980; Leppinen, 1990; Newdert et al., 1991; Roos et al., 1990 a, 1990 b; Wang and Forsberg, 1991; Wang et al., 1989 b). В этом случае эффективная флотация минерала обеспечивается уже при общей сорбции собирателя, составляющей доли монослоя. При этом «доля» каждой формы сорбции собирателя должна составлять не менее 20—30 % его общей сорбции (рис. 3.17), поскольку каждая из них выполняет свои функции.

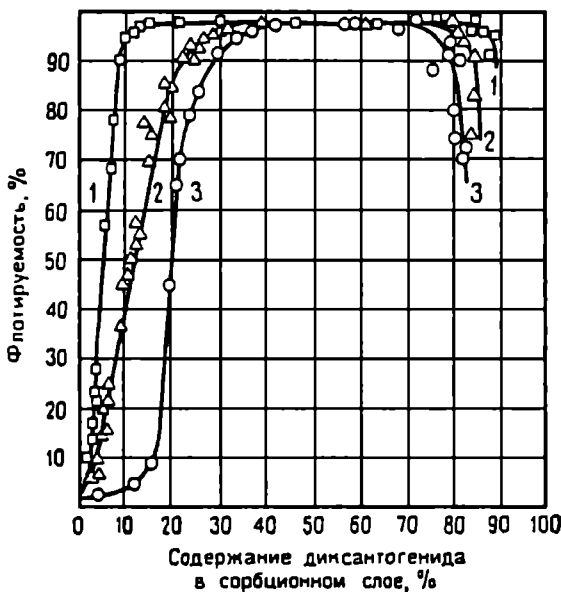


Рис. 3.17. Влияние содержания физически сорбированного диксантогенита в сорбционном слое на флотуемость галенита (1), халькопирита (2) и пирита (3) при постоянной общей плотности сорбции собирателя (45—50 % условного моно слоя)

В работах (Абрамов, 1970 с, 1978, 1993 а; Abramov, 1996) показано, что каждая из форм сорбции собирателя выполняет разные функции, обусловленные механизмом и кинетикой закрепления и удержания минеральной частицы на пузырьке воздуха. Основная роль физически сорбированного собирателя заключается в том, чтобы, во-первых, обеспечить эффективный разрыв гидратной прослойки между минеральной частицей и пузырьком воздуха и, во-вторых, обеспечить прочный контакт между ними. Однако это приведет к закреплению частицы на пузырьке только в том случае, если поверхность ее в достаточной степени гидрофобна. Именно гидрофобизация минеральной поверхности и создание таким образом условий для распространения по ней периметра трехфазного контакта является основным назначением химической формы закрепления собирателя. Использование гетерополярных соединений с полярной группой, способной химически закрепиться на поверхности флотируемого минерала, преследует именно эту цель.

Важнейшими собирателями, используемыми при флотации сульфидных медных руд, являются ксантогенаты. Из них наиболее широко за рубежом используется этиловый, а в странах бывшего СССР — бутиловый и изопропиловый ксантогенаты. Бутиловый и амиловый ксантогенаты обычно применяют для улучшения флотации энаргита и других труднофлотируемых минералов меди. Для флотации сульфидов *n*-типа более эффективен диксантогенид, а для сульфидов *p*-типа — ксантогенат (Абрамов, 1983, Askergmann et al., 1987).

Тионокарбаматы более селективны, чем ксантаты, но дороже их (Smith, 1988). Меркаптобензотиазол (МБТ) является эффективным собирателем всех сульфидов, включая пирит, но обладает низкой селективностью (Ек, 1995). Максимальное извлечение халькопирита достигается в его присутствии при pH, равном 6, причем 2-меркаптобензимидазол — более сильный собиратель для халькопирита, чем, например, 2-меркаптобензоксазол (Numata and Wakamatsu, 1992). Ксантогенформаты используются для извлечения сульфидов меди в виде добавок к основному собирателю (Smith, 1988). При флотации халькозина в присутствии пирита, активированного ионами меди, получают распространение хелатообразующие реагенты (Gan J., 1987; Marabini et al., 1991).

Дитиофосфаты (аэрофлоты), являясь хорошими собирателями сульфидов меди, в щелочной среде обладают гораздо меньшей флотационной активностью по отношению к сульфидам железа, чем ксантогенаты. Причем халькопирит лучше флотируется с дибутилдитиофосфатом натрия («Аэрофлотом-238»), а вторичные сульфиды (борнит, халькозин, ковеллин и др.) — с этиловым (содовым) аэрофлотом и смесью диэтил- и дибутилдитиофосфатом натрия («Аэрофлотом-238») в соотношении 1 : 1. Применение аэрофлотов, менее активных по отношению к сульфидам железа, может оказаться особенно эффективным при селективной флотации руд с высоким содержанием пирита.

Причиной этого является также то, что пирит, на поверхности которого окисляется основная часть введенного в пульпу ксантогената, в технологических операциях выполняет роль своеобразного «датчика» диксантогенида, что существенно ухудшает селективность процесса флотации. Причем количество собирателя, переходящего с одной минеральной поверхно-

сти на другую, сопоставимо с количеством собирателя, первоначально сорбированного минеральными частицами (Елисеев и др., 1992). Поэтому на большинстве медных фабрик, например, Казахстана осуществляется замена ксантата и вспенивателя на смесь аэрофлотов (Студенцов и др., 1996). Преимущественной формой их сорбции на поверхности сульфидов меди и железа является бис-дитиофосфатом (Матвеева и др., 1988).

Сложившаяся промышленная практика учета особенностей вещественного состава перерабатываемых руд и требований селективной флотации показывает, что если медь в рудах представлена преимущественно халькопиритом, то в качестве собирателя используют изопропиловый, бутиловый и амиловый ксантогенаты, спиртовые аэрофлоты и изопропилэтилтионокарбамат (реагент Z-200). В качестве дополнительных собирателей иногда применяют минереки (основную часть которых составляют диксантогениды) и меркаптобензотиазол (реагент «Аэро-404»), а в качестве пенообразователей — сосновое масло, Т-66, дауфрос.

Если в рудах медь представлена в основном вторичными сульфидами меди, то в качестве собирателя чаще используется смесь низших ксантогенатов или аэрофлотов с более сильными собирателями или аполярными маслами. При флотации в этом случае применяют сильные пенообразователи (ОПСБ, сосновое масло и др.).

Наконец, если в руде присутствуют в сопоставимых количествах и первичные, и вторичные сульфиды меди, то в качестве собирателя используют или смесь этилового и высшего ксантогенатов, или сочетание реагента Z-200 с этиловым или изопропиловым ксантогенатом, а в качестве пенообразователя — сосновое масло, метилизобутилкарбинол, дауфрос, «Аэрофлот-65 и -71» (Шубов и др., 1990).

Можно полагать, что во всех перечисленных случаях на поверхности флотируемых минералов образуется сорбционный слой с оптимальным соотношением в нем химически закрепившегося и физически сорбированного собирателя.

Регулирование флотируемости сульфидов меди и железа при селективной флотации сульфидных медных руд достигается изменением концентрации ксантогенатных, водородных, кальций- и цианидсодержащих ионов или их соотношения в пульпе путем загрузки щелочей (соды, извести), кислот, цианида и некоторых других реагентов (Абрамов, 1983).

3.4. МЕХАНИЗМ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

3.4.1. Влияние рН на необходимую концентрацию ксантогената в пульпе при флотации

Регулирование расхода щелочей и кислот является одним из главных средств повышения селективности процесса при флотации сульфидных медных руд. Изменение значений рН пульпы при этом оказывает существенное влияние на состояние минеральной поверхности собирателя и растворимых солей в пульпе, усиливает или ослабляет конкуренцию между ионами жидкой фазы пульпы и собирателем за место на поверхности минерала.

Экспериментально установлено (Абрамов, 1968 d, 1970 b), что каждому значению рН отвечает своя концентрация ксантогенатных ионов $[Kx^-]$, при которой обеспечивается полное или максимальное извлечение сульфидных минералов железа (рис. 3.18) и меди (рис. 3.19) и соответственно каждому значению $[Kx^-]$ отвечает вполне определенное («критическое») значение рН, превышение которого вызывает резкое уменьшение флотиремости минералов (рис. 3.18, б и 3.19, б).

Полученные результаты показывают также, что значение $[Kx^-]$, необходимой для максимального извлечения того или иного сульфида железа или меди, в значительной мере определяется длиной его аполярной цепи и мало зависит от того, с какого месторождения отобран минерал. Например, пириты или халькопириты трех месторождений или пирротины двух различных месторождений требуют одинаковой концентрации собирателя для своего максимального извлечения (рис. 3.18, а и 3.19, а). Однако это вовсе не исключает различия во флотационном поведении одного и того же минерала разных месторождений, если концентрация Kx^- ионов в растворе (или жидкой фазе пульпы) меньше необходимой (см. рис. 3.18, б и 3.19, б).

Последнее обусловлено, как установлено радиохимическими измерениями (Абрамов, 1978), различием в плотности общей сорбции ксантогената и неодинаковым соотношением хи-

мической и физической форм его закрепления на поверхности различных образцов минерала. В свою очередь, из результатов электрохимических исследований (Абрамов, 1978) следует, что указанные различия определяются в основном различием в степени окисления исследованных образцов минерала.

Результаты теоретических исследований по обоснованию экспериментально полученной зависимости между значениями минимально необходимой концентрации ксантогената $[Kx]$ для максимальной флотации сульфидов железа (пирита, марказита и пирротина) и pH пульпы (см. рис. 3.18, а) показали (Абрамов,

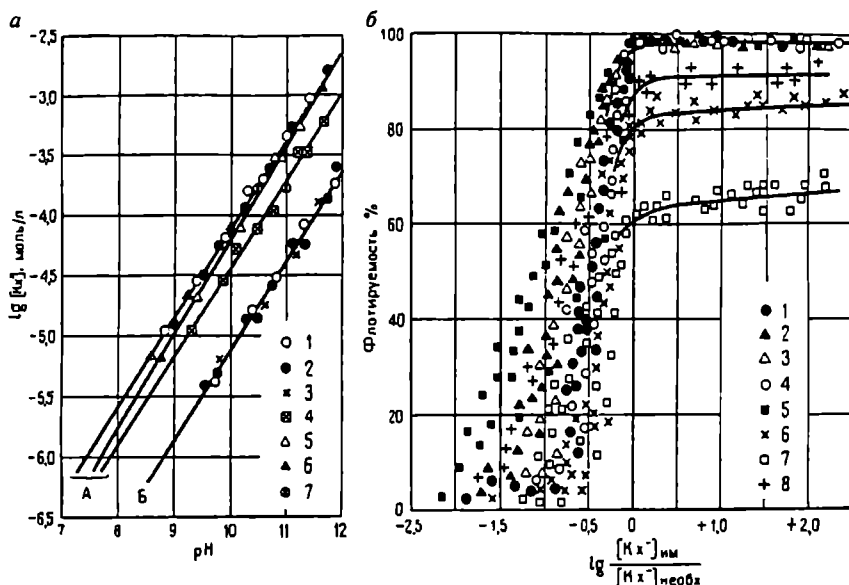


Рис. 3.18. Влияние pH (а) на концентрацию этилового (А) и бутилового (Б) ксантогенатов $[Kx]$, необходимую для полной или максимальной флотации сульфидов железа: пиритов Зырянского (1), Кафанского (2) и Акчатауского (3) месторождений; марказита Акджальского (4) месторождения; пирротинов (5, 6) неизвестных месторождений; 7 — по результатам Sutherland и Wark (1955), полученным методом «pick-up», а также соотношения (б) имеющейся $[Kx]_{им}$ и необходимой $[Kx]_{необх}$ концентраций ксантогената на флотирность сульфидов железа: 1 — зырянский пирит (Et Kx); 2 — кафанский пирит (Et Kx); 3 — акджальский марказит (Et Kx); 4 — зырянский пирит (But Kx); 5 — кафанский пирит (But Kx); 6 — акчатауский пирит (But Kx); 7 — пирротин 1 (Et Kx); 8 — пирротин 2 (Et Kx)

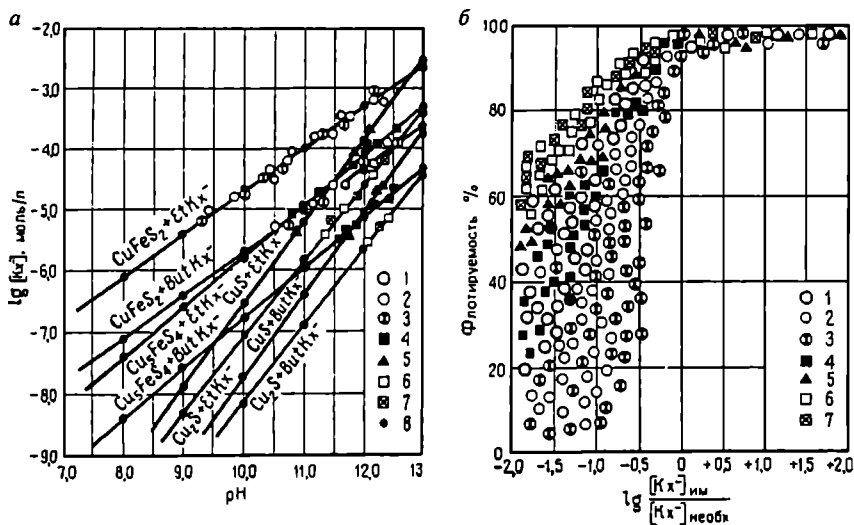
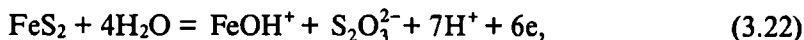


Рис. 3.19. Влияние рН (а) на значение концентрации этилового и бутилового ксантогенатов $[Kx]$, необходимой для полной или максимальной флотации сульфидов меди: халькопиритов Зырянковского (1), Кафанского (2) и неизвестного (3) месторождений; борнита Золотушинского (4) месторождения; ковеллина неизвестного (5) месторождения; халькозина Джеккаганского (6) и неизвестных (7, 8) месторождений, а также соотношения (б) имеющейся $[Kx]_{им}$ и необходимой $[Kx]_{необх}$ концентраций ксантогената на флотиримость названных сульфидов меди

1968 d, 1970 b, 1978), что она не может быть объяснена образованием ксантогенатов двух- или трехвалентного железа на поверхности минералов. Она не может быть объяснена также образованием на поверхности сульфидов железа более сильных и менее растворимых (чем нормальные ксантогенаты) основных ксантогенатов трехвалентного железа $[Fe(OH)_2Kx]$ или $[Fe(OH)Kx_2]$.

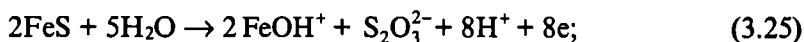
Экспериментальные зависимости $\lg [Kx] = f(pH)$ для пирита, марказита и пирротина (см. рис. 3.18, а) можно объяснить, если предположить, что необходимая для их флотации $[Kx]$ определяется $[FeOH^+]$ в приэлектродном слое в условиях их окисления до $Fe(OH)_3$ — основного продукта окисления сульфидов железа — и ионов $S_2O_3^{2-}$ [поскольку в присутствии ксантогената механизм восстановления кислорода на пирите изменяется (Ahlberg and Elfstrom, 1996)] и что в условиях максимальной (полной) флотации минералов при минимально необходимой $[Kx]$ значение произведения $[FeOH^+][Kx]$ должно быть постоянным.

В этом случае следующие реакции и уравнения являются справедливыми (Абрамов, 1968 d, 1970 b, 1978):



$$E_{\text{пирит}} = 0,526 + 0,0098 \lg [\text{FeOH}^+] - 0,0688 \text{pH} + 0,0098 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]; \quad (3.23)$$

$$E_{\text{марказит}} = 0,511 + 0,0098 \lg [\text{FeOH}^+] - 0,0688 \text{pH} + 0,0098 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (3.24)$$



$$E_{\text{пирротин}} = 0,4 + 0,0147 \lg [\text{FeOH}^+] - 0,059 \text{pH} + 0,0074 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (3.26)$$



$$E = 0,5446 - 0,059 \lg [\text{FeOH}^+] - 0,119 \text{pH}. \quad (3.28)$$

Зависимость $[\text{FeOH}^+] = f(\text{pH})$ получим на основании равенства потенциалов реакций (3.22) или (3.25), с одной стороны, и потенциала реакции (3.27) — с другой. После прибавления к ее левой и правой частям $\lg [\text{Kx}^-]$, найдем расчетные уравнения необходимой $[\text{Kx}^-]$ при различных значениях pH для пирита, марказита и пирротина [уравнения соответственно (3.29)—(3.31)]:

$$\lg [\text{Kx}^-] = [-0,29 + \lg [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-]] + 0,714 \text{pH} + 0,143 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (3.29)$$

$$\lg [\text{Kx}^-] = [-0,51 + \lg [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-]] + 0,714 \text{pH} + 0,143 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (3.30)$$

$$\lg [\text{Kx}^-] = [-1,98 + \lg [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-]] + 0,8 \text{pH} + 0,1 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (3.31)$$

где $[\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-] = K_0 = \text{const.}$

Если в качестве собирателя используется этиловый ксантогенат, то значение $K_0 = [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-]$ будет составлять: для пирита — $3,5 \cdot 10^{-11}$; для марказита — $2,2 \cdot 10^{-11}$; для α -пирротина — $1,4 \cdot 10^{-10}$ (для β -пирротина — $1,3 \cdot 10^{-10}$). Значения K_0 при использовании бутилового ксантогената в 10 раз меньше, что

хорошо согласуется с теоретическими представлениями о влиянии длины аполярной цепи собирателя на его активность (Каковский, 1957).

Разные значения K_0 для разных сульфидов железа свидетельствуют о том, что постоянство произведения $[\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-]$ не является следствием образования на минеральной поверхности или в приэлектродном слое основного ксантогената железа $\text{Fe}(\text{OH})\text{Kx}$. Невозможность его образования на поверхности сульфидов железа в рассматриваемых условиях показана ранее (см. рис. 3.13).

В результате термодинамических исследований было установлено (Абрамов, 1970 б, 1978), что условие образования ксантогената одновалентной меди на поверхности минералов не может быть принято для теоретического обоснования экспериментально полученной зависимости $[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ при флотации халькозина, борнита, ковеллина и халькопирита (см. рис. 3.19, а). Вывод не изменится, если исходить из предположения об образовании CuKx в объеме раствора или в приэлектродной зоне минералов.

Если бы значение $[\text{Kx}^-]$, необходимое для полной флотации сульфидов меди, определялось возможностью образования на их поверхности CuKx_2 , они требовали бы одной и той же $[\text{Kx}^-]$ в пульпе. Однако результаты флотационных исследований показывают (см. рис. 3.19, а), что значение $[\text{Kx}^-]$, необходимой для полной флотации халькопирита, борнита, ковеллина и халькозина, различно и закономерности его изменения в зависимости от pH пульпы для разных минералов меди также различны. Следовательно, условие образования CuKx_2 на минеральной поверхности не может быть принято в качестве критерия количественной зависимости между значениями необходимой $[\text{Kx}^-]$ и pH пульпы при флотации сульфидных минералов меди.

Экспериментально полученные зависимости $[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ можно обосновать теоретически (Абрамов, 1970 б, 1978; Абрамов и др., 1973 б), используя те же самые предпосылки, что и при получении расчетных уравнений [см. уравнения (3.29) — (3.31)] для сульфидов железа. При этом получены следующие уравнения, пригодные для описания экспериментальных данных (см. рис. 3.17, а), для халькозина, ковеллина, борнита и халькопирита [уравнения (3.32) — (3.35) соответственно]:

$$\lg [Kx^-] = \{-10,05 + (3/2)(E_0/0,059) - (1/2)\lg [CuOH^+][Kx^-]\} + (5/4)pH - (1/8)\lg [S_2O_3^{2-}], \quad (3.32)$$

$$\lg [Kx^-] = \{-13,47 + (4/3)(E_0/0,059) - (1/3)\lg [CuOH^+][Kx^-]\} + (4/3)pH - (1/6)\lg [S_2O_3^{2-}], \quad (3.33)$$

$$\lg [Kx^-] = \{0,78 + (5/21)\lg [Cu^+][Kx^-] + (16/21)\lg [FeOH^+][Kx^-]\} + (11/13)pH + (2/21)\lg [S_2O_3^{2-}], \quad (3.34)$$

$$\lg [Kx^-] = \{0,65 + (1/13)\lg [Cu^+][Kx^-] + (12/13)\lg [FeOH^+][Kx^-]\} + (9/13)pH + (2/13)\lg [S_2O_3^{2-}], \quad (3.35)$$

где E_0 — стандартный электродный потенциал образования ксантогената одновалентной меди.

Из уравнений (3.32)—(3.35) следует, что флотуемость халькозина и ковеллина определяется значением $[CuOH^+][Kx^-]$, тогда как флотуемость железосодержащих сульфидов меди, т. е. борнита и халькопирита — значением $[FeOH^+][Kx^-]$.

Если в качестве собирателя используется этиловый ксантогенат [$E_0 = -0,617$ В (Абрамов, 1978)], тогда значение $K_0 = [CuOH^+][Kx^-]$ составляет: для халькозина — $3,16 \cdot 10^{-25}$ и для ковеллина — $3,16 \cdot 10^{-23}$, а значение $K_0 = [FeOH^+][Kx^-]$ для борнита и халькопирита равно $6,3 \cdot 10^{-14}$ и $2,95 \cdot 10^{-12}$ соответственно. Значение K_0 в десять раз меньше, если вместо этилового используется бутиловый ксантогенат [$E_0 = -0,682$ В (Абрамов, 1978)].

Разные значения $K_0 = [CuOH^+][Kx^-]$ для халькозина и ковеллина, а также разные значения $K_0 = [FeOH^+][Kx^-]$ для борнита и халькопирита не позволяют считать постоянство произведения $[MeOH^+][Kx^-]$ при необходимом значении $[Kx^-]$ в жидкой фазе пульпы следствием необходимости образования соединений типа $MeONKx$ вблизи или на поверхности минералов. Можно полагать, что определенное значение этого произведения, как и в случае сульфидов железа, является условием поддержания необходимого значения потенциала поверхности и, таким образом, определенной и достаточной концентрации диксантогенида (Kx_2) в приэлектродном слое поверхности сульфидных минералов.

Зависимость плотности сорбции бутилового и этилового ксантогенатов на поверхности пиритов и халькопиритов разных месторождений от соотношения имеющейся в растворе и

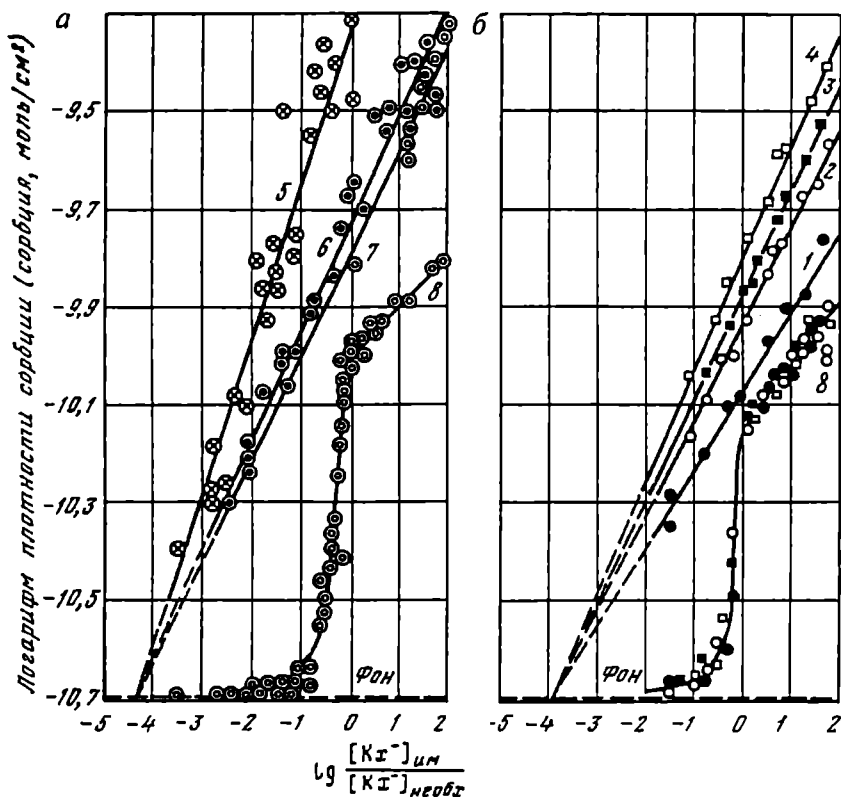


Рис. 3.20. Влияние соотношения имеющейся $[Kx^-]_{\text{им}}$ и необходимой $[Kx^-]_{\text{необз}}$ концентраций бутилового (1—5) и этилового (6—7) ксантогенатов на сорбцию продуктов их химического взаимодействия (1—7) и диксантогенита (8) на поверхности пиритов (а) и халькопиритов (б) разных месторождений при различных исходных концентрациях собирателя (1—4) или значениях pH пульпы (5—7)

необходимой для максимального извлечения минералов концентраций ксантогената представляет (рис. 3.20) семейство прямых, исходящих из одной точки. Сорбция ксантогената на поверхности пирита (рис. 3.20, а) и халькопирита (3.20, б) начинается, когда его концентрация в растворе примерно на 4 порядка меньше необходимой для полной (максимальной) флотации минералов. При равенстве имеющейся и необходимой концентраций ксантогената в растворе на поверхности пирита, как и на поверхности халькопирита, наблюдается интенсивное

образование диксантогенида (см. рис. 3.20, кривая 8) и создание необходимого сорбционного слоя собирателя, обеспечивающего полную (максимальную) флотацию минерала.

Различие в электрофизических характеристиках пирита (при изменении концентрации электронов от $8,4 \cdot 10^{-17}$ до $7,4 \times 10^{-18}$) не влияет на значение необходимой $[Kx^-]$ для их максимального извлечения (Абрамов и др., 1976 б, 1978 а). Однако с увеличением концентрации электронов и электропроводности пиритов скорость окисления Kx^- ионов до Kx_2 на их поверхности и флотация замедляются (Абрамов, 1978; Абрамов и др., 1976 б, 1978 а). Интенсификация флотации пирита в таких случаях достигается применением дополнительных загрузок неионогенного собирателя, частично окисленного электрохимическим путем раствора ксантогената, смеси коротко- и длинноцепочного ксантогената, окисляющегося до Kx_2 при более высоких катодных потенциалах, анодным заряджением поверхности (Абрамов, 1993 а; Абрамов и др., 1976 б).

Необходимая концентрация ксантогената в пульпе при флотации всех сульфидов железа (см. рис. 3.18) и меди (см. рис. 3.19) повышается с увеличением рН. На практике это будет приводить к увеличению расхода собирателя. В частности, можно считать, что высокий расход собирателя на некоторых уральских фабриках связан с тем, что флотация медистых пиритов ведется в сильнощелочной среде при $pH > 12$. Обычный расход собирателя составляет от 25 до 100 г/т.

Сульфиды железа требуют для своей флотации более высокой концентрации собирателя в пульпе, чем сульфиды меди, которые обладают высокой флотационной активностью в широком диапазоне рН — от 6 до 14. Причем вторичные сульфиды меди флотируются лучше первичных и депрессируются при более высоких значениях рН пульпы. Это объясняется тем, что необходимая для полной флотации вторичных сульфидов концентрация собирателя значительно меньше, чем для халькопирита (см. рис. 3.19, а). Когда концентрация ксантогената в пульпе только равна необходимой для халькопирита, она уже в несколько раз превышает ее для вторичных сульфидов меди и это приводит к большей вероятности закрепления на них собирателя, гидрофобизации поверхности и флотации.

Различная степень окисления поверхности флотируемых минералов не может изменить значений необходимой концентрации ксантогената в пульпе при флотации, хотя и приводит к

резким изменениям максимального извлечения, например, сульфидов железа (от 10 до 80 %) и скорости флотации сульфидных медных минералов. Так, порядок скорости флотации сульфидов меди следующий: по А.М. Годену — халькозин > борнит > халькопирит; по Д. Рабону — халькопирит > борнит > халькозин; по А.Ф. Тагарту, на фабриках «Магна» и «Артур» — ковеллин > борнит > халькопирит > халькозин, а на фабрике «Анаконда» — энаргит > халькозин > борнит; по О.С. Богданову, первичные сульфиды меди флотируют примерно в два раза быстрее, чем

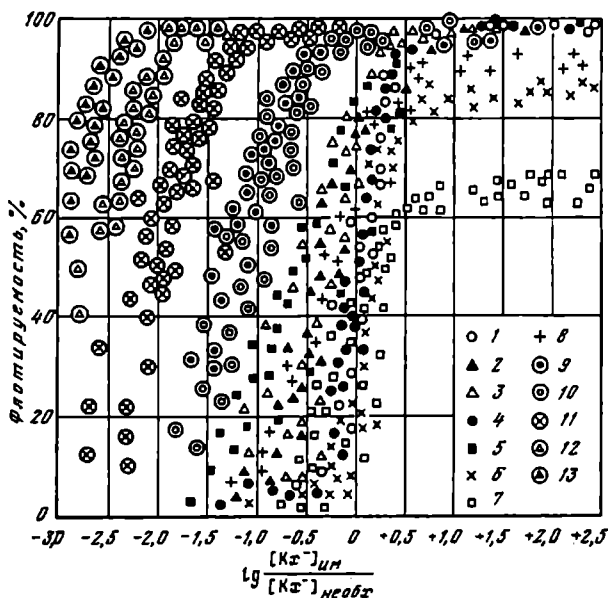


Рис. 3.21. Влияние соотношения имеющейся $[Kx]_{\text{им}}$ и необходимой $[Kx]_{\text{необх}}$ для флотации халькопирита концентрации ксантогената на флотационность сульфидов железа и меди:

1 — зырянковский пирит и этиловый ксантогенат; 2 — кафанский пирит и этиловый ксантогенат; 3 — акджальский марказит и этиловый ксантогенат; 4 — зырянковский пирит и бутиловый ксантогенат; 5 — кафанский пирит и бутиловый ксантогенат; 6 — акчатауский пирит и бутиловый ксантогенат; 7 — первый образец пирротина и этиловый ксантогенат; 8 — второй образец пирротина и этиловый ксантогенат; 9 — зырянковский халькопирит и бутиловый ксантогенат; 10 — кафанский халькопирит и этиловый ксантогенат; 11 — золотушинский борнит и этиловый ксантогенат; 12 — джезказганский ковеллин и этиловый ксантогенат; 13 — джезказганский халькозин и этиловый ксантогенат

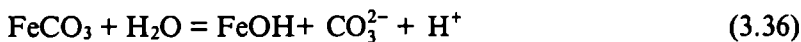
вторичные сульфиды меди (борнит, ковеллин) из руд Джезказганского и Кировоградского месторождений, тогда как из руд Дегтярского месторождения ковеллин и халькопирит флотируют с одинаковой скоростью (Соболев и Фишман, 1960). Причинами различной степени окисления минералов могут быть разные электрофизические свойства их вследствие неодинаковых условий образования месторождений, а также различная степень взаимного влияния сульфидных минералов на их окисление в процессах измельчения и флотации руд (Абрамов, 1978).

Медь в рудах обычно представлена разнообразным соотношением первичных и вторичных сульфидов меди. С целью обеспечения максимального извлечения их при флотации концентрация ксантогената в пульпе не должна быть меньше необходимой для наиболее труднофлотируемого среди них минерала — халькопирита (см. рис. 3.19, а). В этом случае одной разницы в значениях необходимой концентрации собирателя в пульпе и плотности его сорбции недостаточно для флотационного отделения сульфидов меди от сульфидов железа (рис. 3.21). Извлечение сульфидов железа при этом может составлять от 10 до 80 %. Из них наиболее легко флотируется марказит, часто встречающийся на месторождениях медистых колчеданов, не подвергающихся метаморфизму. При повышенном его содержании в рудах возникают трудности получения медных концентратов, достаточно свободных от сульфидов железа, поскольку марказит обычно распределяется между медным и пиритным концентратами.

3.4.2. Активирующее действие соды при флотации пирита

В ряде случаев разделению сульфидов меди и железа предшествует их коллективная флотация в нейтральной или слабощелочной среде, создаваемой содой. Использование содовой среды и низкие значения pH (7,5—9,5) при флотации не являются случайными. Именно в этих условиях легче создать достаточно восстановительную среду, обеспечить возможность образования на поверхности всех сульфидов железа его карбонатных соединений (Абрамов, 1978) и за счет этого резко понизить необходимую концентрацию ксантогената в пульпе при их флотации (Абрамов, 1983).

На основании реакции



получим

$$K = [\text{FeOH}^+][\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] = 5,40 \cdot 10^{-20}. \quad (3.37)$$

Подставляя в выражение (3.37) вместо $[\text{FeOH}^+]$ его значение из условия флотации сульфидов железа $[\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-] = K_0$, а вместо $[\text{CO}_3^{2-}]$ его выражение через общую концентрацию углеродсодержащих компонентов C_0 и концентрацию водородных ионов, получим уравнение для определения концентрации ксантогената, необходимой для полной (максимальной) флотации сульфидов железа в содовой среде (Абрамов, 1983):

$$[\text{Kx}^-] = CK_0K_1K_2[\text{H}^+] / (K_3(K_1K_2 + K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)). \quad (3.38)$$

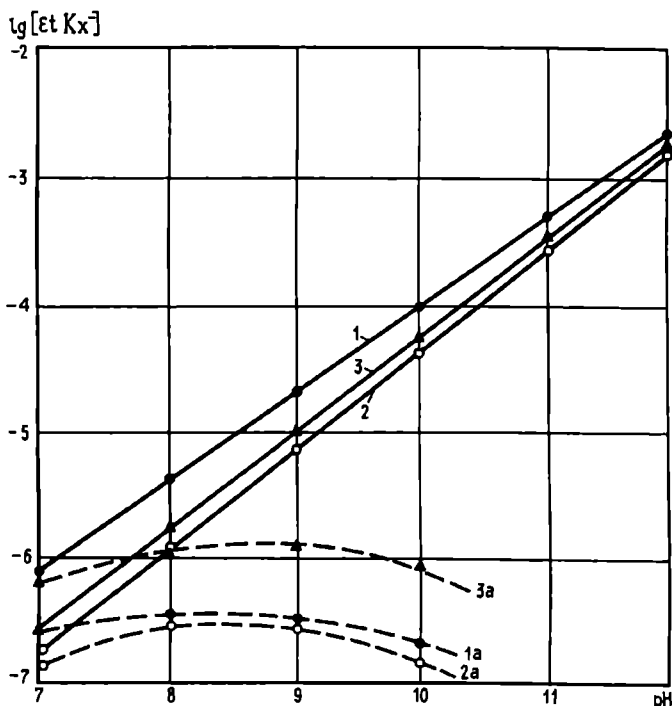


Рис. 3.22. Влияние pH на необходимую концентрацию этилового ксантогената при флотации пирита (1, 1a), марказита (2, 2a) и пирротина (3, 3a) в содово-восстановительной (1a, 2a, 3a) и обычной (1, 2, 3) средах

Результаты расчета необходимой при флотации сульфидов железа концентрации ионов этилового ксантогената в содово-восстановительной среде по уравнению (3.38), исходя из предположения, что за счет растворенной углекислоты воздуха $C_o = 10^{-5}$ моль/л (Абрамов, 1983; Гаррелс и Крайст, 1968), приведены на рис. 3.22 в сопоставлении со значениями необходимой концентрации собирателя при флотации сульфидов в обычных условиях. Они показывают, что увеличение $[CO_3^{2-}]$ (за счет уменьшения степени гидролиза ионов CO_3^{2-} при увеличении pH) позволяет существенно понизить необходимую $[Kx^-]$. Последнее является причиной широко известного и используемого на практике факта активирующего действия соды на флотацию пирита и других сульфидов железа (Абрамов, 1983; Митрофанов, 1967).

3.4.3. Депрессирующее действие извести на флотацию сульфидов меди и железа

Депрессия сульфидов железа при селективной флотации руд или разделении коллективных медно-пиритных концентратов осуществляется в щелочной или сильнощелочной среде, создаваемой известью.

Депрессирующее действие извести на флотацию сульфидов железа обусловлено не только повышением pH, но и адсорбцией соединений кальция на их поверхности. Значительная сорбция «меченого» кальция на поверхности пирита отмечается, например, в работе (Bushell et al., 1961). По данным А.М. Годена (1959), адсорбция кальция на поверхности пирита возрастает с увеличением pH, концентрации кислорода и понижается в присутствии цианида. В свою очередь, количество ксантогената, закрепившегося на поверхности пирита, уменьшается в присутствии извести тем больше, чем выше pH пульпы (Абрамов, 1978).

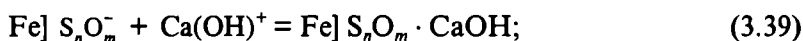
Гипотезы, по которым основной причиной подавления флотации сульфидов железа известью является образование сульфата, карбоната или гидроксида кальция на их поверхности (Hu et al., 1995; Леонов и Лиспо, 1967), противоречат фактам флотации пирита в пульпах, насыщенных по отношению к числу (как, например, на фабрике «Роммельсберг»), и актива-

ции его флотации при добавке соды в пульпу, содержащую известь (Абрамов, 1983), хотя это и приводит к интенсивному образованию частиц карбоната кальция в пульпе.

Механизм действия извести и закономерности его влияния на флотацию сульфидов железа могут быть объяснены с позиций «цементационной» гипотезы (Абрамов и Стацур, 1970; Абрамов и др., 1973 б, 1982).

Цементация поверхности железосодержащих сульфидов кальцийсодержащими соединениями в присутствии извести рассматривается (Абрамов, 1978) как следствие химического взаимодействия продуктов окисления серы минерала ($S_nO_m^{2-}$) на поверхности ($-Fe$) с ионами $CaOH^+$ по реакциям:

для точек, занятых сульфоксидными ионами,

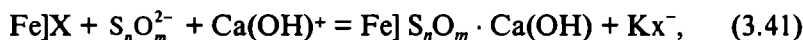


для точек, занятых катионами железа,



Конечный продукт обеих реакций одинаков. Одна валентность сульфоксидного аниона в нем использована для связи с катионом железа на поверхности, другая — компенсирована ионом $CaOH^+$.

Возможность «цементации» сульфидной поверхности кальцийсодержащими соединениями в присутствии Kx^- ионов в пульпе будет определяться на основании реакции (3.41) соотношением концентраций Kx^- , сульфоксидных и $CaOH^+$ ионов:



$$K = [Kx^-] / ([CaOH^+][S_nO_m^{2-}]). \quad (3.42)$$

Из уравнения (3.42) следует, что при более или менее постоянном значении $[S_nO_m^{2-}]$ концентрация десорбируемого с минеральной поверхности ксантогената в пульпе должна возрастать с повышением в ней концентрации ионов $CaOH^+$. Это подтверждается данными, полученными при опробовании основной цинковой флотации на Зырянской обогатительной фабрике (рис. 3.23).

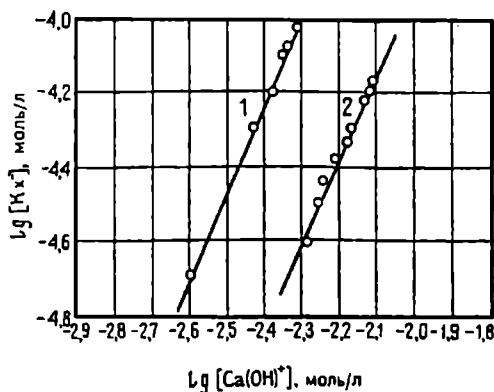


Рис. 3.23. Влияние концентрации ионов CaOH^+ на значение концентрации ксантогената при постоянном значении рН, равном 12,25 (а) и 12,35 (б)

Умножив и разделив правую часть уравнения (3.42) на $[\text{Fe(OH)}^+]$, получим соотношение условий флотации [числитель уравнения (3.43)] и депрессии флотации [знаменатель уравнения (3.43)] железосодержащих сульфидов в присутствии кальций-содержащих соединений:

$$[\text{Kx}^-][\text{FeOH}^+] / ([\text{FeOH}^+][\text{CaOH}^+][\text{S}_n\text{O}_m^{2-}]) = K. \quad (3.43)$$

Логарифмируя уравнение (3.43), прибавляя к левой и правой частям уравнения $\lg [\text{Kx}^-]$, подставляя значение $[\text{S}_n\text{O}_m^{2-}]$ из уравнений (3.32)—(3.35) и учитывая, что $[\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-] = K_0 = \text{const}$ для каждого минерала, найдем соотношение между концентрациями Kx^- , H^+ и CaOH^+ ионов в пульпе, значение которого будет определять флотацию или депрессию флотации пирита [уравнение (3.44)], марказита [уравнение (3.45)], пирротина [уравнение (3.46)] и халькопирита [уравнение (3.47)]:

$$\begin{aligned} \lg [\text{Kx}^-] - (5/6) \text{pH} + (1/6) \lg [\text{CaOH}^+] &= \\ &= \{-0,338 + (7/6) \lg [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-] - \\ &- (1/6) \lg [\text{Kx}^-] / ([\text{CaOH}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])\} = \lg K, \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} \lg [\text{Kx}^-] - (5/6) \text{pH} + (1/6) \lg [\text{CaOH}^+] &= \\ &= \{-0,595 + (7/6) \lg [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-] - \\ &- (1/6) \lg [\text{Kx}^-] / ([\text{CaOH}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])\} = \lg K, \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \lg [Kx^-] - (8/9) \text{pH} + (1/9) \lg [CaOH^+] = \\ = \{-2,2 + (10/9) \lg [FeOH^+][Kx^-] - \\ - (1/9) \lg [Kx^-] / ([CaOH^+][S_2O_3^{2-}])\} = \lg K, \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \lg [Kx^-] - (9/11) \text{pH} + (2/11) \lg [CaOH^+] = \{-1,13 + \\ + (12/11) \lg [FeOH^+][Kx^-] + (1/11) \lg [Cu^+][Kx^-] - \\ - (2/11) \lg [Kx^-] / ([CaOH^+][S_2O_3^{2-}])\} = \lg K. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Значения данных соотношений будут определять флотацию или депрессию сульфидов железа и меди.

Результаты экспериментальной проверки расчетного уравнения (3.44) в лабораторных и промышленных условиях на Зырянской обогатительной фабрике при обогащении полиметаллических руд (рис. 3.24) подтвердили его достоверность (Абрамов и Стацур, 1970). Значение $\lg K$ полной депрессии сульфидов железа, представленных преимущественно пиритом, в обоих случаях составляет $-15,2$, а значение $\lg K$, отвечающее условиям полной их флотации $-11,8$. Эти же значения $\lg K$ получены при промышленной проверке уравнения (3.44) на Алмалыкской и Балхашской обогатительных фабриках при флотации медно-молибденовых руд (Абрамов, 1983).

Результаты экспериментальных исследований в лабораторных и промышленных условиях уравнений (3.46) и (3.47) на Норильской обогатительной фабрике также подтвердили их справедливость (Абрамов, 1978, 1983). Значения $\lg K$ полной депрессии сульфидов железа, представленных преимущественно пиротином, составляют $-16,35$ и для халькопирита -17 , а значения $\lg K$, отвечающие условиям полной их флотации, $-13,25$ и $-14,8$ соответственно (Абрамов, 1978, 1983) (рис. 3.24, а).

Чем больше разница между значениями $\lg K$ полной флотации $\lg K_f$ или полной депрессии флотации $\lg K_d$ минералов, тем больше разница в их флотуемости (рис. 3.24, б). Так, разница в значениях $\lg K_f$ и $\lg K_d$ для халькопирита и пирита примерно в два раза больше, чем для халькопирита и пирротина. Поэтому и разница во флотуемости халькопирита по сравнению с пиритом (см. рис. 3.24, б, кривая 4) больше, чем по сравнению с пирротинном (см. рис. 3.24, б, кривая 5).

Максимальная разница во флотуемости халькопирита и обоих сульфидов железа и, следовательно, максимальная селективность их флотационного разделения наблюдаются при близких значениях $\lg K$, равных $-15,0 \dots -15,2$ (см. рис. 3.24, б).

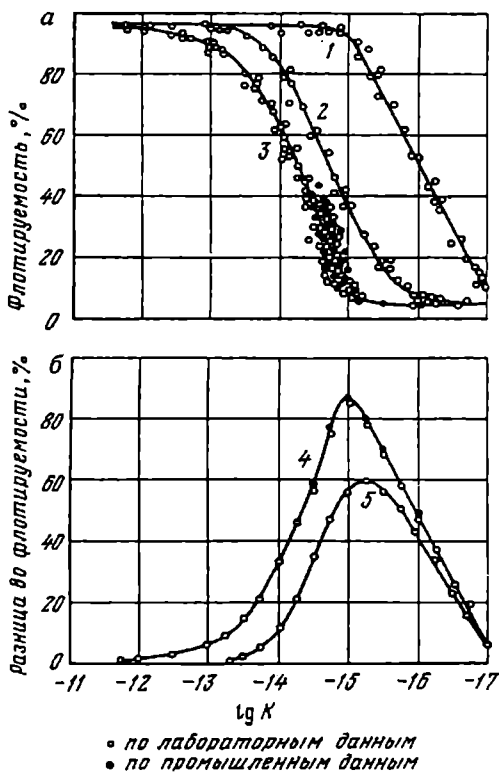


Рис. 3.24. Влияние значения соотношения концентраций ионных компонентов в пульпе в присутствии извести $\lg K$ на флотиремость (а) халькопирита (1), пирротина (2), пирита (3) и на разницу во флотиремости (б) халькопирита по сравнению с пиритом (4) и пирротином (5)

Оптимальные значения $\lg K$ при селективной флотации халькопирита в известковой среде обеспечиваются посредством регулирования расхода извести. Желательность и необходимость поддержания высоких значений рН пульпы при этом обусловлены (рис. 3.25):

- возрастанием величины отрицательной разности $\lg K$ имеющихся и необходимых для полной флотации сульфидов железа значений $\lg K$ при увеличении рН пульпы (рис. 3.25, а), что будет приводить к усилению депрессии их флотации, тогда как халькопирит сохранит свою флотиремость вплоть до самых высоких значений рН. При постоянной концентрации извести (10—2 моль/л) и бутилового ксанти-

гената (10—4 моль/л) в пульпе депрессия флотации начинается при значениях рН: 8 — для пирита; 9,8 — для пирротина и лишь 12,6 — для халькопирита (см. рис. 3.25, а);

- увеличением разницы в значениях $\lg K$ халькопирита, по сравнению с сульфидами железа при увеличении рН пульпы (рис. 3.25, б), что приводит к улучшению селективности их флотационного разделения (см. рис. 3.24);

- резким возрастанием концентрации депрессирующих ионов $\text{Ca}(\text{OH})^+$ с увеличением рН среды (рис. 3.25, в), что позволяет сократить необходимый расход извести при флотации;

- усилением депрессии флотации сульфидов железа за счет повышения интенсивности их окисления при увеличении рН пульпы. Разницу во флотируемости сульфидов меди и железа при этом можно увеличить введением операции предварительной аэрации пульпы, приводящей к глубокой депрессии сульфидов железа (см. рис. 3.8, кривые 1).

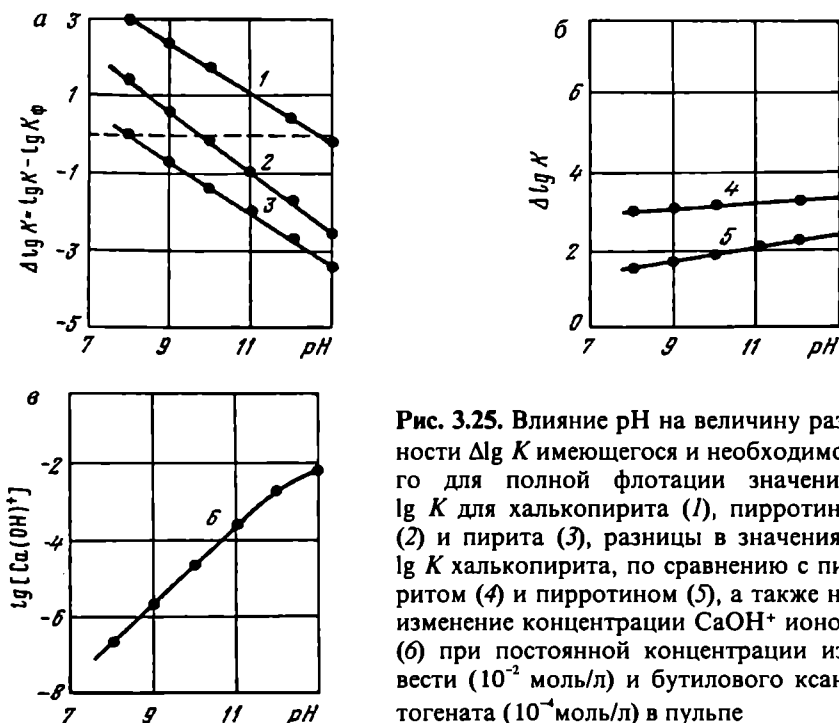


Рис. 3.25. Влияние рН на величину разности $\Delta \lg K$ имеющегося и необходимого для полной флотации значений $\lg K$ для халькопирита (1), пирротина (2) и пирита (3), разницы в значениях $\lg K$ халькопирита, по сравнению с пиритом (4) и пирротинном (5), а также на изменение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})^+$ ионов (6) при постоянной концентрации извести (10^{-2} моль/л) и бутилового ксантогената (10^{-4} моль/л) в пульпе

3.4.4. Депрессирующее действие цианида на флотацию сульфидов меди и железа

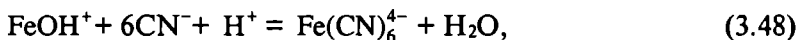
При наличии в руде сажистых образований вторичных сульфидов или окисленных минералов меди даже в сильнощелочной среде (при pH около 12), создаваемой известью, полной депрессии пирита обеспечить не удастся. Часть его, хотя бы незначительно активированного ионами меди, будет флотировать (см. рис. 3.7, кривые 4, 5 и 3.8, а, кривая 2) с сульфидами меди при любом значении pH. Повышение селективности разделения сульфидов меди и железа в этом случае, а также если часть сульфидов железа представлена арсенопиритом, недостаточно хорошо депрессирующимся в известковой среде, достигается обычно применением цианидов (Абрамов, 1983).

Для обоснования депрессирующего действия цианида на флотацию сульфидов железа предложено несколько возможных механизмов, включающих: селективное растворение ксантогенатных соединений железа с образованием металлцианистых комплексов (Janetski et al., 1977; Wang, 1989); адсорбцию цианида и металлцианистых комплексов, гидрофилизующих поверхность (Wang, 1989); десорбцию собирателя (Leja, 1981); уменьшение Eh-потенциала и концентрации кислорода в пульпе, вызывающие трудности хемосорбции и окисления собирателя (Carlson and Muir, 1976; Hall et al., 1990); взаимодействие с серой или полисульфидами на поверхности с образованием тиоацетатов, вызывающих ее гидрофилизацию (Leja, 1981; Wang et al., 1989).

Результаты фундаментальных исследований (Абрамов, 1978; Богданов и др., 1990; Годен, 1959; Satherland and Wark, 1955) позволяют считать, что основной причиной депрессирующего действия щелочных цианидов на флотацию сульфидов железа, активированного сфалерита и сульфидов меди является не сорбция цианидов, а связывание катионов минералов в прочные комплексные соединения и понижение их концентрации в жидкой фазе пульпы до такой степени, что на минеральной поверхности становится невозможным образование диксантогената или вообще закрепление собирателя. Данное положение согласуется с результатами работ (Абрамов, 1978; Богданов и др., 1990; Годен, 1959; Satherland and Wark, 1955), с данными по растворению меди при действии щелочных цианидов на медные минералы и активированный сфалерит, с корре-

ляцией между растворимостью ксантогенатов тяжелых металлов в цианидах и депрессирующим действием цианидов на минералы соответствующих металлов.

Введение в пульпу ионов CN^- должно приводить к образованию цианидных комплексов железа и меди и изменению $[\text{MeOH}^+]$ у поверхности сульфидов. Поскольку комплексные ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (Osseo-Asare et al., 1984; Wang et al., 1989) и $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ (Каковский, 1952) являются наиболее устойчивыми, то и наиболее вероятными будут реакции (3.48) и (3.50):



$$\lg K = \lg ([\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / ([\text{FeOH}^+][\text{CN}^-][\text{H}^+])) = 44,5, \quad (3.49)$$



$$E = 1,793 + 0,059 \lg [\text{CuOH}^+] - 0,059 \lg [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + 0,118 \lg [\text{CN}^-] - 0,059 \text{pH}. \quad (3.51)$$

Необходимые количественные зависимости между концентрациями определяющих селективность процесса ионных компонентов в присутствии цианидных ионов в пульпе получим, используя те же теоретические предпосылки и численные значения $[\text{Me}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-] = K_0 = \text{const}$, что и при разработке количественных зависимостей $[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$.

Расчетные уравнения соотношения концентраций $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, CN^- , Kx^- и H^+ ионов, обеспечивающего полную флотацию пирита [уравнение (3.52)], марказита [уравнение (3.53)] и пирротина [уравнение (3.54)] в присутствии ионов CN^- и Kx^- при окислении серы минерала до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, получим, используя зависимость $[\text{FeOH}^+] = f(\text{pH}, [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$ для каждого из сульфидов железа и накладывая на него условие, описываемое уравнением (3.49):

$$\lg \{ [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / [\text{CN}^-]^6 \} + 2 \lg [\text{Kx}^-] + (2/7) \text{pH} = 44,21 + 2 \lg [\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-] + (1/7) \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \lg K; \quad (3.52)$$

$$\lg \{ [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / [\text{CN}^-]^6 \} + 2 \lg [\text{Kx}^-] + (2/7) \text{pH} = 43,89 + 2 \lg [\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-] + (1/7) \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \lg K; \quad (3.53)$$

$$\lg \{ [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / [\text{CN}^-]^6 \} + 2 \lg [\text{Kx}^-] + (1/4) \text{pH} = 42,52 + 2 \lg [\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-] + (1/10) \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \lg K. \quad (3.54)$$

Таким образом, пирротин потребует для своей депрессии меньшей $[\text{CN}^-]$, чем пирит, что согласуется с результатами работ (Grano et al., 1990; Osseo-Asare et al., 1984). Цианид уменьшает скорость и степень адсорбции ксантогената на сульфидах железа, особенно на пирротине, и вызывает десорбцию ксантогената, предварительно адсорбированного на их поверхности (Prestidge et al., 1993). Однако никаких цианидных соединений на поверхности пирита (Leppinen et al., 1995) и других сульфидов железа (Bogdanov et al., 1990) не обнаружено при концентрациях (расходах) цианида, используемых на практике.

Аналогичные зависимости для условий полной флотации халькозина [уравнение (3.55)], ковеллина [уравнение (3.56)], борнита [уравнение (3.57)] и халькопирита [уравнение (3.58)] получены путем использования зависимости $[\text{CuOH}^+] = f(\text{pH}, [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$ для халькозина, ковеллина, борнита и зависимости $[\text{CuOH}^+] = f(\text{pH}, [\text{SO}_3^{2-}])$ для халькопирита и наложения на них условия, описываемого уравнением (3.51):

$$\lg\{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] / [\text{CN}^-]^2\} + (2/3) \lg [\text{Kx}^-] + (1/6) \text{pH} = 19,6 + \\ + (2/3) \lg [\text{Cu}(\text{OH})^+] [\text{Kx}^-] - (1/12) \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \lg K; \quad (3.55)$$

$$\lg\{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] / [\text{CN}^-]^2\} + (3/4) \lg [\text{Kx}^-] = 20,1 + \\ + (3/4) \lg [\text{Cu}(\text{OH})^+] [\text{Kx}^-] - (1/8) \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \lg K; \quad (3.56)$$

$$\lg\{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] / [\text{CN}^-]^2\} + (16/21) \lg [\text{Kx}^-] + (1/21) \text{pH} = 20,37 + \\ + (16/21) \lg [\text{Cu}(\text{OH})^+] [\text{Kx}^-] - (16/21) \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \lg K; \quad (3.57)$$

$$\lg\{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] / [\text{CN}^-]^2\} + (12/13) \lg [\text{Kx}^-] - (3/13) \text{pH} = 20,45 + \\ + (12/13) \lg [\text{Cu}(\text{OH})^+] [\text{Kx}^-] - (2/13) \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \lg K. \quad (3.58)$$

Значение $K_0 = [\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{Kx}^-]$ в граничных условиях полной депрессии флотации сульфидов меди и железа цианидом примерно на три порядка меньше K_0 в граничных условиях полной флотации данных минералов.

Из сопоставления результатов экспериментальной проверки расчетного уравнения необходимого соотношения концентраций ионных компонентов при флотации пирита и халькозина видно, что в присутствии цианидных ионов в пульпе, как и в ранее рас-

смотренных случаях (см. рис. 3.15 и 3.16), условиям полной флотации минералов отвечает интенсивное образование диксантогенида на его поверхности, а полной депрессии флотации — отсутствие диксантогенида в сорбционном слое, хотя плотность сорбции химически закрепившегося собирателя может быть в этих условиях еще весьма значительной (рис. 3.26).

Характер влияния концентрации цианида на изменение плотности сорбции ксантогената и диксантогенида на поверхности пирита согласуется с результатами, полученными в работе (Prestidge et al., 1993).

Полученные уравнения (3.52)—(3.58) показывают, что в общем случае необходимая для депрессии флотации различных сульфидов концентрация цианидных ионов зависит от концентрации ксантогенатных, водородных, сульфоксидных ионов и концентрации медно-цианистого комплекса.

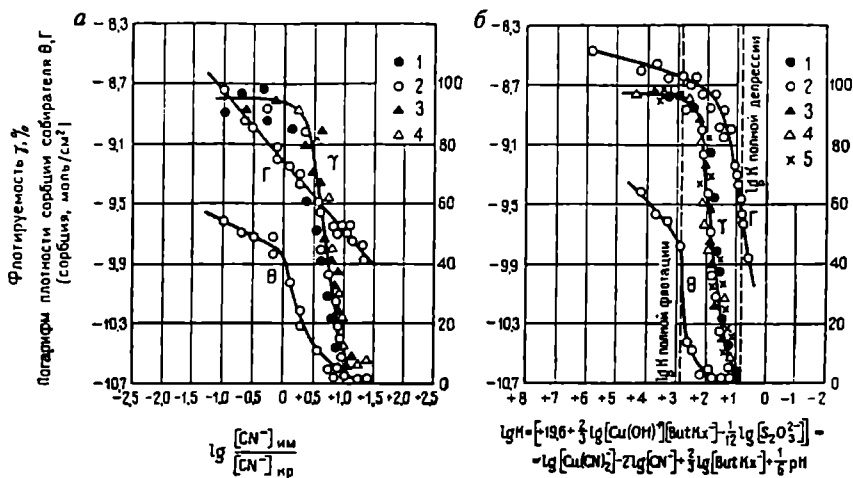


Рис. 3.26. Влияние соотношения имеющейся $[CN^-]_{св}$ и критической $[CN^-]_{кр}$ концентраций цианидных ионов (а) и значения $\lg K$ (б) на флотирруемость γ пирита Зыряновского месторождения (а) и халькозина (б) Джезказганского месторождения, плотность сорбции химически закрепившегося собирателя Г и физически сорбированного диксантогенида θ на их поверхности при различных концентрациях бутилового ксантогената в пульпе:

1 — $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 — $1,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 — $2,66 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 — $5,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в лабораторных условиях; 5 — в полупромышленных условиях

Результаты проведенного на базе полученных расчетных уравнений сравнительного анализа влияния значений pH, концентраций ксантогената и ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ на избыток или недостаток цианида (по сравнению с его критической концентрацией) в пульпе и флотируемость сульфидных минералов меди и железа в граничных условиях флотации халькопирита (рис. 3.27) позволяют отметить следующее.

Во-первых, в условиях критической (максимально возможной) концентрации цианидных ионов для халькопирита, наиболее чувствительного из всех сульфидов меди к их депрессирующему действию, увеличение pH приводит к уменьшению избытка цианида в пульпе по сравнению с его критической концентрацией для сульфидов железа (кривые 4—6 на рис. 3.27, а) и сближению флотационных свойств сульфидов меди и железа (рис. 3.27, б). Именно поэтому флотацию медно-пиритных руд с цианидом на обогатительных фабриках проводят при минимальной щелочности пульпы (при $\text{pH} < 9$), создаваемой обычно небольшими добавками соды.

Во-вторых, увеличение концентрации ксантогенатных ионов в пульпе в граничных условиях флотации халькопирита [см. уравнение (3.58)] приводит к возрастанию избыточной концентрации цианида для сульфидов железа, улучшению депрессии их флотации (см. рис. 3.27, б), повышению селективности флотационного разделения сульфидов меди и железа.

Аналогичная закономерность только в более резко выраженной форме наблюдается и при увеличении концентрации ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ в пульпе (рис. 3.27, в). Высокая концентрация растворимых солей меди в пульпе характерна в основном для медно-пиритных руд, значительная часть меди в которых представлена тонкодисперсными образованиями вторичных сульфидов меди. Именно при переработке таких руд чаще всего и применяют цианид.

Концентрация цианидных ионов, вызывающая депрессию флотации сульфидов железа, невелика. Чтобы обеспечить достаточную концентрацию цианида в жидкой фазе пульпы в условиях значительных колебаний вещественного состава и поглочительной способности руды, применяют реагентные режимы, основанные на образовании в объеме пульпы таких соединений, как цианиды цинка и железа, являющихся поставщиками цианидных ионов в соответствии с производением растворимости данных соединений. Если в пульпе уже есть соли цинка

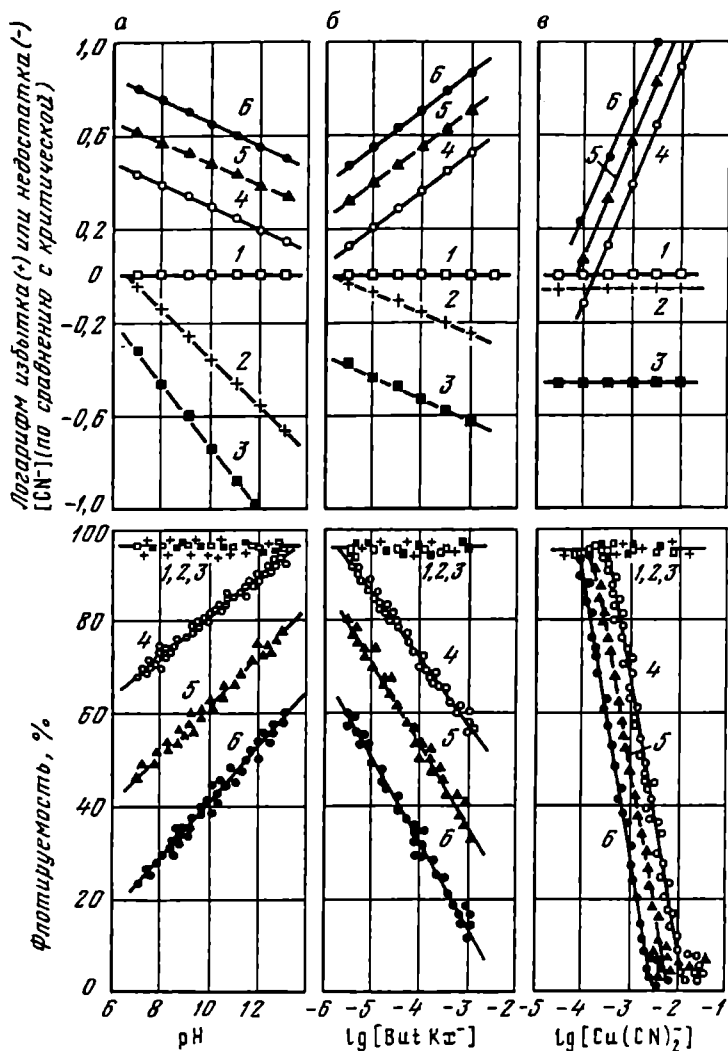


Рис. 3.27. Влияние pH (*a*), концентраций бутилового ксантогената (*б*) и ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ (*в*) на избыток (+) и недостаток (-) цианида в пульпе, по сравнению с его критической концентрацией, и флотацируемость сульфидов меди и железа в граничных условиях флотации халькопирита при постоянных условиях:

a — $[\text{But Kx}] = 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3}$ моль/л; *б* — pH 8, $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3}$ моль/л; *в* — pH 8; $[\text{But Kx}] = 10^{-4}$ моль/л; 1 — халькопирит; 2 — ковеллин; 3 — борнит; 4 — пирротин; 5 — марказит; 6 — пирит

или двухвалентного железа, то загружают только цианид, если нет — загружают смесь цианида с цинковым купоросом (на большинстве фабрик) или с серно-кислым железом (фабрика «Метахамбр»). Можно показать, что в присутствии цианида цинка $Zn(CN)_2$ в пульпе обеспечивается также предотвращение активации сульфидов железа ионами меди.

Если при добавке цианида растворенная медь будет осажаться в виде $CuCN$, то концентрацию ионов одновалентной меди в жидкой фазе пульпы можно найти на основании реакции (3.59) по уравнению (3.60).

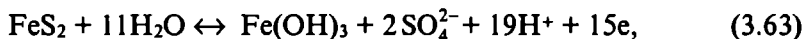


$$\lg [Cu^+] = -20,0 - \lg [CN^-]. \quad (3.60)$$

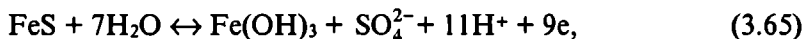
Зависимость между концентрациями одно- и двухвалентной меди у поверхности окисляющихся пирита и пирротина найдем, учитывая, что в условиях равновесия потенциалы реакций (3.61) и (3.63) — на пирите и реакций (3.61) и (3.65) — на пирротине равны:



$$E = +0,153 + 0,059 \lg [Cu^{2+}] - 0,059 \lg [Cu^+], \quad (3.62)$$



$$E = +0,408 - (19/15) 0,059 \text{ pH} + (2/15) 0,059 \lg [SO_4^{2-}], \quad (3.64)$$



$$E = +0,372 - (11/9) 0,059 \text{ pH} + (1/9) 0,059 \lg [SO_4^{2-}]. \quad (3.66)$$

Приравнивая правые части уравнений (3.62) и (3.64), (3.62) и (3.66) и принимая, как и раньше, что концентрация сульфоксидных ионов в пульпе равна 10^{-3} моль/л, получим необходимую зависимость между концентрациями ионов одно- и двухвалентной меди на поверхности пирита [уравнение (3.67)] и пирротина [уравнение (3.68)] при различных значениях pH:

$$\lg [Cu^{2+}] = 3,93 - (19/15) \text{ pH} + \lg [Cu^+], \quad (3.67)$$

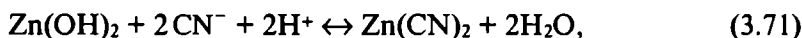
$$\lg [Cu^{2+}] = 3,38 - (11/9) \text{ pH} + \lg [Cu^+]. \quad (3.68)$$

Подставляя в уравнения (3.67) и (3.68) значения $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ из уравнений (3.14) и (3.15), а значение $\lg [\text{Cu}^+]$ из уравнения (3.60), получим расчетные уравнения критической концентрации CN^- -ионов в пульпе, превышение которой будет предотвращать активацию пирита [уравнение (3.69)] и пирротина [уравнение (3.70)]:

$$\lg [\text{CN}^-]_{\text{кр}} = -20,7 + (7/15) \text{pH}, \quad (3.69)$$

$$\lg [\text{CN}^-]_{\text{кр}} = -11,22 + (5/9) \text{pH}. \quad (3.70)$$

Имеющуюся концентрацию CN^- -ионов в пульпе в присутствии $\text{Zn}(\text{CN})_2$ можно рассчитать на основании реакции (3.71) по уравнению (3.72):



$$\lg [\text{CN}^-]_{\text{им}} = -13,3 + \text{pH}. \quad (3.72)$$

Сопоставление имеющейся и критической концентрации CN^- -ионов для пирита [уравнение (3.73)] и пирротина [уравнение (3.74)] показывает, что активация их солями меди в присутствии $\text{Zn}(\text{CN})_2$ невозможна и это существенно облегчает задачу депрессии сульфидов железа:

$$\lg ([\text{CN}^-]_{\text{им}} / [\text{CN}^-]_{\text{кр}}) = 7,4 + (8/15) \text{pH}, \quad (3.73)$$

$$\lg ([\text{CN}^-]_{\text{им}} / [\text{CN}^-]_{\text{кр}}) = -2,08 + (4/9) \text{pH}. \quad (3.74)$$

Особенно сильное депрессирующее действие на флотацию сульфидов железа оказывает сочетание небольших добавок цианида с известью. Сильными депрессорами флотации пирита являются также сульфит, фосфаты, лактонитрил, полиамины, *p*-амидофенол, фенолсульфоокислоты, эфиры целлюлозы, желатин, таннин и другие подобные вещества, способные образовывать на поверхности минерала гидрофильные соединения коллоидного характера. Депрессирующим действием обладают также реагенты типа $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , K_2CrO_4 , способные вызывать дополнительное окисление поверхности пирита. Флотация пирротина подавляется крахмалом.

Влияние некоторых реагентов-регуляторов на изменение плотности сорбции ксантогената на поверхности пирита и халькопирита при различных значениях pH показано на рис. 3.28.

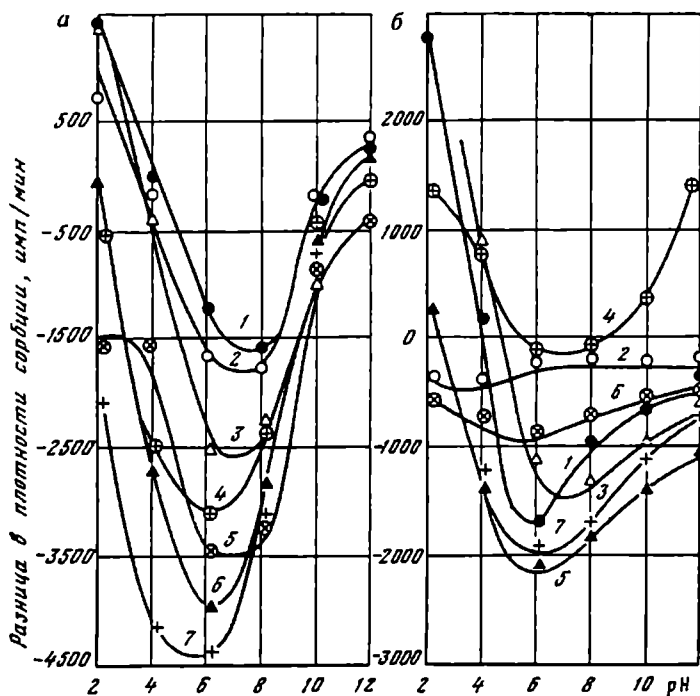


Рис. 3.28. Влияние рН на изменение плотности сорбции бутилового ксантогената на поверхности пирита (а) и халькопирита (б) под действием различных реагентов-регуляторов (1 г/л) при исходной концентрации собирателя в растворе 30 мг/л:

1 — $K_4Fe(CN)_6$; 2 — $ZnSO_4$; 3 — $Na_2S_2O_3$; 4 — Na_2SO_3 ; 5 — $CuSO_4$; 6 — $FeSO_4$; 7 — $Fe_2(SO_4)_3$

На практике для регулирования флотационных свойств сульфидов меди и железа используют в основном аэрацию пульпы, изменение значений рН загрузками воды, извести и серной кислоты, небольшие добавки цианида и иногда сернистого натрия (Абрамов, 1983).

В неравновесных условиях кинетического процесса флотации большое значение имеет последовательность загрузки реагентов, поскольку продукт взаимодействия первого реагента с минеральной поверхностью может явиться причиной кинетических осложнений взаимодействия последующих реагентов с модифицированной первым реагентом поверхностью (рис. 3.29).

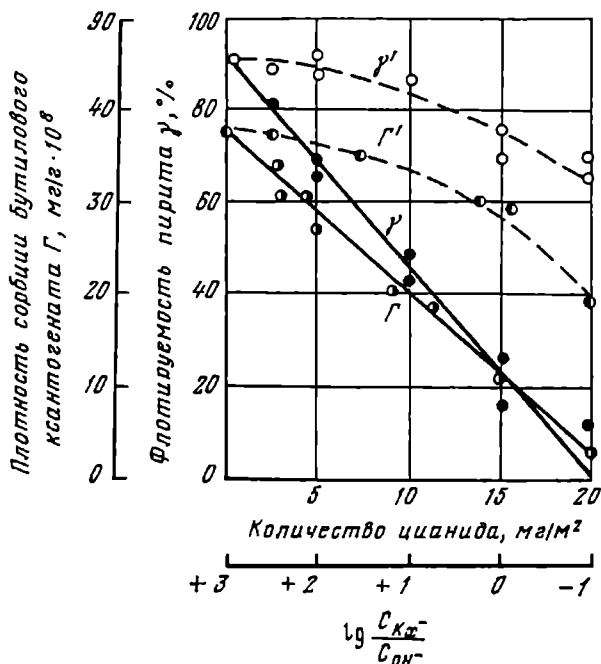


Рис. 3.29. Влияние порядка подачи цианида на флотлируемость пирита (γ , γ') и щелочи на сорбцию собирателя (Γ , Γ') на его поверхности: γ' , Γ' — первым подается собиратель; γ , Γ — первым подается цианид или щелочь (следует читать — $\Gamma \cdot 10^{-3}$ мг/г; количество цианида, мг)

Преодолеть эти осложнения можно посредством увеличения концентрации (загрузок) последующих реагентов или длительности перемешивания пульпы с реагентами, если нет возможности учесть и осуществить на практике необходимый порядок загрузки реагентов.

Применяемые при флотации сульфидных медных руд флотационные реагенты обычно не требуют специальных устройств для их предварительного контакта с пульпой. Их можно подавать или непосредственно в первую камеру флотации, слив классификатора, или в зумпф насоса. Известь обычно подают в измельчение, что обеспечивает более эффективную депрессию сульфидов железа и нейтрализацию вредного влияния солей тяжелых металлов.

3.5. ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА

Собираателями для чистого золота являются сульфгидрильные реагенты (ксантогенаты, дитиофосфаты, меркаптаны), соли жирных кислот.

Частицы свободного мелкого золота легко флотируются ксантогенатами при pH 7—9. Эффективным собирателем при их флотации является смесь диэтил- и дибутилфосфата натрия (Клебанов и др., 1974). Частицы менее 0,16 мм могут флотироваться с одним пенообразователем. Для более крупных зерен амиловый ксантогенат является более эффективным собирателем, чем этиловый ксантогенат (Lins and Adamian, 1993).

Адсорбция ксантогената на поверхности золота представляет собой сложный процесс. Для его протекания необходимо некоторое предварительное окисление поверхности. В первый момент скорость адсорбции максимальна — происходит химическое взаимодействие ксантогената и золота с образованием труднорастворимого в воде ксантогената золота (Фишман и Зеленев, 1967). Затем скорость адсорбции резко уменьшается и образующиеся соединения не отвечают составу ксантогената золота. По данным Б.А. Степанова и Ф.И. Нагирняка, причиной этого является образование диксантогенида. Образование диксантогенида наблюдается при значениях потенциалов, близких к обратимому потенциалу пары $Kx^{\cdot-}/Kx_2$ (Leppinen et al., 1991). В этих условиях в случае присутствия серебра в золоте сначала образуется ксантогенат серебра в анодном режиме, а затем — диксантогенид (Leppinen et al., 1991).

Собиратели адсорбируются на золоте прочнее, чем на халькопирите и других минералах тяжелых металлов, так как металлическое золото не образует рыхлых объемных соединений вследствие своей инертности (Митрофанов, 1967).

Самородное золото никогда не бывает химически чистым и содержит до 50 % примесей серебра, ртути, меди, висмута, свинца и некоторых других элементов, которые тем больше понижают флотируемость золота, чем легче они окисляются (Виноградова и Лопатин, 1990).

Покровные образования на золотилах — одна из причин существенных потерь золота при флотации. В хвостах флотации часто присутствуют золотины, покрытые пленками гидроксидов железа. Примеси меди и железа, образуя на поверхности зерен

окисленные соединения, также ухудшают флотационные свойства золота. Ухудшают флотуруемость золотин и покрытия из ошамованных сульфидных минералов (халькопирита, галенита, сфалерита). Частичное удаление этих образований путем оттирки в плотной пульпе ведет к возрастанию адсорбции ксантогената на поверхности золотин и улучшению их флотации.

Известь, сернистый натрий и цианиды депрессируют золото по такому же механизму, как и при флотации сульфидов. При этом по депрессирующему действию на флотацию золота сульфидные, цианидные, гидроксильные и сульфитные ионы располагаются в ряд: $S^{2-} > CN^{-} > OH^{-} > SO_3^{2-}$.

Влияние pH на адсорбцию изоамилового ксантогената на поверхности золота в присутствии сульфидных и цианидных ионов в растворе показано на рис. 3.30. Оптимальным условиям сорбции собирателя отвечает максимальная флотуруемость золота. Лучшая флотуемость наблюдается при использовании едкого натра, худшая — в известковой среде. Наиболее легко подавляется в присутствии извести флотация золота, содержащего примеси других металлов (Фишман и Зеленов, 1967).

По данным Митрофанова, золото в присутствии цианидных ионов депрессируется легче, чем медные минералы, но не должно депрессироваться при концентрациях цианида в пульпе, необходимых для депрессии флотации пирита.

Жидкое стекло и крахмал при повышенных их расходах снижают флотуемость золота. Двухзамещенный фосфат натрия, по данным В.С. Попова и А.Ф. Ярошевича, наоборот, сдвигая потенциал золота в положительную сторону, увеличивает адсорбцию ксантогената, прочность его закрепления и извлечение золота. Полиакриламид закрепляется на поверхности золота непрочно и, как показывает практика, не вызывает ухудшения его флотации (Фишман и Зеленов, 1967). Медный купорос является подавителем флотации частиц свободного золота (Митрофанов, 1967).

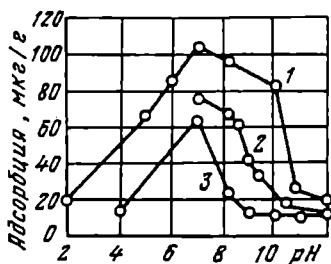


Рис. 3.30. Влияние pH на адсорбцию изоамилового ксантогената (10 мг/л) на поверхности золота в отсутствие депрессора (1), а также в присутствии сернистого натрия (2) и цианида (3) при их концентрациях в пульпе 1 мг/л (по данным А.Г. Лопатина и И.Н. Плаксина, 1959)

Флотационное поведение частиц золота в значительной мере определяет их крупность. Золото крупнее 0,1 мм флотируется неудовлетворительно, поэтому его обычно извлекают перед флотацией гравитационными способами.

Флотируемость золота в сростках существенно зависит также от того, с каким минералом оно связано, и от соотношения поверхностей вскрытых частей золотины и минерала в сростке. Если золото в сростках с несulfидными минералами занимает по величине подчиненное положение, то такие сростки переходят преимущественно в хвосты. Распределение по продуктам обогащения золота, заключенного в минералах, определяется флотационными свойствами минералов — носителей этого золота. Теллуриды золота и самородный селен хорошо флотируются ксантогенатами в комбинации с пенообразователями спиртового типа (Клебанов и др., 1974), а также с углеводородными маслами в качестве собирателя. Они удовлетворительно флотируют также в присутствии цианида и извести, когда пирит уже полностью подавлен (Митрофанов, 1967; Фишман и Зеленов, 1967).

3.6. СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ОБОГАЩЕНИЯ

3.6.1. Общая характеристика схем обогащения

Сульфидные медные руды в большинстве случаев характеризуются крайне неравномерной вкрапленностью минералов меди. Наряду с относительно крупнозернистыми включениями они содержат часть медных минералов, особенно вторичных сульфидов, очень тесно связанных с пиритом и с пустой породой. Это предопределяет необходимость использования сложных многостадийных схем обогащения.

Стадийная технология обогащения обеспечивает повышение извлечения меди в кондиционный медный концентрат еще и потому, что при измельчении медных руд имеют место селективность и последовательность раскрытия генетических разновидностей минерала от более поздних к более ранним. С повышением тонины помола руды в одну стадию зерна ранее раскрытых разновидностей минерала переизмельчаются, переходят в шламы и теряются с хвостами флотации (Семидалов и др., 1990).

Сростки сульфидов меди как с пиритом, так и с минералами породы обычно удается выделить после сравнительно грубого измельчения руды — до 50—65 % класса $-0,074$ мм. Для раскрытия сростков необходимо доизмельчать или концентрат, или промежуточный продукт, или оба названных продукта обогащения до 85—95 % класса $-0,074$ мм (рис. 3.31). Доизмельчение каждого из них в отдельном цикле обусловлено разным характером сростков в концентрате и промежуточном продукте, требующим разного режима их раскрытия в процессе доизмельчения.

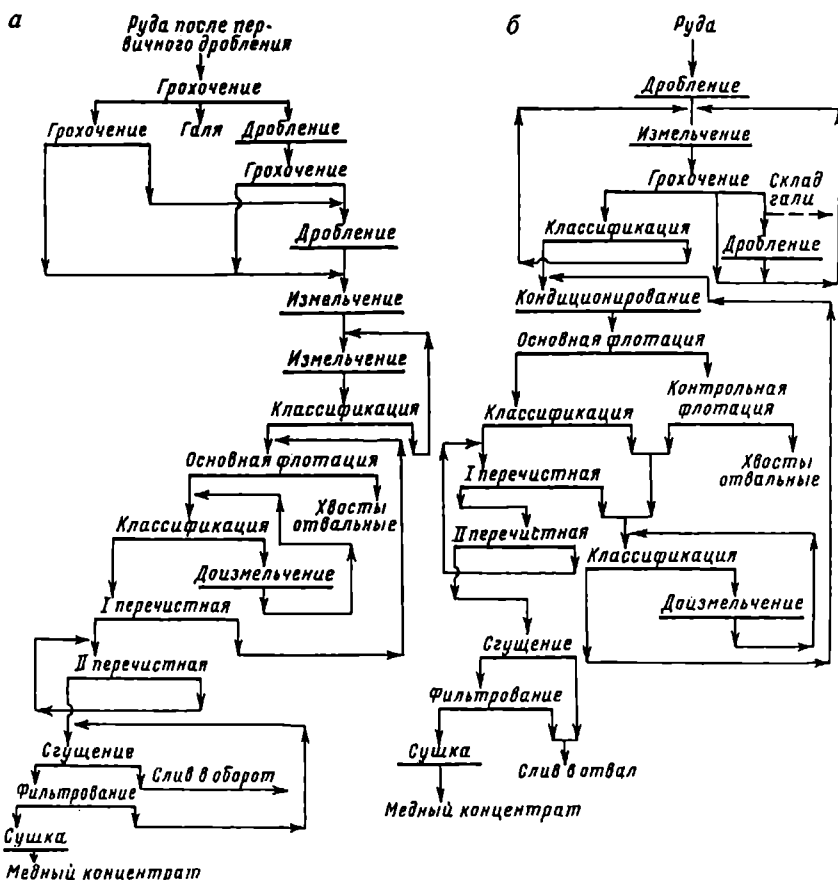


Рис. 3.31. Технологические схемы обогащения сульфидных медных руд на фабриках «Грандюк» (а) и «Эртсберг» (б)

Для удаления глинистого материала руду, например, на фабрике «Селби» дробят до -150 мм и промывают на колосниковом грохоте (Wood and Duval, 1990). Для удаления растворимых солей (сульфатов меди, железа и кальция) на комбинате «Эль Лудио» фракцию $-9,5$ мм дробленной руды промывают в скруббере и спиральных классификаторах (Smith, 1986).

Схемы циклов флотации обычно просты. Даже при переработке бедных руд и высоких требованиях к качеству медного концентрата число перечисток его (за исключением шведских фабрик) не превышает двух (Соболев и Фишман, 1960). Многие японские (например, «Яссо»), американские («Анаконда»), российские («Красноуральская») фабрики работают вообще без перечисток с получением готового концентрата в операции основной флотации. Операции контрольной флотации являются, за немногим исключением, обязательными почти на всех фабриках.

При переработке богатых медно-пиритных руд (например, на фабрике «Невес Корво» в Португалии) предусматривается обычно предварительное получение готового концентрата в виде «медной головки».

Характерной особенностью схем флотации некоторых обогатительных фабрик фирмы «Болиден» («Айтик», «Енансен») является наличие операции межциклового флотации (Sandstrom and Jonsson, 1989). Межцикловая флотация имеет ряд технологических преимуществ:

- питание обогащается тяжелыми частицами ценных минералов;
- камерный продукт возвращается в цикл измельчения, благодаря чему обеспечивается высокое качество концентрата без снижения извлечения на отдельных стадиях флотации;
- флотируется обесшламленный продукт, что, в свою очередь, снимает проблемы, связанные с неселективным выносом тонких частиц во флотационную пену;
- флотация протекает при высокой плотности пульпы, что способствует извлечению крупных частиц и золота.

Концентрат межциклового флотации на обогатительной фабрике «Айтик», перерабатывающей медную золотосодержащую руду, содержит 25,6 % меди и 6 г/т золота при извлечении их соответственно 32 и 18 %. Наилучшие результаты были по-

лучены при применении только вспенивателя. Добавки собирателя повышают содержание пирита в концентрате.

На обогатительной фабрике «Эскондида» используют технологическую схему «split-rougher». Концентрат из первых 40 % камер основной флотации направляется непосредственно на перечистку в колонны, а с остальных 60 % камер — объединяется с хвостовым продуктом колонн и после доизмельчения подвергается перечистке и контрольной флотации. Концентрат перечистки направляется в колонную флотацию, концентрат контрольной флотации — на доизмельчение. К преимуществам такой схемы относят: меньшее переизмельчение мягкого халькозина, приводящее к сокращению потерь его свободных тонких зерен в хвостах контрольной флотации; сокращение капитальных затрат на доизмельчение; высокое качество питания колонн (26 %), позволяющее увеличить их производительность вдвое; более высокое извлечение от операции; большую устойчивость процесса и качества конечного концентрата; снижение объема перекачиваемых продуктов и более эффективную циркуляцию промежуточных продуктов; снижение потерь металла на 1 % в операциях перечистки.

При обогащении сильношламистых руд возможны следующие варианты схем: с выделением шламов в отвал, если они по содержанию меди гораздо беднее исходной руды; с отдельной обработкой песков и шламов, но совместной их флотацией; с отдельной обработкой и флотацией песков и шламов.

В настоящее время при обогащении не только шламистых, но и обычных руд все более широко применяют схему с отдельной флотацией песковой и шламовой фракций и схему с перефлотацией песковой фракции хвостов флотации.

При очень тонкой вкрапленности медных сульфидов используют многостадийное измельчение руды с флотацией после каждой стадии измельчения. Хвосты флотации каждой стадии направляют на классификацию в гидроциклоны, причем слив гидроциклонов (шламы) направляют в отвал, а пески — в следующую стадию измельчения и флотации.

3.6.2. Медные руды с небольшим содержанием сульфидов железа

Вкрапленные руды, не содержащие легкофлотируемых минералов породы и больших количеств пирита, являются наиболее легким объектом обогащения. Среди них выделяются руды

пластовых месторождений (в Польше, США, Казахстане и других странах), единственной технологической задачей при флотационном обогащении которых является отделение медных минералов от породы. Для этого необходимо измельчать всю руду обычно до крупности $-0,15...-0,2$ мм, что отвечает содержанию 60—85 % класса $-0,074$ мм, а при весьма тонкой вкрапленности медных минералов — доизмельчать также промпродукты и черновые концентраты до 95—100 % класса $-0,074$ мм. При этом с целью снижения ошламования рудных минералов в циклах доизмельчения в некоторых случаях применяют рудно-галечное измельчение.

Типичным примером руд пластовых месторождений являются сульфидные медные руды Джеккаганского месторождения, приуроченные к серым кварцполевошпатовым песчаникам (Еропкин, 1999).

Рудные минералы в них прежде всего замещают цемент песчаника, образуя общую цементную структуру руды, и нередко проникают внутрь зерен породообразующих минералов, главным образом полевых шпатов, замещая их полностью или частично. В результате такого взаимодействия с вмещающей породой рудные минералы приобретают самые разнообразные очертания и формы.

Основными рудными минералами являются халькозин, борнит, в меньшей степени — халькопирит. Пирит встречается довольно редко. Размеры рудных включений имеют прямую зависимость от зернистости песчаника и колеблются в пределах от 0,005 до 0,5 мм, преобладают от 0,01 до 0,25 мм.

Руды обогащают по схеме, включающей трехстадиальное дробление, двух- или трехстадиальное измельчение до крупности 65—70 % класса $-0,074$ мм, разделение измельченной руды на крупнозернистую (пески) и мелкозернистую (шламы) фракции и последующую раздельную флотацию песков и шламов по режимам, оптимальным для каждой фракции: шламовую флотацию проводят с использованием в качестве собирателя бутилового или сочетания бутилового и изопропилового ксантогенатов, песковую флотацию — с применением сочетания бутилового ксантогената с углеводородными маслами.

Минерализация рудных минералов в виде цемента предопределяет образование большого количества труднофлотируемых сростков, даже при относительно тонком измельчении ру-

ды. В то же время необходимость тонкого измельчения руды до 70 % и при доизмельчении концентратов и промпродуктов до 90—95 % класса $-0,074$ мм приводит к образованию значительного количества тонкодисперсных шламов.

Ошламованные частицы сульфидов крупностью менее 0,01 мм имеют пониженную скорость флотации, накапливаются в промпродуктах, при циркуляции которых происходит дальнейшее ухудшение флотиремости сульфидных минералов, обусловленное прежде всего процессами их окисления и пассивации поверхности.

Отмеченные особенности приводят к тому, что при флотации руды в отвальных хвостах теряется много меди в крупных (более 0,15 мм) и тонких (менее 0,01 мм) классах.

Разработанная новая схема (рис. 3.32) отдельной флотации шламов и песков совместно с промпродуктами и реагентный режим позволяют учесть текстурно-структурные особенности руд и получать концентраты с содержанием в них меди до 40—50 % при извлечении ее до 95 %.

Реагентный режим флотации пластовых руд обычно простой: флотацию ведут в нейтральной или слабощелочной среде, создаваемой известью (до 1 кг/т), в присутствии собирателя и пенообразователя. Применение высших ксантогенатов (например, изготовленных на основе фракции спиртов C_5 — C_6) обеспечивает иногда более высокие технологические показатели по сравнению с бутиловым ксантогенатом (Данилова и др., 1975) и более полное извлечение в концентрат сопутствующих металлов, например никеля и молибдена (Raja Arjun, 1976). Так, замена смеси бутилового и изопропилового ксантогенатов гексиловым ксантогенатом, более легко окисляющегося до диксантогенида, при флотации медных джезказганских руд привела к приросту извлечения меди и повышению качества концентрата (Отрожденова и др., 1990). Длинноцепочечные алкилксантогенаты, легко окисляясь до диксантогенида (Каковский и Комков, 1977), способствуют агрегации тонких зерен сульфидов меди (Janucz et al., 1988) до оптимального размера и упрочнению контакта крупных зерен с пузырьком воздуха (Мелик-Гайказян и др., 1990).

Снизить потери меди с крупными классами в хвостах можно также каталитическим окислением части ксантогената (7—10 %) до диксантогенида (Ягодкина и др., 1991). Тонкодис-

персная эмульсия диоксидогенида получается электрохимическим окислением раствора ксантогената (Вигдергауз и др., 1988; Файдель и др., 1988).

Значительное улучшение флотации было достигнуто применением атомизированного кондиционирования смеси ксантогената и диоксидогенида (Nott and Manlapig, 1994). При флотации халькопиритной руды месторождения Кобар такое кондиционирование 14 % диоксидогенида в растворе ксантогената повысило извлечение меди с 92 до 97 %.

Повышение технологических показателей за счет флокуляции тонких частиц сульфидов меди может быть достигнуто также интенсивным перемешиванием пульпы в присутствии собирателя и аполярного реагента (например, керосина) в процессе кондиционирования перед флотацией (Шубов и др., 1990).

Присутствие в пульпе анионного флокулянта также интенсифицирует окислительные процессы, адсорбцию собирателя

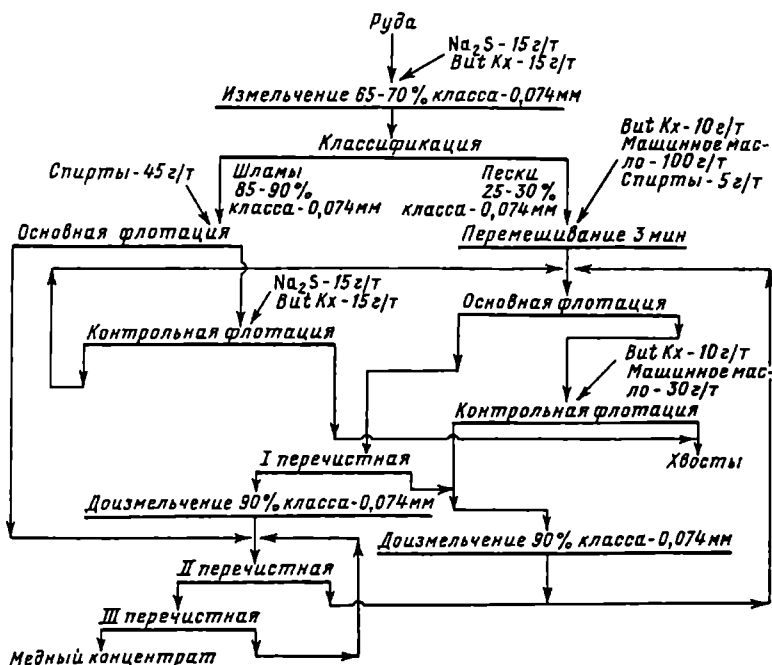


Рис. 3.32. Технологическая схема обогащения сульфидных медных руд Джезказганского месторождения

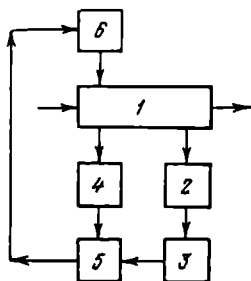


Рис. 3.33. Принципиальная схема системы автоматического регулирования расхода ксантогената при флотации

на сульфидах меди и их флотуемость. Катионные флокулянты действуют противоположным образом. Действие неионогенных флокулянтов проявляется слабо (Janusz et al., 1987).

Экономически целесообразно использовать пониженные дозировки собирателя за счет повышения расхода пенообразователя, изменением расхода которого можно регулировать также флотуемость крупных частиц сульфидов (Klimpel, 1988). Наиболее эффективным пенообразователем для тонких классов халькопирита является МИБК, а для крупных фракций — высокомолекулярный полигликоль (Subrahmanyam and Forssberg, 1988). При использовании углеводов для флотации крупнозернистых сростков наиболее эффективен реагент ОПСБ (смесь монобутиловых эфиров полипропиленгликолей (Митрофанов и др., 1974).

Оптимизация расхода ксантогената при флотации может быть достигнута за счет применения системы автоматизации, принципиальная схема которой показана на рис. 3.33.

При работе системы сигнал датчика рН пульпы 2 направляется в функциональный блок 3, где вырабатывается необходимое для данного рН значение концентрации ксантогената. Полученное значение сопоставляется в регуляторе 5 с текущим значением $[Kx^-]$, измеряемым датчиком 4. В зависимости от знака рассогласования дозатор ксантогената 6 уменьшает или увеличивает расход собирателя в процессе флотации 1. Заданием функциональному блоку 3 системы является уравнение (3.35) для халькопирита, требующего для своей флотации наибольшей, по сравнению с другими сульфидами меди, концентрации ионов Kx^- в пульпе (см. рис. 3.19, а).

Если в руде содержатся окисленные минералы меди, то в слив гидроциклона или классификатора добавляют сернистый натрий в количестве, обычно не превышающем 0,3 кг/т, поскольку избыточная концентрация сульфидных ионов в пульпе приводит не только к частичной депрессии сульфидных медных минералов, но и одновременно к частичной активации флотации пирита и других сульфидов железа.

3.6.3. Медные руды со средним содержанием сульфидов железа

Основным затруднением при флотации сульфидных медных руд со средним содержанием пирита является отделение сульфидов меди от пирита без существенных потерь меди.

Обогащение таких руд осуществляют по схеме коллективной флотации с последующим разделением коллективного концентрата на медный и пиритный (например, на фабриках «Айтик», «Яссо») или по схеме селективной флотации с последовательным выделением медного и пиритного концентратов (например, на фабриках «Авока», «Маунт Лейл»). Более экономичной является схема коллективно-селективной флотации. Переход Кировоградской фабрики в свое время со схемы прямой селективной на схему коллективно-селективной флотации позволил за счет загрубления помола всей руды на 20 % (с 80—85 до 60—65 % класса $-0,074$ мм) снизить удельный расход электроэнергии на 16—18 % и повысить производительность фабрики на 18 %, а за счет более полного раскрытия сростков сульфидов меди и железа при доизмельчении коллективного концентрата перед его разделением до 92—96 % класса $-0,074$ мм — увеличить извлечение меди и, кроме того, получать кондиционные пиритные концентраты.

При коллективной флотации рН не превышает 7,5, что обеспечивает эффективную флотацию сульфидов железа в концентрат. Для оптимизации расхода собирателя при этом может быть использована рассмотренная выше система автоматизации (см. рис. 3.33). Это позволит не только существенно снизить общий расход собирателя на фабрике, но и улучшить технологические показатели обогащения за счет резкого уменьшения коэффициента вариации $[Kx]$ в пульпе, повышения однородности коллективных концентратов по плотности сорбции собирателя на минеральной поверхности, улучшения вследствие этого условий подготовки концентрата к разделению и стабилизации процесса самого разделения.

Селективную флотацию руд и разделение коллективного медно-пиритного концентрата осуществляют обычно в известковой среде при рН более 10, чтобы обеспечить депрессию сульфидов железа при наибольшей селективности флотационного процесса. Расход извести при этом зависит от содержания

пирита, степени окисления руды и находится в пределах 1—5 кг/т, чтобы поддерживать в операциях селективной флотации концентрацию СаО в пульпе в пределах 700—950 мг/л (Нестерова и др., 1987).

Для автоматизированного управления технологическим процессом на многих фабриках установлены системы различной структуры, характерной особенностью которых является отсутствие адекватных моделей процесса флотации. В частности, получил развитие электрохимический контроль окислительно-восстановительного потенциала пульпы при измельчении и флотации с использованием минеральных, золотых или платиновых электродов (Wills, 1989).

Например, применение минеральных электродов в системах управления рекомендуется фирмой «Оутокумпу» (Финляндия). Разработанная система ОК-РСФ включает измерение потенциалов электродов в пульпе, рентгеновский анализатор содержания металлов в продуктах и измерение концентрации собирателя в пульпе. Использование ее для управления депрессией пирита при флотации сульфидов позволило значительно сократить расход извести, снизить pH флотации и повысить технологические показатели (Suttill Kelths, 1990).

Принцип регулирования окислительно-восстановительного потенциала пульпы газами заключается в подаче в нее смеси газов, выбор которых определяется необходимым потенциалом пульпы, контролируемым минеральным или металлическим электродом (Hintikka and Leppinen, 1995).

Селективность отделения халькопирита как от породы, так и пирита улучшается в окислительной среде, обеспечивая повышение извлечения меди в ее грубый концентрат. Влияние типа окислителя изучалось детально (Berglund and Forssberg, 1987, 1988, 1989). Установлено, что использование обогащенного кислородом воздуха является приемлемым методом изменения окислительных условий и улучшения флотации в контролируемых условиях (Berglund and Forssberg, 1989). Наиболее эффективное разделение сульфидов меди и железа достигалось при комбинации предварительного кондиционирования с 5 % кислорода и флотации обычным воздухом материала, измельченного стальной средой. Более окислительная среда, создаваемая аэрацией воздухом в процессе кондиционирования, является вредной для Cu/Fe селективности (Yuan et al., 1996).

Максимальная селективность достигается обычно при значении потенциала халькопиритного электрода, равного примерно 0 В (Hintikka and Leppinen, 1995).

Полученные результаты показывают также, что помимо измеряемого потенциала пульпы другие факторы могут повлиять на результаты флотации (Palsson and Yuan, 1994). К ним относят физические характеристики (форму, характер сростков) измельченного материала (Forssberg et al., 1986), метод измельчения (Subrahmanyam and Forssberg, 1995), побочные реакции реагентов (Palsson, 1989), степень окисления в процессе хранения руды, продолжительность кондиционирования и, наконец, химические превращения в процессе измельчения.

Поскольку все эти изменения отражаются на ионном составе пульпы, то автоматическое регулирование процесса по ионному составу пульпы является наиболее достоверным (Абрамов, 1978, 1983, 1986).

Принципиальные схемы систем автоматического контроля и регулирования флотации в известковой среде приведены на рис. 3.34.

Первая из них (рис. 3.34, а) может быть использована при селективной флотации 1 руд. При ее работе регулирование расхода извести дозатором 7 выполняется на основании сопоставления в регуляторе 5 текущих значений pH, получаемых с датчика 2, и необходимых значений pH, задаваемых задатчиком 8, тогда как расход ксантогената изменяется дозатором 6 по сигналу регулятора 5, в котором сопоставляются значения имеющейся в пульпе $[Kx^-]$, измеряемой датчиком 4, и необходимой $[Kx^-]$, рассчитываемой функциональным блоком 3 по зависимости $[Kx^-] = f(C_{ан}^{Ca}, pH)$ на основании измеренных датчиками 9 и 2 общей концентрации ионов кальция ($C_{ан}^{Ca}$) и водорода (pH). В качестве задания функциональному блоку 3 используется уравнение (3.47) для халькопирита при значении $\lg K$, равном 15,0—15,2, обеспечивающем максимальную селективность разделения халькопирита (и других сульфидов меди) и пирита (см. рис. 3.24).

Вторая схема (рис. 3.34, б) может быть использована при разделении коллективных медно-пиритных концентратов. Изменение расхода извести дозатором 7 в этом случае осуществляется по сигналу регулятора 5 на основании сопоставления текущих значений $C_{ан}^{Ca}$ в пульпе, измеряемых датчиком 9, и необходимых значений $C_{ан}^{Ca}$, рассчитанных функциональным бло-

ком 10 по зависимости $\lg C_{\text{ан}}^{\text{Ca}} = f([\text{Kx}^-], \text{pH})$ для халькопирита [по уравнению (3.47) при значении $\lg K$, равном $-15,0 \dots -15,2$], на основании измеренных датчиками 4 и 2 концентраций ксантогенатных и водородных ионов в пульпе.

При недостаточной эффективности депрессии флотации сульфидов железа в известковой среде селективную флотацию руд или разделение коллективного концентрата осуществляют в слабощелочной (содовой или известковой) среде с добавками цианида (до 200 г/т). Значение pH при флотации обычно не превышает 9, поскольку дальнейшее его увеличение приводит к уменьшению избытка цианида в пульпе по сравнению с его критической концентрацией для сульфидов железа [см. уравнения (3.52) — (3.54)] и сближению флотационных свойств сульфидов меди и железа (см. рис. 3.27, а).

Возможные принципиальные схемы системы автоматического контроля и регулирования селективной флотации руд и коллективных медно-пиритных концентратов с применением цианидов приведены на рис. 3.35.

По первой из них (рис. 3.35, а) при селективной флотации руды расход соды или извести изменяется дозатором 7 по сигналу регулятора 5, в котором сопоставляются текущие значения pH, измеряемые датчиком 2, и необходимые значения pH, задаваемые задатчиком 8. Расход ксантогената регулируется дозатором 6 на основании сопоставления в регуляторе 5 значений имеющейся в пульпе $[\text{Kx}^-]$, измеренной датчиком 4, и необходимой $[\text{Kx}^-]$, рассчитываемой функциональным блоком 3 по зависимости $[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ для халькопирита [уравнение (3.35)] с использованием значений pH, измеренных датчиком 2. Расход цианида изменяется дозатором 11 по сигналу регулятора 5, который сопоставляет текущие значения $\lg ([\text{Cu}(\text{CN})_2^-] / [\text{CN}^-]^2)$, измеряемые датчиком 9, с необходимыми значениями данного параметра, рассчитанными функциональным блоком 10 по зависимости $\lg ([\text{Cu}(\text{CN})_2^-] / [\text{CN}^-]^2) = f(\text{pH}, [\text{Kx}^-])$ для критических условий флотации халькопирита [см. уравнение (3.58)].

Вторая схема (рис. 3.35, б) может быть использована при разделении коллективных медно-пиритных концентратов. Расход цианида при этом регулируется, как и в предыдущем случае (см. рис. 3.35, а). Применение ее наиболее эффективно, когда низкая селективность процесса и низкое качество получаемых медных концентратов обусловлены высокой степенью активации сульфидов железа. Если при этом процесс основной селективной

флотации и перечисток медного концентрата осложняется избыточной концентрацией собирателя и пенообразователя в этих операциях, то более целесообразной является схема системы автоматического контроля и регулирования, показанная на рис. 3.35, в, предусматривающая предварительное удаление их избытка активированным углем или другими поглотителями. Управление расходом поглотителя избыточной концентрации

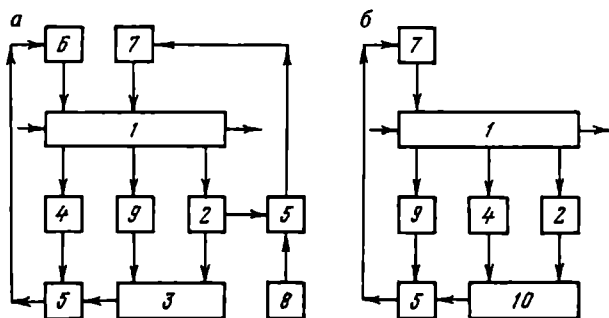


Рис. 3.34. Принципиальные схемы систем автоматического контроля и регулирования флотации в известковой среде

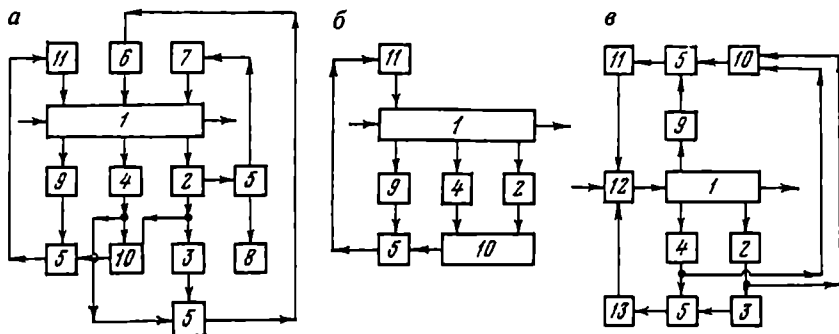


Рис. 3.35. Возможные принципиальные схемы систем автоматического контроля и регулирования селективной флотации руд и коллективных концентратов с применением цианидов:

1 — флотация; 2 — датчик pH; 3 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx] = f(pH)$; 4 — датчик концентрации Kx^- ионов; 5 — регулятор; 6 — дозатор ксантогената; 7 — дозатор извести или соды; 8 — задатчик pH; 9 — датчик значения $\lg ([Cu(CN)_2^-][CN^-]^2)$; 10 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $\lg ([Cu(CN)_2^-][CN^-]^2) = f(pH, [Kx])$; 11 — дозатор цианида; 12 — чан для перемешивания; 13 — дозатор активированного угля

Kx^- ионов (и пенообразователя) через дозатор 13 выполняется регулятором 5, в котором сравниваются значения имеющейся $[Kx^-]$ (сигнал датчика 4) и необходимой $[Kx^-]$ (выходной сигнал функционального блока 3). Заданием функциональному блоку 3, вырабатывающему зависимость $[Kx^-] = f(pH)$, является расчетное уравнение (3.35) минимально необходимой $[Kx^-]$, обеспечивающей полную флотацию халькопирита. В качестве задания системе регулирования расхода цианида используется, как и в предыдущем случае (см. рис. 3.35, б), зависимость $\lg ([Cu(CN)_2]/[CN^-]^2) = f(pH, [Kx^-])$ для критических условий флотации халькопирита [см. уравнение (3.58)].

Применение такой системы автоматического контроля и регулирования позволит существенно повысить эффективность основных и перечистных операций селективной флотации и качество концентратов без снижения извлечения в них металла. Дальнейшему повышению качества получаемых концентратов в некоторых случаях способствует орошение пены водой во флотационных камерах (Соболев и Фишман, 1960).

На некоторых фабриках сильное влияние на потери меди в хвостах флотации оказывает содержание оксида кальция в руде. Классификация руды по содержанию оксида кальция на различные типы (например, на фабрике «Маунт Иза») облегчает подстройку систем автоматизации при переходе фабрики с обогащения одного типа руды на другой (Finlow-Bates et al., 1977).

Иногда разделению коллективного медно-пиритного концентрата предшествует предварительная перефлотация его при pH 8,5—9,2 с целью удаления свободных зерен сульфидов меди (как, например, на фабрике «Яссо») или сульфидов железа из концентрата перед его доизмельчением и разделением.

Предварительную флотацию легкофлотируемых минералов породы с одним пенообразователем при обогащении медно-пиритных руд применяют очень редко, поскольку она сопровождается значительными потерями сульфидов меди. Чаше флотацию таких минералов пытаются предотвратить посредством применения специальных режимов и реагентов.

В качестве реагентов-депрессоров легкофлотируемых минералов используют декстрин и крахмал. Так, на фабрике «Мафулира», перерабатывающей медные графитсодержащие

руды пластового типа, использование декстрина (0,02 кг/т) позволяет получать из руды с содержанием около 3 % меди концентраты, содержащие более 50 % меди при извлечении ее свыше 90 % (Соболев и Фишман, 1960).

Примером специального режима является схема с раздельной обработкой песков и шламов, которая применялась в свое время на Красноуральской фабрике для флотационного обогащения сплошных сульфидных руд. Пустая порода в рудах (20—25 %) была представлена в основном хлоритовыми и серицитовыми сланцами, существенно затруднявшими получение качественных медных и пиритных концентратов, работу сгустителей, фильтров и регулировку хода процесса из-за образования обильной и устойчивой пены.

Разделение руды на пески и шламы после предварительного измельчения ее до 37—40 % класса $-0,074$ мм позволило создать благоприятные условия флотации как песковой, так и шламовой части руды и устранить наблюдавшиеся ранее трудности.

Шламовая часть, содержащая основную массу серицитовых и хлоритовых сланцев, растворимые соли тяжелых металлов, подвергалась практически коллективной флотации сульфидов меди и железа при естественном значении pH пульпы (6,8—7,2). Получаемый концентрат объединялся с концентратом первой контрольной флотации песковой части руды и подвергался разделению после обработки известью с цианидом.

Песковая часть поступала на селективную медную флотацию с известью (600—800 мг/л свободного CaO) и небольшим количеством цианида после доизмельчения до 79—84 % класса $-0,074$ мм. В результате флотации получали кондиционные медный и пиритный концентраты. Нераскрытые сростки сульфидов меди и железа концентрировались в концентрате второй контрольной флотации песковой части и хвостах перечистки концентрата шламовой части. Их объединяли и после доизмельчения в отдельном цикле направляли в основную флотацию пескового цикла.

Переход на такую схему обеспечил получение кондиционных концентратов при увеличении извлечения меди на 1,02 %, позволил сократить фронт сгущения и фильтрации при увеличении производительности фабрики по исходной руде на 19 % (Соболев и Фишман, 1960).

3.6.4. Массивные медно-пиритные и медно-пиритно-пирротиновые руды

Медно-пиритные и медно-пиритно-пирротиновые руды, особенно зон вторичного обогащения, являются трудным объектом селективной флотации из-за тонкого прораствания вторичных сульфидов меди с пиритом, активации пирита медью, большого содержания растворимых солей и легкой окисляемости этих руд.

Сульфиды меди в таких рудах могут быть представлены тонкими пленками на зернах пирита или цементом между его обложками. Раскрыть сростки сульфидов меди и железа в таких случаях без их переизмельчения не всегда удастся. Потери меди за счет переизмельченных, особенно вторичных и окисленных минералов меди сопровождаются одновременно наличием сростков сульфидов меди с пиритом и нерудными минералами, затрудняющих получение качественных концентратов. Повысить качество медного концентрата в таких случаях с помощью дополнительных перечистных операций без довольно резкого снижения извлечения меди в концентрат не удастся. Необходим переход на более сложную и совершенную схему. Так, например, включение операции доизмельчения концентрата основной флотации перед его перечисткой позволило на одной из фабрик повысить содержание меди в концентрате с 18,6 до 31,4 % (Абрамов, 1983).

При совершенствовании схем необходимо учитывать также, что флотируемость вторичных медных минералов, особенно ковеллина, понижается при длительной циркуляции их в процессе. Поэтому стадияльная флотация этих руд с выводом шламистой части и растворимых солей в каждой стадии измельчения является наиболее целесообразной схемой переработки их.

Трудности селективной флотации сплошных медно-пиритных руд обусловлены также активацией значительного количества сульфидов железа соединениями меди и сближением их флотационных свойств с флотационными свойствами сульфидных медных минералов.

Степень активации сульфидов железа зависит от наличия в руде водорастворимых минералов меди (типа халькантита), количества окисленных минералов и вторичных сульфидов меди (особенно сажистых их образований), являющихся источни-

ком растворенной меди в пульпе. При значительном их количестве в руде или переизмельчении и ошламовании активация сульфидов железа может быть настолько сильной, что даже дополнительная подача цианида не всегда обеспечивает удовлетворительную депрессию их флотации. Для этого необходима весьма тщательная регулировка расхода цианида с использованием систем автоматизации (см. рис. 3.35), поскольку избыточная его концентрация вызовет депрессию флотации и сульфидов меди, а недостаточная — не обеспечит депрессии флотации сульфидов железа.

Степень активации сульфидов железа и трудности обогащения медно-пиритных руд возрастают, если в процессе подготовки руды к флотации она находилась в условиях (например, при хранении), вызывающих образование серной кислоты при окислении сульфидов и дополнительное растворение или выщелачивание окисленных соединений меди с поверхности сульфидных медных минералов. Кроме того, в этом случае даже в первичных рудах содержится довольно много растворимых солей железа, оказывающих депрессирующее действие не только на пирит, но и на сульфиды меди.

Разделение сульфидов меди и железа при флотационном обогащении сплошных медно-пиритных руд ведется обычно в сильнощелочной среде (рН 10—12), создаваемой посредством загрузки извести (до 15—20 кг/т). В слабощелочной среде (рН около 9) с применением как извести, так и соды с цианидом могут обогащаться только неизменные первичные медно-пиритные руды. Аэрация пульпы перед флотацией используется для окисления сульфоксидных соединений, солей двухвалентного железа и дополнительной депрессии пирротина и пирита.

Так, на фабрике «Бор» медная флотация осуществляется в известковой среде (рН 11,7—12,2) с добавками цианида. Флотируется широкий круг сульфидов меди: халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин, энаргит. Для доизвлечения небольшого количества окисленной меди используют сернистый натрий (40 г/т), который загружают, как и известь, в мельницу. Наличие пирротина и пирита в рудах требует предварительного перемешивания пульпы с аэрацией в течение 33 мин, осуществляемого в трех последовательно соединенных чанах. Цианид загружают перед первым контактным чаном. При этом цианид без аэрации оказывает такое же действие, как и одна аэрация в течение определенного времени без добавки цианида.

При наличии пирротина в руде возможна коллективная флотация с получением медно-пиритного концентрата и оставлением пирротина в хвостах флотации. На фабрике «Алдермак», перерабатывающей руды с содержанием 5,5 % халькопирита, 40 % пирита, 28,1 % пирротина и 26 % нерастворимого остатка, схема прямой селективной флотации с предварительной аэрацией для депрессии пирита и пирротина заменена на схему коллективной флотации сульфидов меди и железа в содовой среде (рН 9,6) с последующим разделением коллективного концентрата после контакта (20 мин) его с известью (1,5 кг/т) и цианидом (100 г/т). Это позволило существенно сократить расход реагентов. Значительное улучшение в удалении пирротина (и медной флотации) было получено при добавке смеси щавелевой кислоты с хлоридом аммония (в соотношении 1 : 1) — 600—800 г/т, рН > 12, энергопоглощении — 60—80 Вт/л пульпы (Bulatovic and Wyslouzil, 1996).

Трудности осуществления селективной флотации сплошных медно-пиритных руд обусловлены, во-первых, тем, что при высоких значениях рН, необходимых для депрессии пирита, начинают депрессироваться и сульфиды меди. Поэтому нужны тщательный контроль и регулировка с применением систем автоматизации (см. рис. 3.34 и 3.35) оптимального соотношения концентраций реагентов в пульпе, обеспечивающего максимальную селективность процесса. Во-вторых, сочетанием извести и небольших количеств цианида, оказывающим наиболее эффективное депрессирующее действие на пирит, можно пользоваться не всегда. Например, им нельзя пользоваться при наличии в руде свободного золота, во избежание его депрессии и растворения в присутствии цианида, а также в ряде случаев из-за опасности загрязнения окружающей среды.

В последнее время усилился интерес к использованию в таких случаях хелатных собирателей, селективных по отношению к сульфидам меди. К ним относятся, например, этоксикарбонилизобутилтионокарбамат (Nagaray and Brinen, 1996), N-этило-изопропилтионокарбамат и диалкилтионокарбамат (Marabini et al., 1991). Результаты анализа с применением масс-спектрологии вторичных ионов (SYMS-анализ) пирита, обработанного этоксикарбонилизобутилтионокарбаматом, показали отсутствие сорбции собирателя на его поверхности (Nagaray and Brinen, 1996).

Как следует из результатов флотационных исследований, этоксикарбонилтионокарбаматы очень эффективны для флотации меди в широкой области значений pH (от 3 до 10). При естественном значении pH алкокси- или феноксикарбонилтионокарбаматы обладают сильным собирательным действием и обеспечивают высокие показатели по извлечению меди (90—91 %) и селективности разделения сульфидов меди и железа. Собирательные свойства этоксикарбонилтиомочевины для медных минералов и пирита сходны с собирательным действием этоксикарбонилтиокарбаматов. Установлено, что эти собиратели, а особенно тиомочевина, увеличивают извлечение золота, серебра и металлов платиновой группы. Монотиофосфаты также эффективно флотируют медные минералы и драгоценные металлы в кислой среде при pH 3—7, а монотиофосфинаты хорошо флотируют медные минералы при pH 6—10 (Nagaray et al., 1988).

Для обогащения тонковкрапленных медно-пиритных руд разработана технология с использованием при селекции коллективных медно-пиритных концентратов агломерационной флокуляции (Ковачев и Ботева, 1977). Для этого коллективный концентрат доизмельчают до 43 мкм, после чего пирит депрессируют крахмалом (160 г/т), а сульфиды меди подвергают в течение 60 мин при температуре 20 °C агломерационной флокуляции при содержании твердого в пульпе 40 % с подачей в чан (с периферической скоростью вращения вала 10 м/с) смеси нейтрального (например, трансформаторного) масла и дитиокарбамата (200—220 г/т) при соотношении их в смеси 10 : 1. Наибольшая эффективность депрессии флотации пирита достигается при предварительной обработке горячего раствора крахмала серной кислотой или сернистым газом. Совместное применение органического депрессора и аполярного реагента для агломерационной флокуляции сульфидов меди позволило повысить извлечение меди из труднообогатимой руды с 62,53 до 79,17 %, а извлечение серебра — с 31 до 43,87 % (Ковачев и Ботева, 1977).

Сферическую или масляную агломерацию целесообразно использовать для переработки весьма тонкозернистых материалов, которые не удастся эффективно обогащать другими методами (House and Veal, 1989). Интенсивную агрегацию ультратонких частиц сульфидов меди можно обеспечить иногда в присутствии собирателя, модифицированного алкенилян-

тарной кислотой, извести (рН 11,8) и высокоинтенсивного кондиционирования (90 Вт/л) (Bulatovic and Wyslouzil, 1993).

Селективная депрессия тетраэдрита в циклах основной и контрольной флотации халькопирита с целью получения медного концентрата с малым содержанием сурьмы и мышьяка достигается дробной подачей амилового дитиофосфата и перекиси водорода (Burne et al., 1995).

Хвосты медной флотации являются готовым пиритным концентратом, если содержание породы в исходной руде не превышает 10—15 %. При более высоком содержании породы кондиционные пиритные концентраты можно получить или путем последовательной селективной флотации сульфидов меди и железа, или по схеме более экономичной коллективно-селективной флотации, включающей операцию коллективной медно-пиритной флотации в нейтральной или слабощелочной среде с последующим разделением коллективного концентрата в сильнощелочной известковой среде на медный и пиритный концентраты.

Трудности получения пиритных концентратов из хвостов медной флотации обусловлены необходимостью понижения рН всей рудной пульпы для активации задепрессированного известью пирита. Для этого могут быть применены серная кислота, уголекислота отходящих дымовых газов металлургических заводов, кремнефтористый натрий, серно-кислое железо или другие реагенты, снижающие рН пульпы до 9. Активация пирита может быть осуществлена также путем добавки солей тяжелых металлов и октандиола с перемешиванием в течение 10—15 мин перед подачей собирателя (Шубов и др., 1990).

Лучшие результаты обычно достигаются, когда активации пирита предшествует предварительное сгущение пульпы с последующим разбавлением ее свежей водой или кислыми рудничными водами. На фабрике «Бор» хвосты медной флотации обезвоживают, разбавляют свежей водой до $T : Ж = 1 : 2,5$, подкисляют серной кислотой до рН 8,5—9,0 и направляют на пиритную флотацию, а слив — в оборот. На фабрике «Маунт Лейл» в цикл пиритной флотации добавляют кислые рудничные воды. Для повышения качества пиритных концентратов иногда практикуют обесшламливание их в гидроциклонах.

Повышение извлечения пирита в его концентрат и уменьшение расхода собирателя при флотации сульфидных руд с высоким содержанием глинистого материала в них может быть достигнуто кондиционированием пульпы со смесью изобутилксантогената и экстракта биополипида в соотношении от 1 : 1 до 1 : 4 (Шубов и др., 1990).

3.6.5. Медно-магнетитовые руды

Медно-магнетитовые руды обогащают по двум технологическим схемам.

Руды с небольшим содержанием магнетита (30—40 % железа) и высоким содержанием меди (0,6—0,7 %) подвергают флотации с получением медного концентрата, а хвосты флотации направляют на магнитную сепарацию для получения железных концентратов («Тексада», «Палабора», «Филекс», «Тоledo» и другие фабрики).

Руды с высоким содержанием железа (40—45 %) и низким содержанием меди (0,2—0,3 %) сначала подвергают магнитной сепарации, выделяя железный концентрат, а затем хвосты сепарации флотируют с получением после перемешивания медного концентрата («Корнуэлл», «Тасу», «Весфроб» и другие фабрики).

На обогатительной фабрике «Палабора» руды (содержащие 0,54 % меди и 27 % железа) с высоким и низким содержанием титана перерабатывают отдельно. После дробления и измельчения до крупности 53 % класса $-0,074$ мм они поступают на медную флотацию, которую проводят с использованием амилового ксантогената калия (20 г/т) в качестве собирателя и смеси соснового масла, реагента «Аэро-65» и метилизобутилкарбинола (10 г/т) в качестве пенообразователя. Хвосты флотации поступают на магнитную сепарацию с получением магнетитового концентрата, содержащего 66—67 % железа. Немagnetитную фракцию доизмельчают до 70 % класса $-0,044$ мм и направляют на контрольную медную флотацию, пенный продукт которой возвращается в первичную медную флотацию. Извлечение меди в медный концентрат составляет 84,39 % при содержании в нем меди 31,62 %.

На обогатительной фабрике «Тасу» перерабатывают руды с содержанием около 0,75 % меди и до 44,5 % железа по схеме

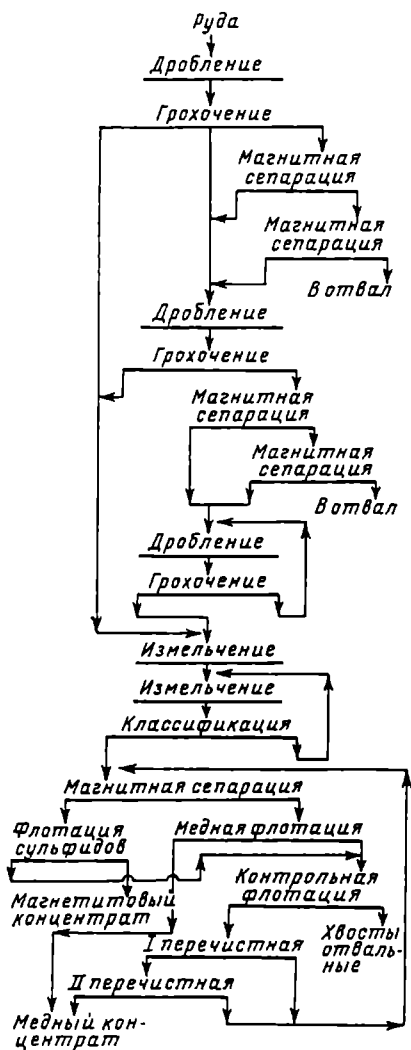


Рис 3.36. Технологическая схема обогащения медно-магнетитовой руды на фабрике «Тасу»

(рис. 3.36), включающей три стадии магнитной сепарации и флотационное обогащение магнитной и немагнитной фракций от разделения концентрата магнитной сепарации после его измельчения в стержневых и рудно-галечных мельницах.

Магнитную фракцию подвергают флотации с целью выделения из магнетитового концентрата сульфидов меди, а также пирита и пирротина. Камерный продукт сульфидной флотации представляет собой готовый магнетитовый концентрат, содержащий 70 % железа и 0,03 % меди, и поступает на производство окатышей. Немагнитную фракцию сгущают и направляют в основную медную флотацию, проводимую с добавками извести при pH 9,5. Медный концентрат содержит 20 % меди при извлечении ее 96 %.

Магнитную сепарацию, флотацию и выщелачивание применяют при обогащении руды месторождения «Чилгари», содержащей значительные количества меди, золота, серебра и платины. Флотация с ксантогенатом и переучисткой при pH 9—10 позволяет получать продукт, содержащий: 22 % меди, 45,8 г/т серебра, 5,3 г/т золота и 21,8 г/т платины (Kilan et al., 1990).

3.7. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ

В медных, медно-пиритных и пиритных рудах часто содержится золото, и с их переработкой связана значительная часть добычи (Фишман и Зеленов, 1967; Справочник, 1984).

В измельченных рудах золото находится как в свободном состоянии, так и в тесной связи с сульфидами меди и железа.

Количество свободного золота в рудах обычно невелико, однако извлечение его всегда оправдывает применение гравитационного обогащения. Особенно эффективным является улавливание свободного золота в цикле измельчения и классификации с помощью отсадочных машин, центробежно-гидравлических ловушек, щелевых (или струйных) концентраторов (устанавливаемых на песках классификатора, вместо пескового желоба, с уклоном 12—14°), флотационных камер с ловушкой для золота и короткоконусных гидроциклонов с углом конусности 90—140° (устанавливаемых на сливе классификатора или песках обычного гидроциклона). Наиболее эффективны в большинстве случаев сепараторы «Каннон», «Рейхерт», спиральные сепараторы.

Гравитационный цикл с заменой традиционных отсадочных машин и концентрационных столов концентраторами «Нельсон» (размером 760 мм) и столами был установлен для извлечения свободных частиц золота перед флотацией на фабрике «Ист Малартик», на которой перерабатывают массивную сульфидную руду, содержащую 7 г/т золота и 0,7 % меди. Это сочетание обеспечило извлечение 90 % золота (против 10,8 % до замены) в концентрат, содержащий 85 % золота (Scales, 1993).

Концентрационные столы и гидравлические ловушки для извлечения золота в цикле измельчения в настоящее время не используют. Столы имеют низкую производительность, обладают недостаточной эффективностью при работе на грубом неклассифицированном материале и их применение является часто причиной нарушения водного режима в цикле измельчения. Поэтому их применяют обычно только в доводочных и перечистных операциях. Недостатками гидравлических ловушек являются сравнительно низкая способность улавливать мелкое золото, большая потребность в воде, легкая засоряемость железным скрапом (Фишман и Зеленов, 1967).

На шлюзах с ворсистой поверхностью извлекают мелкое золото из промпродуктов, на кордероевых шлюзах — из хвостов флотации и других продуктов. В цикле перечисток черновой концентрат пропускают через короткоконусный гидроциклон или щелевой шлюз (концентратор). В песках гидроциклона или концентрата шлюза концентрируются труднофлотируемые частицы золота (крупные зерна с покровными образованиями, пластинки с вкованными в их поверхность минералами породы, сростки и др.), с трудом перешедшие в черновой концентрат и легко теряемые при перечистках.

Технология обогащения сульфидных руд, включающая выведение части свободно вскрытого золота гравитационными методами в цикле измельчения, флотацию золота в медную головку с последующим гравитационным обогащением хвостов медной флотации, позволяет обычно существенно увеличить извлечение драгоценных металлов (Черкашин и Карташова, 1991).

При обогащении золотосодержащих медных и медно-пиритных руд флотацией обычно выделяют золотомедный концентрат, из которого медь и золото извлекают при его плавке (Muir et al., 1989). Он может быть также переработан амальгамацией (если основная масса золота свободна), цианированием или обжигом и цианированием. Альтернативой традиционному обжигу являются бактериальное выщелачивание, окисление под давлением и окисление под давлением, слабощелочное цианирование (Subrahmanyam and Forssberg, 1988).

Золотомедный концентрат получают или непосредственно из руды, подавляя пирит и другие сульфиды железа, или по схеме с предварительным получением коллективного золотомедно-пиритного концентрата и последующим разделением его на золотомедный и пиритный продукты. Причем для извлечения золота не применяют других реагентов, кроме тех, которые необходимы для флотации медных минералов (Митрофанов, 1967), поскольку флотационные свойства сульфидов золота и природного золота близки.

Улучшения флотации золота можно достигнуть посредством поддержания оптимального значения потенциала пульпы [от +200 до +300 мВ (н. в. э.)] с использованием золотого электрода (Hintikka and Leppinen, 1995), а также применения сочетания собирателей: ксантогената с аэрофлотом (Абрамов,

1983; Yang and Gao, 1993) или высших ксантогенатов с низшими, поскольку использование смесей сульфгидрильных собирателей с различной длиной углеводородных цепей приводит к увеличению плотности их сорбции на поверхности золота (Абрамов, 1983).

Сочетание ксантогената со смесью дитиофосфатов с различной длиной углеводородных радикалов позволяет снизить содержание мышьяка в медном концентрате в два и более раз без снижения извлечения меди и благородных металлов (Streltsyn et al., 1994).

Увеличение извлечения золота может быть достигнуто также посредством применения дополнительно к ксантогенату модифицированных уксусных кислот (Gornostal et al., 1993), реагента «Orfom-800», смеси меркаптана с имидазолином и пенообразователем, вольфенов или их производных, смеси алкилтионокарбаматов, эфиров алкоксикротоновой кислоты и других новых реагентов (Шубов и др., 1990).

Реагенты-собиратели часто подают в мельницу, чтобы уменьшить депрессирующее действие солей железа на флотиремость частиц свободного золота. Осаждение солей железа в виде гидроксидов еще до полного раскрытия золота из сростков достигается подачей соды в измельчение. Сода полезна также при флотации руд в жесткой воде, замедляющей флотацию сульфидов и золота. Для руд с высокой поглотительной способностью по отношению к ионам кальция в качестве регулятора рН можно использовать и известь, при этом подавления флотации свободного золота не наблюдается до рН 10,6.

Для повышения извлечения золота и меди из частично окисленных руд перед контрольной флотацией подают сернистый натрий (0,2—1,0 кг/т). Наиболее эффективным собирателем при этом является меркаптобензотиазол или смесь его с ксантогенатом (Клебанов и др., 1974). Потери золота с ошламованным пиритом сокращаются при стадийной флотации (Клебанов и др., 1974; Фишман и Зеленев, 1967).

В случае переработки частично окисленных шламистых руд (например, на фабрике «Маунт Морген») проводят раздельную флотацию песков и шламов. Причем шламистую часть флотируют в кислой (естественной) среде (рН 4,2), а песковую — в известковой. Причиной использования схемы с раздельной

флотацией песков и шламов на данной фабрике, перерабатывающей халькопиритные золотосодержащие (4,25—6,5 г/т золота) руды (более 25 % пирита), является не только большое содержание шламов в руде, но и довольно высокая концентрация в них золота (в полтора раза больше, чем в песковой части руды). Получение двух медных концентратов, содержащих соответственно 25 и 15 % меди, обеспечивает извлечение в них 93,6 % меди и 92,3 % золота. Для подавления шламов часто используют жидкое стекло (100—300 г/т). Тальковые шламы обычно подавляют крахмалом (до 100 г/т), однако все чаще депрессия легкофлотируемых минералов породы достигается загрузкой органических реагентов типа КМЦ, поскольку жидкое стекло и крахмал при больших расходах подавляют флотацию золота. В ряде случаев углистые сланцы подвергаются предварительной флотации с бутиловым и изоамиловым спиртами, диэтоксиэтаном, диэтоксипутаном и сосновым маслом (до 100 г/т). Флотация золотосодержащих руд в присутствии двухзамещенного фосфата натрия позволяет (Попов и Ярошевич, 1976) иногда сократить расход основных реагентов и улучшить технологические показатели флотации.

Повышению извлечения золота способствует сокращенное число перечистных операций или даже полное их отсутствие. Это обусловлено наличием в рудах труднофлотируемых частиц золота, которые с трудом перейдя в концентрат легко теряются в перечистках. Причем флотируемость золота снижается как при пониженном, так и при чрезмерно высоком расходе воздуха во флотационной машине. Свободное золото лучше флотирует в машинах пневматического типа.

Многочисленные перечистки неизбежны, если концентрат необходимо довести до кондиционного состояния по содержанию цветных металлов или по сере. Труднофлотируемые частицы золота в этих случаях извлекают из хвостов флотации или промпродуктов, используя многочисленные контрольные флотационные операции и гравитационное обогащение (например, на фабрике «Кемпбелл Чибугама»). Золотосодержащие труднофлотируемые зерна пирита также извлекают из хвостов флотации гравитационными методами.

Подавление пирита при флотации золотомедных руд или разделении коллективных золотомедно-пиритных концентратов осуществляют в содово-цианистой (например, на фабрике

«Кемпбелл Чибугама») или известково-цианистой (например, на фабриках «Оджанкос» и «Пико Майнз») средах при значениях рН 9,4—10,5.

Характерным примером являются технологическая схема и режим переработки золотомедных руд на Артемовской фабрике (рис. 3.37).

В результате обогащения получают три золотосодержащих гравитационных и два золотомедных флотационных концентрата, из которых первый является кондиционным по меди с содержанием ее более 9 %, а второй — товарным по меди с содержанием в нем 2,5—3,0 % меди (Фишман и Зеленев, 1967).

Повышение эффективности извлечения свободных частиц благородных металлов и ценных минералов-спутников возможно не только за счет широкого применения гравитационных аппаратов (в том числе специальной конструкции) и флотационных камер-ловушек в различных операциях циклов измельчения и флотации, но и использования специальных реагентов-собирателей. Так, например, подача карбамида (5—7 г/т) при флотации медных руд «Джезказганского» месторождения позволяет повысить извлечение серебра.

Сплошные медно-пиритные руды часто содержат золото и другие благородные металлы, значительная часть которых обычно связана с пиритом и гораздо реже с пирротином. Поэтому из руд выделяют золотосодержащий пиритный концентрат, из которого золото извлекают цианированием. Отделить пирит от пирротина при этом важно не только потому, что с пирротином связано меньше золота, но и потому, что его присутствие приводит к чрезмерно большим расходам цианида при извлечении золота.

Стремление возможно полнее извлечь золото из медно-пиритных руд при наличии в них пирротина приводит к чрезвычайному усложнению технологических схем, как, например, на канадских фабриках «Норанда» и «Квемонт».

На обеих фабриках перерабатывают сплошные сульфидные руды со значительным содержанием в них пирротина и благородных металлов.

Медно-пиритно-пирротиновые руды фабрики «Норанда» содержат 4—8 % халькопирита, 20—25 % пирита, 40—60 % пирротина, 15—20 % нерастворимого остатка, 3—6 г/т золота, 6—9 г/т серебра. Часть золота находится в руде в виде свободных зерен, и для их улавливания на фабрике в нескольких точках технологической схемы установлены шлюзы.

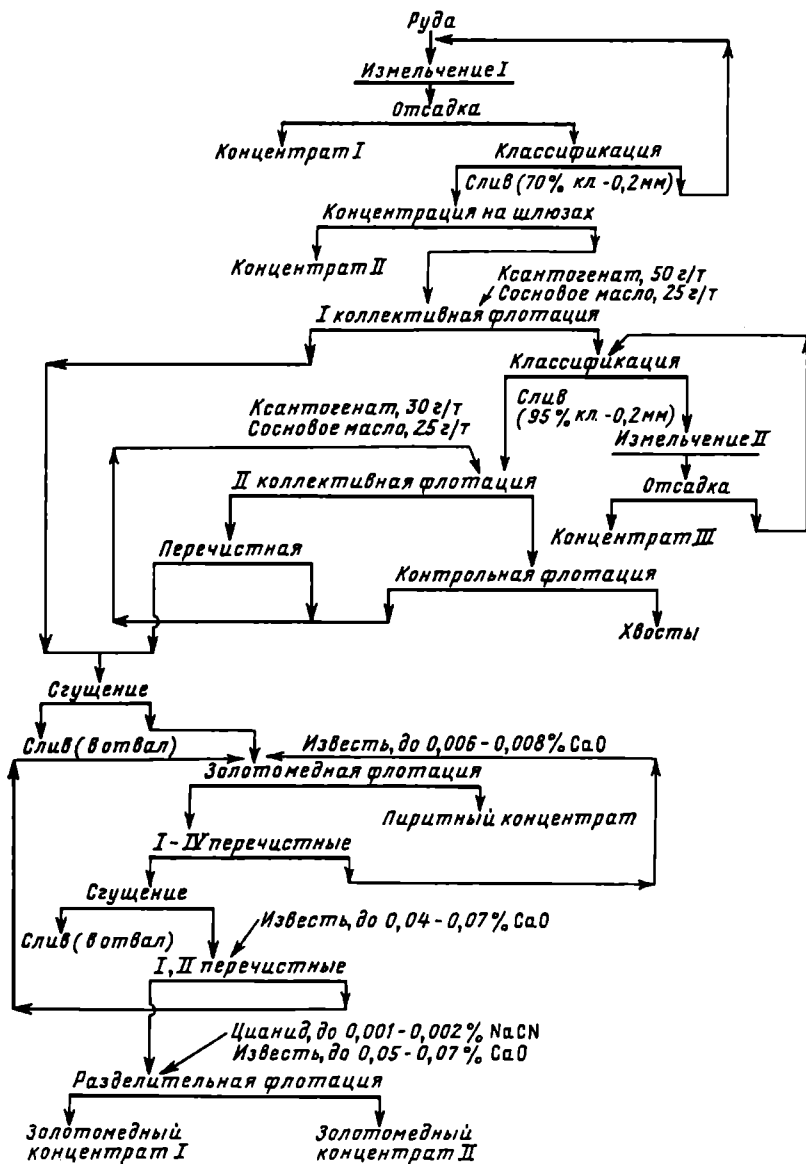


Рис. 3.37. Технологическая схема и режим обогащения золотомедных руд на Артемовской фабрике

Флотации (рис. 3.38) предшествует аэрация пульпы в аэраторах специальной конструкции, поскольку из-за интенсивного поглощения кислорода поверхностью пирротина необходимая для флотации степень окисления поверхности сульфидов меди достигается только после соответствующей пассивации поверхности пирротина продуктами его окисления.

Концентраты содержат 10—12 % меди с извлечением в них до 60 % золота. Флотация сульфидов меди выполняется небольшими нагрузками амилового ксантогената (20 г/т) и соснового масла (9 г/т). Соду (2 кг/т) и цианид натрия (0,19 кг/т) подают в измельчение при флотации pH 9,8.

Хвосты медной флотации содержат 0,19 % меди и 2 г/т золота, связанного преимущественно с пиритом (тогда как содержание золота в пирротине не превышает 0,3 г/т). Флотация пирита после его активации медным купоросом (100 г/т) проводится с этиловым ксантогенатом (53 г/т) и сосновым маслом (20 г/т) при pH 9,7.

Полученный пиритный концентрат доизмельчают до 50 % класса $-0,074$ мм с известью (2 кг/т) в замкнутом цикле с аэратором и при pH 11,5 дважды перефлотируют с добавками амилового ксантогената (20 г/т) и аэрофлота 15 (2,5 г/т) с целью доизвлечения из него меди и золота. В результате перефлотации получают продукт, содержащий 5,5 % меди и 28 г/т золота, и хвосты, содержащие 0,3—2,0 г/т золота, 50 % которого доизвлекают при последующем цианировании данного продукта.

Хвосты пиритной флотации также после доизмельчения и аэрации перефлотируют с получением медно-золотого продукта, содержащего 1 % меди и 9 г/т золота. Хвосты пропускают через шлюзы для улавливания остатков свободного золота и классифицируют с получением песков, используемых в горном производстве для закладки выработок.

Получаемые медно-золотые продукты и концентраты шлюзов объединяются с медным концентратом. Общее извлечение в него меди составляет около 90 %, золота — 85 %, серебра — 97 %.

С пиритом обычно связано тонкодисперсное золото, не вскрываемое обычным измельчением. Часть золота и серебра при этом может быть химически связана с теллуридом. Присутствие золота в пирите улучшает его флотируемость. В отдельных случаях это позволяет выделить из общей массы пирита богатый золотосодержащий продукт.

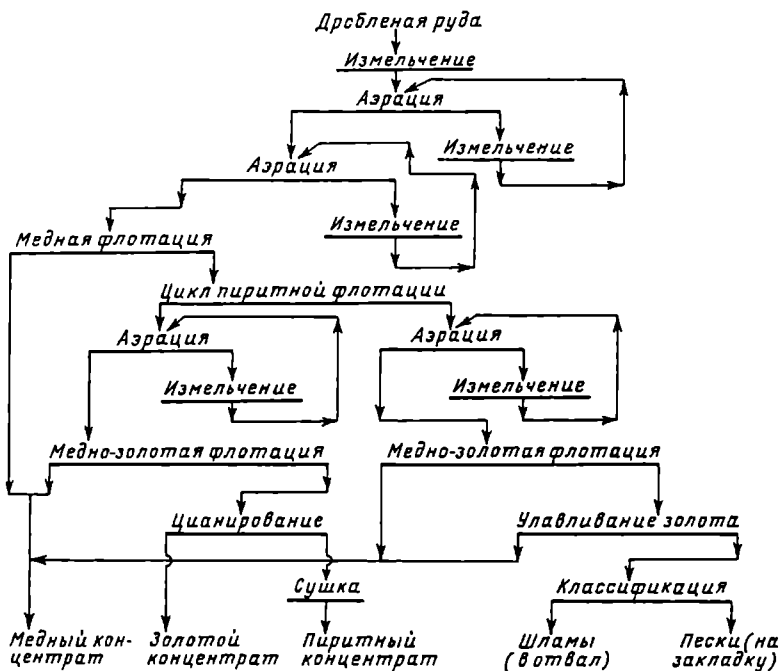


Рис. 3.38. Принципиальная технологическая схема флотации на фабрике «Норанда»

На фабрике «Оахаса» почти все золото, связанное с небольшим количеством золотосодержащего пирита, легко выделялось в пенный продукт при pH 9,5 в содовой среде с добавками сернистого натрия (Митрофанов, 1967), тогда как не содержащие золота сульфиды железа оставались в хвостах флотации.

Флотацию золотосодержащего пирита проводят с сульфгидрильными собирателями. На зарубежных фабриках для этих целей применяют реагент 404 (производное меркаптобензотиазола). При необходимости для активации золотосодержащих сульфидов используют медный купорос или сернистый натрий. Причем эти реагенты подают в операцию контрольной флотации, когда свободное золото уже сфлотировано.

Золото из пиритного концентрата извлекают обычными методами: цианированием, плавкой, цианированием после обжига.

Для некоторых труднообогатимых золотосодержащих пиритных руд (в частности, содержащих теллуриды), а также хвостов сульфидной медной флотации с высоким содержанием в

них золота наиболее целесообразной является схема прямого цианирования руды с последующей флотацией пирита, обжигом пиритного концентрата и цианированием огарка.

На процесс цианирования существенное отрицательное влияние оказывает избыток собирателя при флотации. Десорбция ксантогената с поверхности золотин и основного золото-содержащего минерала — пирита — в этом случае затруднена. Она облегчается (Козельская и Дмитриева, 1974) при стабилизации флотационного процесса и максимальном снижении концентрации ксантогената в пульпе, а также при создании высокой щелочности пульпы в конце флотации, непосредственно перед ее сгущением.

Флотацию золотосодержащих сульфидов из хвостов цианирования осуществляют как в щелочной, так и в кислой среде. В первом случае хвосты цианирования после тщательной отмывки от цианида и извести, активации сульфидов медным купоросом флотируют в содовой воде с ксантогенатом и одним из пенообразователей. Однако флотация сульфидов в таких случаях обычно протекает недостаточно эффективно. Гораздо успешнее она проходит с меркаптобензотиазолом в кислой среде, в которой он стабилен (Numata and Wakamatsu, 1992; Smith, 1988). Кислая среда создается обработкой пульпы сернистым газом, получаемым при обжиге флотируемых сульфидов.

Использование флотации в кислой среде, помимо резкого улучшения флотируемости сульфидов, позволяет также отказаться от очень тщательной отмывки растворенного золота, поскольку оно в кислых растворах осаждается на пирите и вместе с ним извлекается (до 98 %) в концентрат.

На фабрике «Грей Боулдер» обработку хвостов цианирования сернистым газом проводят в деревянных башнях. Для нейтрализации излишней кислотности пульпу затем подвергают длительному (до 45 мин) перемешиванию в чанах. Снижение кислотности (до нейтральной) при этом происходит за счет взаимодействия сернистой кислоты с компонентами пульпы. Процесс перемешивания совмещается с активацией сульфидов медным купоросом при расходе его 25—110 г/т. Более высокие расходы данного реагента обеспечивают более полное осаждение растворенного золота, но вызывают повышение расхода цианида при последующем цианировании полученного флотационного концентрата (после обжига).

На фабрике «Лейкшор» применение флотации после цианирования позволяет доизвлекать теллуриды золота и золото-содержащий пирит. Для активации их флотации пульпу обрабатывают в специальных условиях сернистым газом от печей Эдвардса при рН 6,3. После самопроизвольного увеличения рН до 7 и дополнительной активации медным купоросом в результате флотации получают золотопиритно-теллуrowый концентрат, который после обжига может быть снова направлен на цианирование.

При обработке теллуристых золотопиритных руд используют (например, в Австралии) селективную флотацию свободного золота и теллуридов до обычной флотации пирита, что создаст предпосылки для получения из таких руд теллура в качестве товарного продукта (Фишман и Зеленов, 1967). При наличии в рудах самородного селена он также хорошо флотирует с углеводородными маслами или ксантогенатами и извлечение его в концентрат при флотации достигает 85 % (Митрофанов, 1967).

Иногда пиритные концентраты содержат заметные количества кобальта, минералы которого (линнеит, кобальтин, смальтин и др.) обычно тесно связаны с сульфидами железа. Если они свободны, то их можно сфлотировать из пиритного или коллективного медно-пиритного концентрата, депрессируя сульфиды меди и железа сернистым натрием (3—5 кг/т) (Справочник, 1984).

Для извлечения золота, серебра и других металлов и элементов из пиритных концентратов и пиритных огарков (помимо их цианирования) предложены следующие способы:

- низкотемпературный хлорирующий обжиг пиритных огарков (США, «Уилмингтон») с последующим перколяционным выщелачиванием огарка;
- низкотемпературный хлорирующий обжиг и перколяционное выщелачивание прохлорированного огарка башенного кислотой (Германия, «Дуйсбург»). Подтверждена целесообразность применения высокотемпературного хлорирующего обжига для отгонки хлоридов цветных металлов из пиритных огарков;
- обжиг пиритных концентратов в печи (США, рудник «Рей») с последующим восстановлением огарка в печах специальной конструкции и получением тонкопорошкового грубого железа;

- высокотемпературный хлорирующий обжиг пиритных огарков в шахтных печах (Япония, «Dowa Mining») или во вращающихся печах (Япония, «Kuwa Seiko»);
- окислительный обжиг пульпы пиритных концентратов в смеси с пиритными огарками (20 % шихты) в печи КС, смешивание получаемых огарков с раствором хлористого кальция, окомкование смеси, сушка окатышей, хлорирующий обжиг окатышей во вращающейся печи;
- высокотемпературный хлорирующий обжиг (900 °С) огарков в печи КС (Италия, «Монтекатини Донегатти»).

Перспективным процессом доизвлечения из хвостов сульфидной флотации золота, связанного с минералами породы, является цианирование их в процессе доизмельчения (при расходе цианида около 0,6 кг/т) с последующей сорбцией растворенного золота ионообменными смолами или активированным углем и флотацией нагруженного сорбента. При использовании активированного угля концентрат с содержанием золота до 60 г/т может отправляться на металлургический завод. Аналогичная технология приемлема для извлечения золота из пиритных огарков. Различные сорбенты и мелкий активированный уголь (например, КАД — молотый) при их расходе 0,5 кг/м³ раствора могут использоваться также для извлечения растворенного золота из слива сгустителей при использовании на фабрике цианидной технологии селективной флотации золотосодержащих руд или концентратов.

На комбинате «Эль Лудио» хвосты второй стадии коллективной Cu-Au флотации цианируются с применением для извлечения золота из раствора процесса «уголь в пульпе» (CIP-процесс) (Smith, 1986).

Технологическая схема CIP-процесса, используемого на Лебединской фабрике (Россия), приведена на рис. 3.39. Она включает: адсорбцию золота активированным углем из пульпы в противоточном режиме; отделение активированного угля от шлама, щепы и песков; десорбцию золота с угля; обработку угля перед его повторным использованием; концентрацию элюата; электролиз металлов из насыщенного элюата.

Особенности технологической схемы заключаются в наличии операции вторичной концентрации золота, представляющей собой дополнительный цикл «сорбция из элюата — десорбция». Данная операция позволяет значительно увеличить

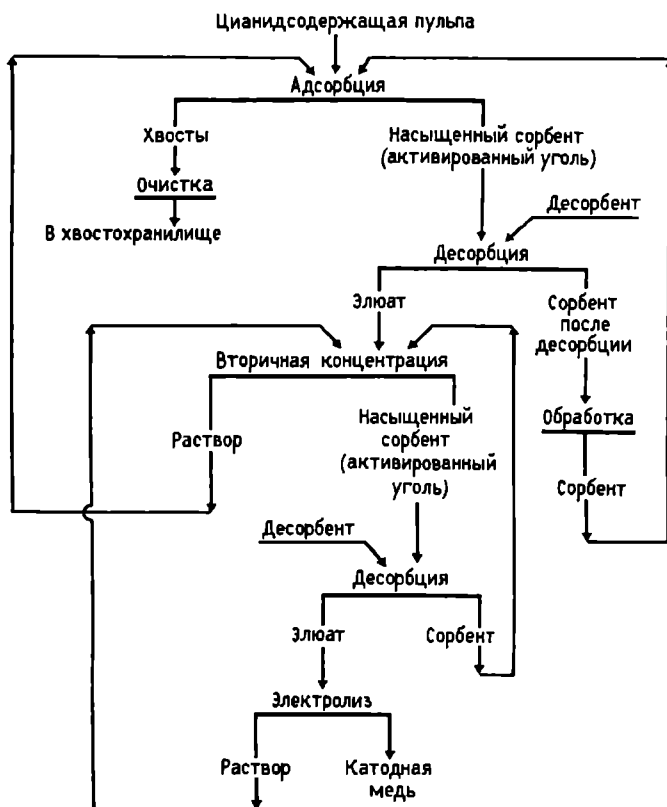


Рис. 3.39. Технологическая схема процесса «уголь в пульпе», используемого на Лебединской фабрике

концентрацию металла в растворах, направляемых на электролиз, и тем самым повысить его эффективность (выход по току и т.д.). Кроме того, операция вторичной концентрации золота позволяет исключить трудоемкую стадию фильтрации элюата перед его электролизом, что особенно важно при использовании электролизеров с графитовыми электродами (Чернов и др., 1993).

Выявлена возможность применения бактериального выщелачивания для извлечения Си из низкокачественных сульфидных руд. Бактериальное кучное выщелачивание в непрерывном режиме орошения и аэрации руды ускоряет процесс в 7 раз по сравнению с традиционным (Жинаева и Гурович, 1986). Компания «Коделко» (Чили) ввела в эксплуатацию завод по произ-

водству катодной меди из бедных сульфидных руд с использованием технологии бактериального выщелачивания и электрохимического извлечения металла (15 тыс. т / год). Завод обеспечивает переработку ранее складированных руд с содержанием меди до 0,2 % с эксплуатационными затратами 95—99 центов за 1 кг при средних по комплексу 150 центов (Chuquiscamata, 1995).

Анализ перспектив промышленного использования процессов хлоридного выщелачивания сульфидных медных руд «CLEAR», «Cymet», «Minemet Recherche», «Elkem», «Cuprex» показывает, что ни одна из предлагаемых хлоридных схем пока не нашла промышленного использования (Hoffmann, 1991).

На некоторых фабриках принимают специальные меры для извлечения имеющейся в рудах водорастворимой меди. Например, на фабрике «Маунт Морген» руду перед измельчением промывают в речных классификаторах и из жидкой фазы их слива цементируют медь на железной стружке. В осадок извлекают до 2 % всей меди, получаемой на фабрике.

На фабриках «Бор» и «Майданпек», кроме меди, извлекают в самостоятельные концентраты магнетит, пирит и молибденит. Повышено извлечение золота и серебра в медный концентрат. На фабрике «Бучим» намечено извлекать молибден и магнетит. На комбинате «Эль Лудио» медный концентрат обжигают для удаления мышьяка с получением товарного мышьякового продукта (Smith, 1986).

К настоящему времени разработана, испытана и внедрена в производство технологическая схема (рис. 3.40) разделения коллективных сульфидных продуктов, получаемых при обогащении оловянно-медных руд. В результате разделения на фабрике получают медный и оловянный шламовый концентраты, а также пиритно-мышьяковые хвосты и хвосты гравитации, которые могут быть подвергнуты дальнейшей флотационной обработке. Медный концентрат содержит 22,6 % меди и 0,7 % олова при их извлечении соответственно 90,3 и 40 %. Кроме олова в медный концентрат извлекают также значительные количества висмута, индия и благородных металлов (Абрамов, 1983).

При обогащении медных ренийсодержащих руд оптимальные условия для флотации частиц сульфида рения могут быть созданы при снижении окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы путем применения во всех

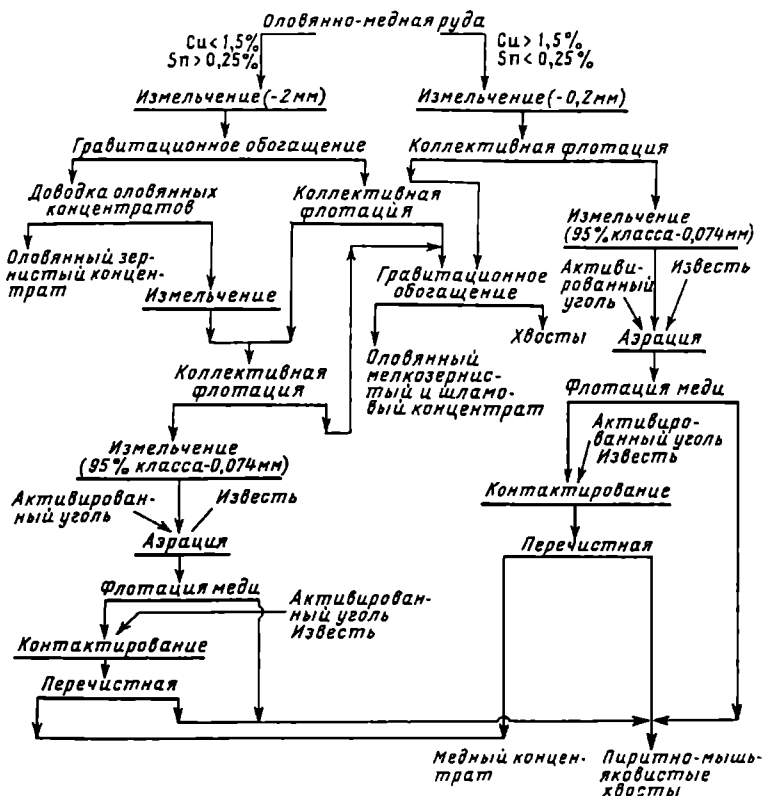


Рис. 3.40. Принципиальная схема разделения коллективных сульфидных продуктов оловянно-медной руды

операциях, включая рудо- и пульпоподготовку, реагентов-сульфидизаторов (в том числе в перечистных операциях и при доизмельчении медного концентрата) и ингибиторов окисления, оказывающих пассивирующее действие на окисление минеральной поверхности (Нелидова и Митрофанов, 1991).

В цикле обогащения руды месторождения Чилгари, содержащей значительные количества меди, золота, серебра и платины, предусмотрены магнитная сепарация, флотация и выщелачивание. Флотация в нейтральной среде с перечисткой при pH 9—10 с ксантатом позволяет получать продукт, содержащий 22 % меди, 45,8 г/т серебра, 5,3 г/т золота и 21,8 г/т платины (Kilan et al., 1990). На одной из фабрик из хвостов медной флотации получают урановый концентрат (Charaborty et al., 1989).

ОКИСЛЕННЫЕ МЕДНЫЕ РУДЫ

4.1

Минеральный состав.
Технологические особенности руд

4.2

Действие реагентов на флотлируемость
минералов и металлической меди

4.3

Схемы и режимы флотации

4.4

Комбинированные схемы
с предварительным
кислотным выщелачиванием меди

4.5

Комбинированные схемы
с применением комплексообразователей
для выщелачивания меди

4.6

Комбинированные схемы
с предварительным восстановительным
обжигом руды

ГЛАВА 4

4.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

Окисленные и смешанные медные руды находятся в верхних горизонтах практически всех месторождений меди и на начальных этапах их разработки руды добывают в значительных количествах. К таким месторождениям относятся, например, Джезказганское, Удоканское, Кальмакырское, Бошекульское, Инспирейшн, Кананеа, Анаконда, Катанга, Лейкшор и многие другие (Абрамов, 1986).

Окисленные и смешанные медные руды являются вторичными образованиями в результате окисления сульфидов меди, парагенезис изменения которых определяется схемой: первичные сульфиды (халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4) — вторичные сульфиды (халькозин Cu_2S , ковеллин CuS) — лимонит в смеси с самородной медью Cu , купритом Cu_2O , теноритом (мелаконитом) CuO , малахитом $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, азуритом $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, силикатами и другими минералами меди. Условия образования различных минералов в виде диаграмм Пурбе (Гаррелс и Крайст, 1968) приведены на рис. 4.1.

Образование вторичных сульфидов меди происходит в основном в зоне вторичного сульфидного обогащения, где свободный кислород практически отсутствует и среда характеризуется достаточными восстановительными свойствами. Вновь образующиеся минералы представляют собой чаще всего пленки различной толщины на зернах первичных сульфидов меди и иногда железа (Смирнов, 1951).

В менее восстановительной среде вторичные сульфиды меди окисляются. Например, халькозин окисляется с образованием самородной меди и куприта (см. рис. 4.1). Для самородной меди характерно развитие ее в виде мелких зерен, рассеянных в куприте, или в виде скоплений в пустотах лимонита. В присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ халькозин замещается тонкой смесью лимонита и куприта, образуя так называемые кирпичные руды (Смирнов, 1951).

Образующийся в еще более окислительной среде тенорит (мелаконит) (рис. 4.1, а) развивается в виде разнообразных, иногда крайне слабо дифференцированных смесей с оксидами и

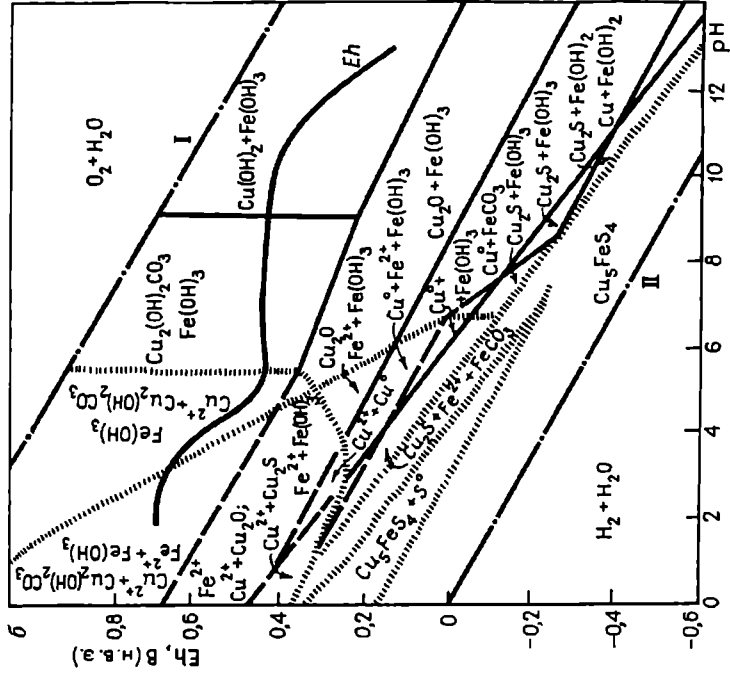
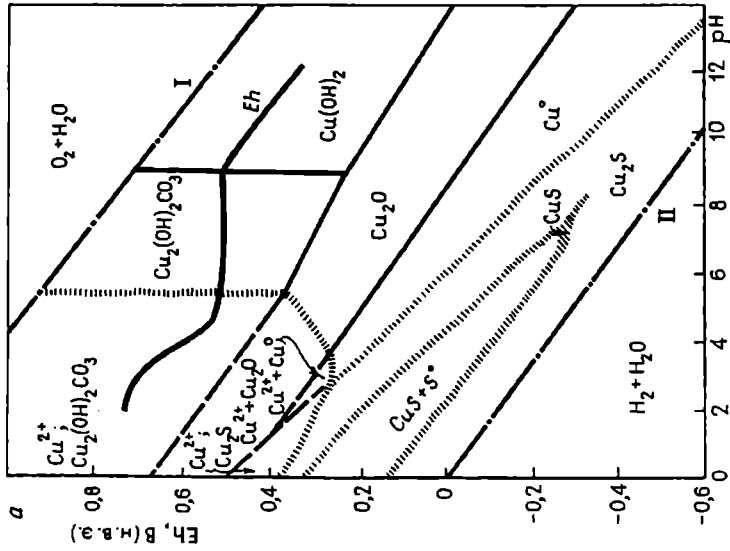


Рис. 4.1. Влияние pH и окислительно-восстановительного потенциала Eh растворов на образование соединений меди и железа при окислении халькозина (а) и борнита (б):

I и II — соответственно верхний и нижний пределы устойчивости воды

гидроксидами марганца и железа, диоксида кремния, карбонатами и т. д. Именно к подобного рода смесям относятся «медная чернь», представляющая собой землистые порошковые разности черного цвета, и многие из «смоляных медных руд», имеющие вид плотных агрегатов с типичным раковистым изломом, смоляным блеском и темно-коричневым цветом (Смирнов, 1951).

В результате взаимодействия CuSO_4 с кальцитом, доломитом или бикарбонатными растворами образуются основные карбонаты меди: малахит и азурит. Они развиваются в результате как замещения карбонатов породы, так и заполнения полостей. Именно в последнем случае возникают специфические для малахита разнообразные агрегаты колломорфной текстуры, состоящие из чередующихся тонких слоев малахита и других минералов (фосфатов, хризоколлы, кварца).

В отдельных случаях значительное распространение получает фиксация меди в результате взаимодействия с фосфорнокислыми, мышьяково-кислыми, галоидными, кремнекислыми и подобными соединениями, высаживающими медь в виде разнообразных фосфатов, арсенатов, оксихлоридов, силикатов.

Наибольшее распространение среди них получили силикаты группы хризоколлы, и редко можно встретить зону окисления, в которой бы они не присутствовали в том или ином (иногда значительном) количестве. К хризоколлам относят обычно разнообразные минералы: от опалов и каолинов с небольшим содержанием адсорбированной меди до более или менее чистых водных силикатов меди — хризоколлы $\text{CuSiO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и диоптаза $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поскольку во многих случаях образование хризоколл связано с явлением адсорбции меди гелями диоксида кремния, они обычно аморфны или криптокристалличны и обладают типичными колломорфными текстурами.

За исключением атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ все галоидные соединения меди относятся к очень редким минералам окисленных руд. Фосфаты меди, например бирюза $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и элит $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в заметном количестве образуются лишь при достаточном содержании апатита или других фосфатов в боковых породах и жильной массе, тогда как

арсениты и арсенаты меди характерны только для зон окисления энаргитовых месторождений со значительным содержанием мышьяка в рудах. В условиях крайне сухого климата могут образоваться большие скопления сульфатов меди: халькантита $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (как, например, в зоне окисления месторождения в Верингтоне), брошантита $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (как, например, в зоне окисления месторождения Чуквикамата).

Большое разнообразие минерального состава и парагенетических соотношений — характерная особенность окисленных и смешанных руд медных месторождений. Других ценных компонентов, кроме меди и иногда золота и серебра, они, как правило, не содержат.

Самые распространенные минералы меди, встречающиеся в зоне окисления почти каждого медного месторождения, — малахит (отчасти азурит), минералы группы хризоколлы, куприт, мелаконит, вторичные сульфиды (халькозин, ковеллин) и самородная медь. Все остальные многочисленные супергенные минералы меди являются или второстепенными примесями, или получают широкое распространение лишь в редких специальных случаях.

В зависимости от содержания сульфидных и окисленных минералов в рудах различают смешанные (50—90 % сульфидов) и окисленные (менее 50 % сульфидов) руды, границы между которыми весьма условны.

Окисленные и смешанные медные руды минералогически сложнее и разнообразнее, чем первичные сульфидные руды, имеют более тонкую структуру и весьма трудны для обогащения. Трудность их обогащения обусловлена главным образом тем, что наряду с крайним непостоянством состава руд, значительной каолинизацией и серицитизацией вмещающих пород, большим содержанием в них охристо-глинистых шламов и растворимых солей разные минералы меди обладают резко различными флотационными свойствами.

Из большого числа окисленных медных минералов к сравнительно легкофлотируемым относятся минералы так называемой свободной меди: малахит, азурит, куприт, тенорит; к труднофлотируемым — минералы связанной меди: хризоколла, диоптаз, практически неизвлекаемые алюмосиликаты и фосфа-

ты меди (бирюза, элит, дигидрит), а также медь, тесно связанная с гидроксидами железа и марганца. Минералы водорастворимой меди (халькантит, бутит) требуют для своего извлечения из раствора применения специальной технологии. Вторичные сульфиды меди (халькозин, ковеллин) флотируются обычно лучше первичных (халькопирита, борнита).

Принципиальная схема фазового анализа смешанных медных руд, позволяющего определить распределение меди по группам водорастворимой, свободной, связанной, первичной и вторичной сульфидной меди, приведена на рис. 4.2. По результатам фазового анализа можно оценить (с учетом флотируе-

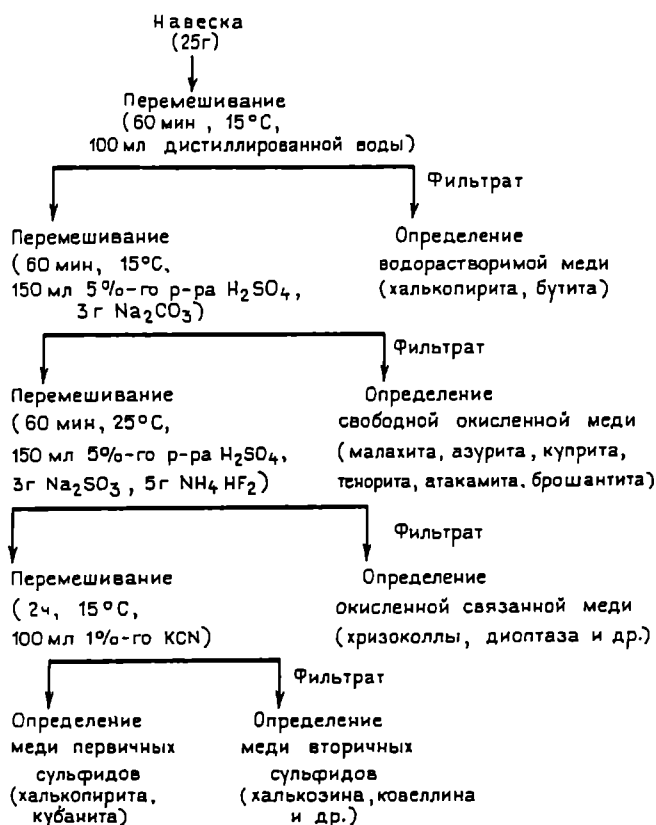


Рис. 4.2. Принципиальная схема фазового анализа окисленных и смешанных медных руд

мости разных групп минералов) обогатимость той или иной смешанной медной руды.

Обогатимость окисленных медных руд определяется содержанием свободной и связанной меди. В зависимости от их соотношения руды условно делят на относительно легкофлотируемые — неупорные и труднофлотируемые — упорные. В отсутствие халькопирита условным критерием упорности принято считать содержание меди (малахита, азурита, куприта, тенорита, самородной меди, халькозина и ковеллина), переходящей в 4%-ный раствор KCN при выщелачивании тонкоизмельченной навески руды в течение 2 ч при $T : Ж = 1 : 100$. Руды считаются неупорными, если в цианистый раствор переходит более 75 % всей содержащейся в них меди (Митрофанов и др., 1984).

Основной метод обогащения неупорных окисленных и смешанных руд — флотация. При этом решаются задачи эффективного отделения сульфидных и окисленных минералов меди от породы, разделения сульфидов меди и железа, повышения комплексности использования сырья за счет доизвлечения благородных металлов и других ценных компонентов в отдельные продукты или концентраты.

Содержание меди в медных концентратах составляет от 12 до 40 %; содержание серы в пиритных концентратах — от 38 до 47 % при суммарном содержании в них меди, свинца и цинка не более 1 %.

Из труднофлотируемых и упорных руд медь извлекают гидрометаллургическими методами или по комбинированным схемам, предусматривающим использование методов металлургии и обогащения.

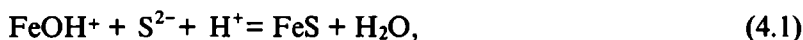
4.2. ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ МИНЕРАЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

Все сульфидные минералы меди относятся к легкофлотируемым, если только поверхность их не чрезмерно окислена. Основным собирателем являются ксантогенаты.

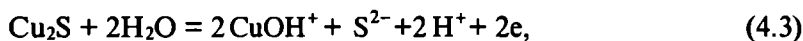
Регулирование флотуемости сульфидов меди и железа при флотации руд достигается посредством изменения концентрации ксантогенатных, водородных, кальций- и цианидсодержащих ионов или их соотношения в пульпе с помощью щелочей (соды, извести), кислот, цианида и некоторых других реагентов. Закономерности и селективность депрессирующего действия этих реагентов на флотацию основных сульфидов меди и железа детально рассмотрены ранее (см. главу 3).

Для сульфидизации окисленных с поверхности сульфидов и окисленных минералов меди, плохо извлекаемых в обычных условиях флотации, используются Na_2S , NaHS , Na_2S_4 (Абрамов, 1986).

В присутствии сульфидных ионов (S^{2-}) в пульпе возможно их взаимодействие с ионами FeOH^+ и CuOH^+ с образованием FeS и Cu_2S на поверхности сульфидов железа и меди в соответствии с реакциями (4.1) и (4.3) (Абрамов, 1970 а, 1978):



$$\lg K = \lg \{1/([\text{FeOH}^+][\text{S}^{2-}][\text{H}^+])\} = 27,5, \quad (4.2)$$



$$E = 1,957 + 0,059 \lg [\text{CuOH}^+] + 0,0295 \lg [\text{S}^{2-}] - 0,059 \text{pH}. \quad (4.4)$$

После добавления $\lg [\text{Kx}^-]$ к левой и правой частям уравнения (4.2) получим зависимость минимально необходимой $[\text{Kx}^-]_{\text{необх}}$ от значений $[\text{S}^{2-}]$ и pH, одинаковую для всех сульфидов железа:

$$\lg [\text{Kx}^-]_{\text{необх}} = 27,5 + \lg ([\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-]) + \lg [\text{S}^{2-}] - \text{pH} \quad (4.5)$$

или, наоборот, зависимость критической $[\text{S}^{2-}]_{\text{кр}}$ от значений $[\text{Kx}^-]$ и pH:

$$\lg [\text{S}^{2-}]_{\text{кр}} = \{-27,5 - \lg [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-]\} + \lg [\text{Kx}^-] + \text{pH}. \quad (4.6)$$

Подставляя в уравнения (4.5) и (4.6) вместо $\lg [\text{FeOH}^+][\text{Kx}^-]$ его значения, установленные ранее при разработке зависимостей $[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ (см. главу 3), можно получить необходимые

расчетные уравнения $[Kx^-]_{исобх}$ или $[S^{2-}]_{кр}$ для каждого сульфида железа (Абрамов и др., 1973 б). Например, если в качестве собирателя используется бутиловый ксантогенат, получим следующие расчетные уравнения $[S^{2-}]_{кр}$ для пирита [уравнение (4.7)], марказита [уравнение (4.8)] и пирротина [уравнение (4.9)]:

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = -16,05 + \lg [But Kx^-] + pH, \quad (4.7)$$

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = -15,85 + \lg [But Kx^-] + pH, \quad (4.8)$$

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = -16,85 + \lg [But Kx^-] + pH. \quad (4.9)$$

Причем полученные зависимости между концентрациями ионов Kx^- , H^+ и S^{2-} справедливы при любых вариантах окисления ионов S^{2-} в приэлектродном слое сульфидов железа или объеме раствора до S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} или SO_4^{2-} . При одинаковых значениях pH и Kx^- в пульпе наиболее устойчивым минералом к подавляющему действию ионов S^{2-} является марказит, а наименее устойчивым — пирротин. Пирит занимает промежуточное положение [см. уравнения (4.7) — (4.9)], что хорошо согласуется с практическими наблюдениями (Абрамов, 1983, 1986).

Флотированность всех сульфидов меди в присутствии сульфидных ионов в пульпе будет определяться значением $K_0 = [CuOH^+][Kx^-]$. Количественные зависимости между концентрациями Kx^- , H^+ и S^{2-} ионами в условиях их полной или максимальной флотации описываются (Абрамов, 1970 а; 1978) уравнениями: (4.10) — для халькозина; (4.11) — для ковеллина; (4.12) — для борнита и (4.13) — для халькопирита:

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = \{-41,3 - \lg [CuOH^+][Kx^-]\} + \lg [Kx^-] + pH, \quad (4.10)$$

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = \{-39,9 - \lg [CuOH^+][Kx^-]\} + \lg [Kx^-] + pH, \quad (4.11)$$

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = \{-40,4 - \lg [CuOH^+][Kx^-]\} + \lg [Kx^-] + pH, \quad (4.12)$$

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = \{-39,2 - \lg [CuOH^+][Kx^-]\} + \lg [Kx^-] + pH. \quad (4.13)$$

Для халькозина и ковеллина можно использовать значения K_0 , определенные при разработке зависимостей $[Kx^-] = f(pH)$ (Абрамов, 1978). Для железосодержащих сульфидов меди при

использовании в качестве собирателя бутилового ксантогената они равны $1,26 \cdot 10^{-24}$ для борнита и $7,95 \cdot 10^{-23}$ — для халькопирита. Значения K_0 в 10 раз больше, если этиловый ксантогенат используется в качестве собирателя. Основным продуктом окисления серы всех сульфидов меди является элементарная сера. При всех прочих равных условиях наибольшей устойчивостью к депрессирующему действию ионов S^{2-} из всех исследованных сульфидов меди обладает халькозин, наименьшей — халькопирит [см. уравнения (4.10) — (4.13)].

Плотность сорбции ксантогената и диксантогенида на несурфидизированной поверхности, например малахита, церуссита и смитсонита, может быть значительной и при обычных для флотации концентрациях собирателя в растворе составляет несколько условных монослоев (рис. 4.3, а). Причем после обработки раствором ксантогената сорбционный слой собирателя на поверхности минералов представлен только продуктами его химического взаимодействия без физически сорбированного диксантогенида, а после обработки раствором диксантогенида — только физически закрепившимся диксантогенидом. Большая сорбция ксантогената или диксантогенида, однако, не обеспечивает хорошей флотуемости (рис. 4.3, б) как малахита, так и окисленных минералов свинца и цинка.

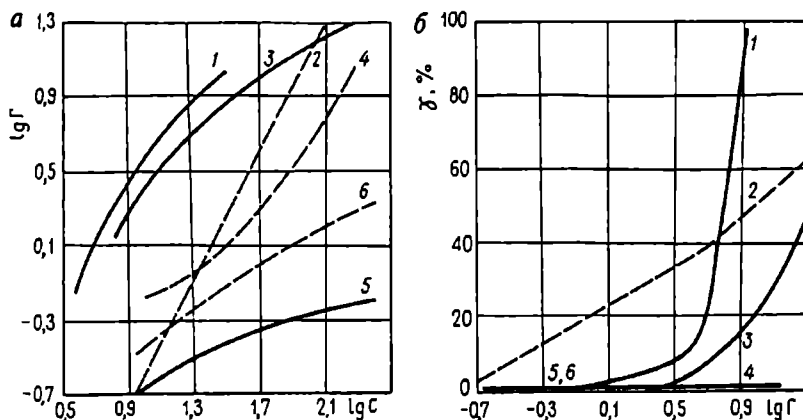


Рис. 4.3. Влияние концентрации C (мг/л) бутилового ксантогената (1, 3, 5) и диксантогенида (2, 4, 6) на плотность их сорбции Γ (доли условного монослоя) на поверхности церуссита (1, 2), малахита (3, 4), смитсонита (5, 6) и плотности сорбции собирателя на флотуемость γ минералов при $pH\ 8,5 \pm 0,1$

Причиной плохой флотирuemости окисленных минералов меди, свинца и цинка ксантогенатами, по существующим представлениям, является отслаивание образующихся ксантогенатов металлов с их поверхности (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

Результаты исследований (Абрамов, 1978; 1986) показали, что сорбированный на поверхности окисленных минералов меди и свинца ксантогенат или диксантогенид довольно устойчив по отношению к абразивному воздействию. Так, плотность сорбции ксантогената на малахите после перемешивания его в течение 20 мин с кварцем, самородной серой или гидрофобизированным пирротином уменьшилась только на 10—15 %, на церуссите — на 12—17 %.

Закрепившийся на поверхности окисленных минералов собиратель, устойчивый по отношению к абразивному воздействию, довольно легко может быть удален с поверхности при аэрации пульпы. В опытах с небольшим сливом поверхностного слоя раствора за довольно короткое время пузырьками воздуха выносилась на поверхность (при полном отсутствии флотации минерала) и уходила в слив основная масса ксантогената с поверхности малахита и церуссита. Однако полной «десорбции» собирателя пузырьками воздуха достигнуть не удастся. Плотность сорбции «неудаляемого» ксантогената на поверхности церуссита составляла 0,6—1,5 условного монослоя, а на поверхности более пористого малахита — около двух условных монослоев. Можно предполагать, что «неудаляемый» ксантогенат обусловлен закреплением его в порах и микротрещинах минеральной поверхности с образованием на ней смешанных гидрато- или карбонатоксантогенатов. В противоположность ксантогенату диксантогенид удаляется пузырьками воздуха с поверхности окисленных минералов меди, свинца и цинка практически полностью.

В кристаллических решетках окисленных минералов доля ионных связей гораздо больше, чем в решетке сульфидов, что должно приводить к более активному взаимодействию их поверхности с дипольными молекулами воды и созданию более прочной гидратной оболочки, чем сульфидных минералов (Абрамов, 1993 а, Абрамов и др., 1982). В то же время параметры их кристаллических решеток (Глембоцкий и Анфимова, 1966) довольно сильно отличаются от параметров кристаллической решетки ксантогената (Абрамов, 1993 а) и поэтому трудно рассчитывать на плотную упаковку углеводородных

цепей сорбированного ксантогената, способную в достаточной степени предотвратить взаимодействие минеральной подкладки с полярными молекулами воды. Более вероятна рыхлая структура образовавшегося на поверхности ксантогената металла (Абрамов, 1978). Высокой степенью пористости сорбционного слоя в значительной мере объясняется возможность «многослойной» сорбции ксантогената на исследуемых минералах (см. рис. 4.3). Рыхлая структура поверхностных слоев собирателя, по мнению А.М. Годена (1959), может допускать перекристаллизацию их с образованием мозаичных покрытий из толстых пленок, перемежающихся с участками, свободными от собирателя. Мозаичные образования собирателя могут служить центрами налипания образующихся в объеме раствора ксантогенатов металла.

Гидрофильная природа минеральной подкладки должна значительно ухудшать адгезию мозаичных образований собирателя к поверхности. Их адгезия оказывается достаточной, чтобы противостоять абразивному воздействию благодаря тому, что образованиям ксантогенатов металлов энергетически выгоднее находиться на слегка гидрофобной поверхности минералов, чем в объеме воды, поскольку энергия взаимодействия молекул воды друг с другом гораздо больше энергии взаимодействия молекул воды с гидрофобным ксантогенатом металла. Однако энергия взаимодействия образований ксантогенатов металла с минеральной подкладкой оказывается значительно меньше энергии взаимодействия их с поверхностью пузырька воздуха. Удерживаемые поверхностью образования ксантогенатов металлов играют в этом случае роль гидрофобных шламов, которые при контакте с пузырьком воздуха легко отрываются от поверхности, не приводя к флотации минеральных частиц. Аналогичная картина наблюдается, очевидно, когда собиратель на поверхности представлен капельками диксантогенида. Следует отметить, что при физической сорбции капелек диксантогенида гидрофильная природа поверхности проявляется еще сильнее и флотируемость минералов (при прочих равных условиях) хуже, чем при наличии на ней продуктов химического взаимодействия с ксантогенатом (см. рис. 4.3, б).

Наблюдаемые явления объясняют неудачные попытки использования для флотации окисленных минералов меди в промышленных условиях более активных по сравнению с ксантогенатами собирателей, например нафтазолтионов (предложен-

ных Г.Н. Тюренковым и И.А. Каковским), дитиокарбаматов, тиоамидов (предложенных Циммерлеем и Уилсоном), меркаптанов, тиофенолов и других соединений, образующих трудно-растворимые соединения с катионами тяжелых металлов. За исключением меркаптобензотиазолов, применяющихся иногда в сочетании с другими собирателями, перечисленные реагенты на практике не получили распространения (Абрамов, 1986).

Эффективная флотация окисленных минералов цветных металлов с сульфгидрильными собирателями в промышленных условиях достигается лишь после предварительной их сульфидизации.

При взаимодействии окисленной минеральной поверхности с сульфидными ионами на ней протекает обычная обменная химическая реакция, в результате которой образуется пленка сульфидных соединений (Bustamante and Castro, 1975; Castro et al., 1974 a; Zhou and Chander, 1993). Уменьшение доли ионных и возрастание доли ковалентных связей (с некоторой примесью металлической связи) в ней приводит к значительному повышению степени гидрофобности поверхности, например малахита и церуссита [по данным П.А. Ребиндера и И.Н. Шоршера, 1957], увеличивает адгезию образующегося ксантогената металла, диксантогенида или аполярной жидкости (Bustamante and Castro, 1975) и вероятность распространения по ней периметра контакта с пузырьками воздуха (Абрамов, 1986).

Результаты исследований (Абрамов, 1969, 1986; Абрамов и Михайлова, 1978, а, b) позволяют считать, что хорошая флотиримость сульфидизированных окисленных минералов меди и свинца обусловлена не только повышением степени гидрофобности их поверхности при сульфидизации, но и возможностью образования на сульфидизованной поверхности смешанных покрытий собирателя, состоящих как из химически закрепившегося ксантогената, так и физически сорбированных на нем молекул диксантогенида. Образование таких покрытий собирателя оказывается возможным благодаря проявлению полупроводниковых свойств сульфидной пленки, выражающемуся в частичном окислении сорбированного ксантогената на поверхности до диксантогенида.

Наблюдается довольно резкая зависимость флотиремости, например сульфидизированного малахита и церуссита, от наличия и содержания диксантогенида в сорбционном слое собирателя на их поверхности (рис. 4.4).

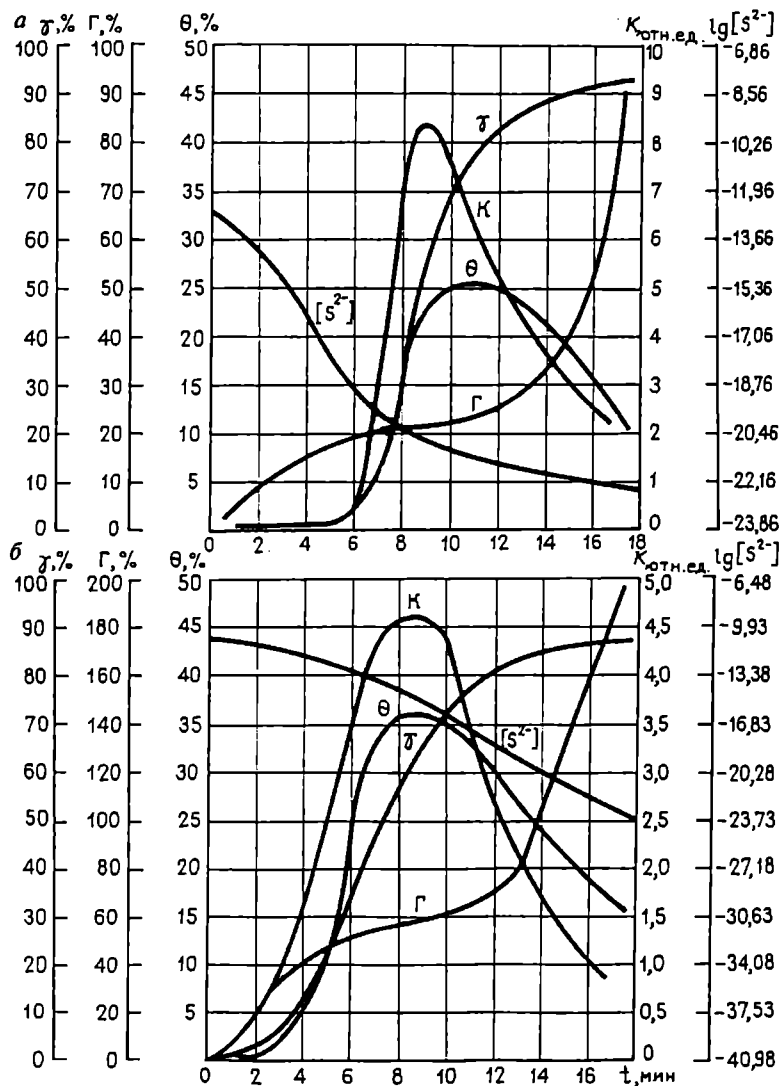


Рис. 4.4. Влияние времени t флотации и $[S^{2-}]$ на общую сорбцию Γ (% условного моно слоя) ксантогената, содержание θ (% общей сорбции собирателя) диксантогенида в сорбционном слое, извлечение γ и скорость K флотации (рассчитанную по уравнению К.Ф. Белоглазова) церуссита (а) и малахита (б) в присутствии сернистого натрия при рН $9,5 \pm 0,1$ и концентрации бутилового ксантогената калия 20 мг/л

Излишне высокая концентрация сульфидных ионов в растворе в течение несколько минут предотвращает образование диксантогенида и флотацию сульфидизированных малахита и церуссита, несмотря на наличие на их поверхности химически закрепившегося ксантогената. Появление диксантогенида в сорбционном слое собирателя после соответствующего понижения $[S^{2-}]$ в результате протекающих реакций сульфидизации и окисления сульфидных ионов вызывает бурную флотацию минералов (см. кривые θ , γ , K на рис. 4.4). При этом общая плотность сорбции Γ собирателя изменяется весьма незначительно и в условиях максимальной скорости K их флотации не превышает условного монослоя. Дальнейшее увеличение общей плотности сорбции, обусловленное окислением сульфидной пленки (из-за недостаточной уже $[S^{2-}]$ в пульпе) и сопровождающееся уменьшением содержания диксантогенида в сорбционном слое, приводит не к возрастанию, а к понижению скорости флотации обоих минералов.

Аналогичные результаты получены на других минералах меди (азурите, куприте, халькопирите) и свинцовых минералах (галените, англезите, вульфените и пироморфите).

Очевидно, что максимальная скорость флотации K минералов соответствует оптимальной $[S^{2-}]$ в пульпе при данном значении рН.

Экспериментальные значения $[S^{2-}]$, обеспечивающие максимальную скорость флотации различных минералов меди при разных значениях рН, показывают (рис. 4.5), что они не зависят от месторождения, с которого взяты минералы, но значительно зависят от рН пульпы и концентрации в ней собирателя.

Полученные значения $[S^{2-}]$ не совпадают со значениями, соответствующими началу окисления сульфидной поверхности, и значениями $[S^{2-}]$, соответствующими граничному условию постоянной сульфидизации малахита, азурита, куприта, и, следовательно, не могут быть объяснены с этих позиций. В обоих случаях при всех значениях рН они, во-первых, меньше и, во-вторых, различны для разных минералов, что противоречит наблюдаемой закономерности $[S^{2-}] = f(\text{pH})$, приведенной на рис. 4.5.

Оптимальные условия сульфидизации и флотации окисленных минералов меди (малахита, азурита, куприта) и окисленного халькопирита соответствуют оптимальным условиям

флотации халькозина и ковеллина в присутствии сульфидных ионов (при окислении сульфидной серы до S^0) и при использовании в качестве собирателя бутилового ксантогената описываются следующей количественной зависимостью между концентрациями сульфидных, ксантогенатных и водородных ионов (Абрамов и Михайлова, 1978 а, б):

$$\lg [S^{2-}]_{кр} = -16,1 + \lg [\text{But Kx}] + pH. \quad (4.14)$$

Значение свободного члена ($-16,1$) в полученной зависимости является средним между его значениями в аналогичных зависимостях для халькозина ($-15,8$) и ковеллина ($-16,4$). Поскольку значения свободного члена для борнита ($-16,5$) и ковеллина ($-16,4$) также близки, можно считать, что оптимальные условия флотации окисленных минералов (малахита, азурита, куприта) и сульфидов меди (халькопирита, халькозина, ковеллина, борнита) практически одинаковы. Поэтому оптимизация флотации как сульфидных, так и окисленных минералов меди в присутствии сульфидизатора должна осуществляться в соответствии с одной и той же зависимостью между концентрациями сульфидных, водородных и ксантогенатных ионов в пульпе [уравнение (4.14)].

Причина принципиально одинакового поведения окисленных и сульфидных минералов меди в присутствии сульфидных ионов в пульпе — образование на их поверхности одинаковых промежуточных между CuS и Cu_2S соединений. Некоторая неопределенность состава обусловлена отмеченной А.М. Годеном (1959) способностью S^0 , образующейся при окислении сульфидных ионов, растворяться в сульфидной пленке Cu_2S , вызывая исключительную подвижность ионов меди в ней и, как следствие, образование CuS .

Обоснованность такого предположения подтверждается результатами электрохимических исследований с использованием метода снятия кривых заряжения минеральных электродов (Абрамов, 1978). Значения потенциалов, например, поверхности халькопирита в широком диапазоне концентраций сульфидных ионов практически совпадают со значениями потенциалов, рассчитанными из условия межфазных переходов: $CuFeS_2 \rightarrow CuS, FeS, S^0$; $CuFeS_2 \rightarrow CuS, FeS, Fe(OH)_3, S^0$ и $CuFeS_2 \rightarrow Cu_2S, FeS, Fe(OH)_3, S^0$.

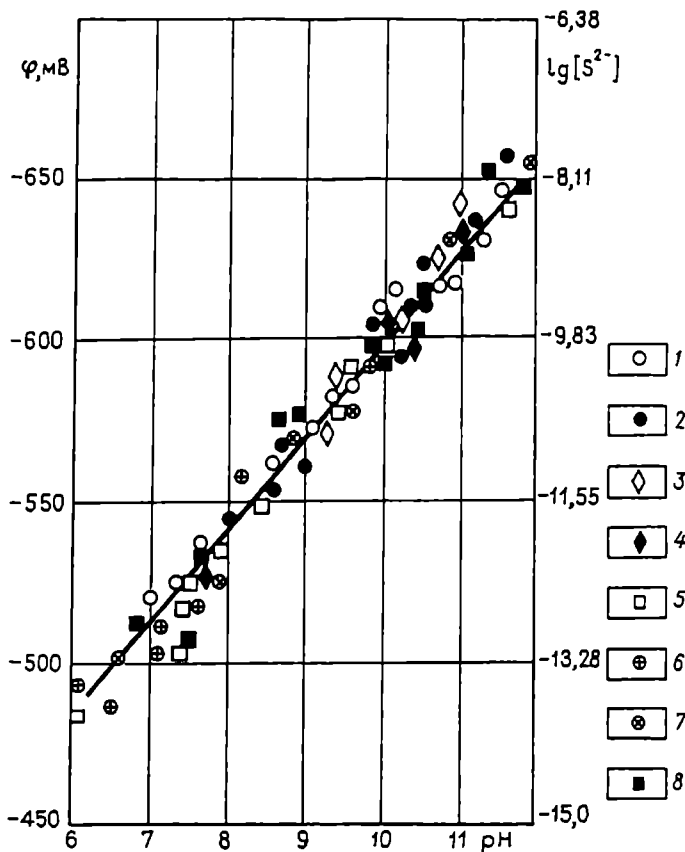


Рис. 4.5. Влияние pH на оптимальную концентрацию сульфидных ионов $[S^{2-}]$, моль/л, обеспечивающую максимальную скорость флотации сульфидизированных медных минералов при концентрации бутилового ксантогената в пульпе $1,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

1 — малахит Зыряновского и Кальмакырского месторождений; 2 — смесь малахитов разных месторождений; 3 — азурит Зыряновского, Дзезказганского и Кальмакырского месторождений; 4 — куприт Зыряновского месторождения; 5 — халькопирит Зыряновского и Кафанского месторождений; 6 — ковеллины уральских месторождений; 7 — халькозин Дзезказганского месторождения; 8 — окисленные и сульфидные минералы меди при флотации окисленных руд Снегиревского месторождения; φ — потенциал сульфидсеребряного электрода относительно хлорсеребряного

О преимущественном образовании CuS на окисленной поверхности сульфидов меди и окисленных медных минералов в присутствии сульфидизатора свидетельствуют результаты рентгенометрического анализа (Абрамов и др., 1980 б). Дифракционные максимумы в полученной, например, для сульфидизированного малахита дифрактограмме (рис. 4.6, а) близки к таковым для ковеллина (рис. 4.6, б), а не халькозина (рис. 4.6, в).

Результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры образующихся пленок подтверждают образование ковеллина в виде очень мелких пластинчатых частиц размером в сотые доли микрометра.

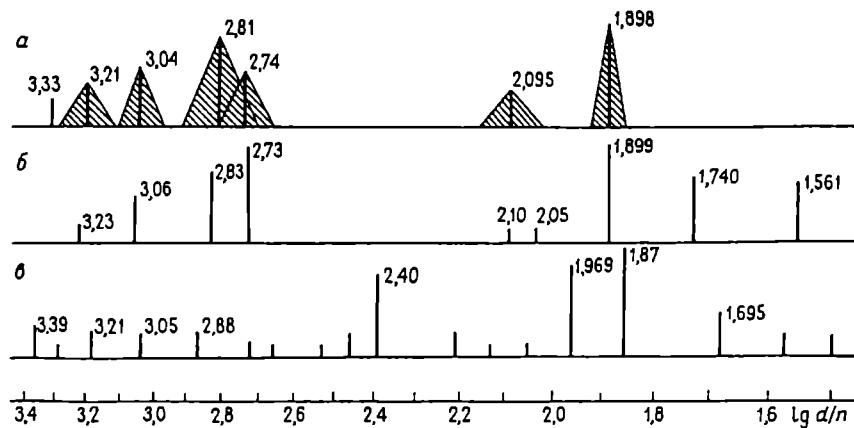
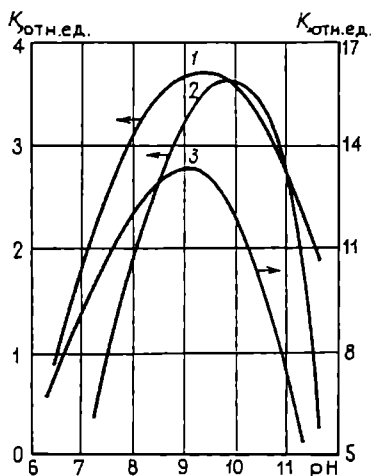


Рис. 4.6 Рентгенограммы сульфидизированного малахита (а), ковеллина (б) и халькозина (в)

Рис. 4.7 Влияние рН на изменение скорости флотации K окисленных медных минералов — малахита, азурита, куприта (1) — и халькопирита (2), а также минералов меди из смешанной руды Снегиревского месторождения (3) в присутствии сульфидизатора



Анализом значений скорости флотации K «чистых» минералов при оптимальных значениях $[S^{2-}]$ установлено, что наибольшие из них наблюдаются для всех флотируемых минералов меди (см. рис. 4.5) при рН 8—10 (рис. 4.7).

Оптимальные значения рН можно связать с оптимальными условиями образования как сульфидной пленки необходимой структуры, так и сорбционного слоя собирателя необходимого состава на поверхности сульфидизированных минералов. Превышение значений рН над оптимальными сопровождается уменьшением скорости сульфидизации, например малахита, и уменьшением плотности сорбции сульфидных собирателей на его поверхности.

В общем случае (Митрофанов, 1967) сорбция Γ сульфидных ионов на поверхности минералов меди возрастает с увеличением концентрации C сернистого натрия

$$\Gamma = (1/n) \lg C + a \text{ (где } n \text{ и } a \text{ — постоянные),}$$

продолжительности t контакта минерала с раствором:

$$\Gamma = m \lg t + b \text{ (где } m \text{ и } b \text{ — постоянные)}$$

и повышением температуры раствора. Скорость роста и толщина сульфидной пленки при этом определяются скоростью диффузии ионов S^{2-} через пленку и различны для разных минералов меди. Наиболее плотная пленка сульфидных соединений образуется на азурите, более рыхлая — на малахите. Процесс сульфидизации хризоколлы идет очень медленно, требует высоких концентраций сульфидизатора и сопровождается, во-первых, отслаиванием образующегося сульфида меди с поверхности из-за несоответствия параметров кристаллических решеток минерала и сульфидной пленки (Годен, 1959) и, во-вторых, обеднением поверхности катионами меди, из-за кристаллохимических особенностей хризоколлы (Митрофанов и др., 1984).

Образованием коллоидных частиц сульфидных соединений, и иногда в значительных размерах (Осолодков, 1956), сопровождается сульфидизация практически всех окисленных минералов меди. Уменьшить коллоидообразование и ускорить рост сульфидной пленки можно, как показали Стригин и Кушникова (1955), с помощью добавок сульфата аммония. По их мнению, это достигается за счет понижения рН до оптимальных значений, коагуляции или укрупнения коллоидных частиц

на поверхности и уменьшения их переходов в объем жидкой фазы, ослабления связей в поверхностном слое минералов вследствие его ионизации с образованием медно-аммиачных комплексов и повышения скорости реакций сульфидизации. Уменьшить коллоидообразование, хотя и в меньшей мере, можно также посредством добавок сульфата алюминия, вызывающего понижение рН пульпы и коагуляцию коллоидных частиц сульфида меди.

Сульфидизация карбонатов и оксидов меди улучшает сорбцию сульфгидрильных собирателей на их поверхности. Добавки сульфата аммония повышают скорость их сорбции (Стригин и Кушникова, 1955; Zhang and Poling, 1991) и уменьшают вредное влияние солей кальция и магния, увеличивая их растворимость и предотвращая тем самым цементацию ими сульфидизированной поверхности минералов (Абрамов, 1993).

Сульфидизация хризоколлы, наоборот, ухудшает закрепление собирателей в связи с удалением с ее поверхности катионов меди в виде коллоидных сульфидных соединений и обнажением силикатных ионов, не способных к сорбции сульфгидрильных собирателей. Незначительная плотность сорбции собирателя на поверхности сульфидизированной (и несульфидизированной) хризоколлы, депрессирующее действие на ее флотацию основного продукта окисления сульфидизатора — тиосульфата (Castro et al., 1974 b) — и солей жесткости (по данным Х. Сото, В. Алиага, П. Риверос) являются основными причинами весьма плохой флотуемости хризоколлы сульфгидрильными собирателями после предварительной сульфидизации (Абрамов, 1986).

Пленка сульфида меди, образуемая на поверхности окисленных медных минералов, недостаточно устойчива (Шоршер, 1976; Fuerstenau and Raghavan, 1986). Она представляет собой рыхлый с несовершенной кристаллической структурой осадок. На малость кристаллических блоков и несовершенство кристаллической структуры образующегося слоя сульфида указывает, например, размытие дифракционных максимумов (см. рис. 4.6, а).

Недостаточная прочность закрепления и легкая отслаиваемость сульфидных пленок с поверхности обусловлены не только несоответствием параметров кристаллических решеток сульфидизируемого минерала и образующегося сульфида меди, но и отталкиванием одноименно заряженных минеральной подкладки и сульфида меди (Шоршер, 1976), которое усилива-

ется с возрастанием избыточных концентраций сульфидизатора в пульпе. Отслаивание сульфидных пленок с поверхности сульфидизируемых минералов усиливается также с возрастанием турбулентности пульпы в зоне импеллера флотационных машин (по данным Д. Роберта) и абразивным действием более твердых частиц пульпы. Кроме того, следует учитывать, что сульфидные пленки обладают меньшей химической устойчивостью по отношению к кислороду, чем поверхность сульфидных минералов меди (Soto and Laskowski, 1973).

Образование рыхлого гидрофобного осадка на поверхности сульфидизируемых минералов меди и быстрое окисление его в процессе флотации требуют для получения высоких технологических показателей при флотационном обогащении окисленных и смешанных медных руд минимального времени перемешивания с сульфидизатором и собирателем при тщательном контроле и регулировании оптимального соотношения концентраций реагентов в пульпе в соответствии с уравнением (4.14).

Хорошими собирателями сульфидов меди и железа, карбонатов, галоидных соединений и оксидов меди являются оксигидрильные собиратели — карбоновые кислоты и их мыла. Максимальная флотируемость их при больших расходах собирателя наблюдается при pH 9—10, при малых расходах — в нейтральной среде. При одинаковом расходе собирателя флотируемость минералов убывает в ряду: сульфиды — карбонаты — атакамит — оксиды меди (Абрамов, 1986).

Сравнение сорбции Γ_0 и Γ олеата и флотируемости γ_0 и γ пирита и халькопирита до и после удаления из сорбционного слоя собирателя молекул олеиновой кислоты, а также определение значений электродного потенциала ϕ минералов в отсутствие собирателя и его изменение $\Delta\phi$ при постоянной исходной концентрации олеата натрия, но при различных значениях pH (Абрамов, 1968 b) показывают (рис. 4.8), что, как и в случае с сульфгидрильными собирателями, только часть сорбировавшегося собирателя закрепляется химически (кривая Γ). Это подтверждается как сдвигом электродного потенциала сульфидов в отрицательную сторону (кривая $\Delta\phi$), так и симбатностью кривых Γ и $\Delta\phi$.

Вместе с тем на обоих минералах химическая фиксация олеата сопровождается его физической сорбцией. Показателем является разность $\Gamma_0 - \Gamma$. Доля хемосорбированного олеата Γ ,

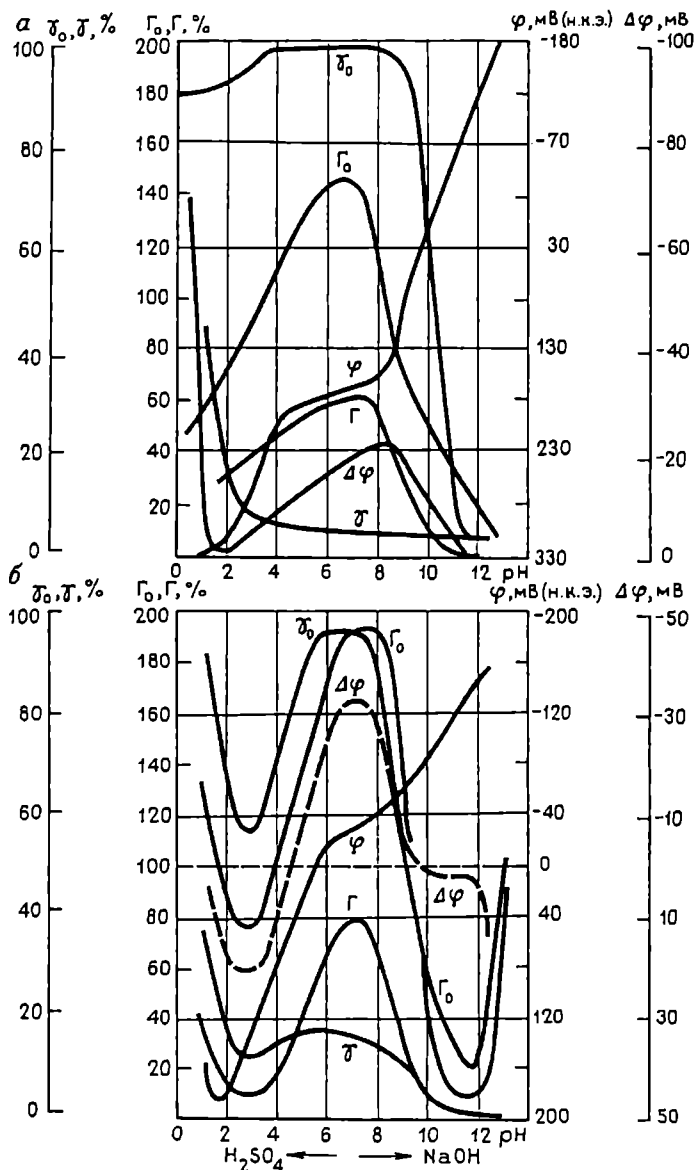


Рис. 4.8. Влияние pH на электродный потенциал φ пирита (а) и халькопирита (б) в отсутствие собирателя, его изменение $\Delta\varphi$ при постоянной исходной концентрации олеата натрия, а также на сорбцию Γ_0 , Γ (в % условного моно-слоя) олеата и флотуируемость γ_0 , γ сульфидов до и после удаления с их поверхности физически сорбированного собирателя при исходной концентрации олеата натрия в опытах с халькопиритом 5 мг/л, с пиритом — 20 мг/л

считая от общего количества закрепившегося собирателя Γ_0 , не превышает 45—50 % на пирите и 37—42 % на халькопирите (кривые Γ и Γ_0). Преимущественно физическая сорбция собирателя на халькопирите в кислой (рН 2—4,5) и щелочной (рН больше 10) среде подтверждается положительными значениями $\Delta\phi$ (см. рис. 4.8, б).

Полученные результаты показывают, что слой только одного химически закрепившегося олеата (после удаления из сорбционного слоя собирателя физически сорбированных форм олеиновой кислоты) обладает гораздо худшей флотационной активностью, чем смешанная пленка физически и химически закрепившегося собирателя. Например, при плотности сорбции Γ химически закрепившегося олеата 62 % условного монослоя флотируемость пирита составляет 8—10 % (см. рис. 4.8, а, кривые Γ и γ при рН 7). При той же плотности общей сорбции Γ_0 собирателя при рН 1,4 и 9,4, когда в сорбционном слое присутствует 52—55 % физически сорбированного собирателя, пирит флотируется на 88—92 % (см. рис. 4.8, а, кривые Γ_0 и γ_0 при рН 1,4 и 9,4). Подобная картина наблюдается для халькопирита (см. рис. 4.8, б), других сульфидов и окисленных минералов меди.

По данным Т. Вакаматсу, К. Такахаша, С. Иошида, малахит хорошо флотируется смесью δ -аминовалериановой кислоты с ксантогенатом при значениях рН, когда молекулы кислоты находятся в дипольной форме. В этом случае сорбция ксантогената на поверхности малахита возрастает тем больше, чем длиннее его углеводородная цепь. Расчетами, выполненными для супермолекулы, состоящей из дипольного иона кислоты и этилксантогенатного иона, показано, что они должны сорбироваться на поверхности малахита более плотно, чем каждый из них по отдельности.

Возможными собирателями при флотации окисленных и сульфидных минералов меди являются хелатные реагенты: гидроксаматы (Hanson and Fuerstenau, 1991) и оксимы (Somasundaran et al., 1993). Высокую устойчивость поверхностных соединений оксимов объясняют наличием сильных ионно-дипольных связей между адсорбатом и адсорбентом (Aliaga and Somasundaran, 1988).

Хризоколла, другие силикаты и алюмосиликаты меди (бирюза, элит и др.) оксигидрильными (как и сульфгидрильными) собирателями флотируются плохо. Катионы меди в них, способные реагировать с анионными собирателями, как бы закрыты слоем силикатных ионов, а доступные для реакции с ними катионы непрочно связаны с решеткой минералов (Митрофанов и др., 1984).

В результате многочисленных исследований предложен ряд способов и методов улучшения флотуемости хризоколлы и других окисленных минералов меди (куприта, тенорита и др.). К наиболее распространенным из них относятся способы и режимы, основанные:

- *на применении высокоактивных собирателей*, например, циклогексилбутилового или моноциклогексилового дитиокарбаматов без предварительной сульфидизации или меркаптобензотиазола и его производных в смеси с крезильовым дитиофосфатом после предварительной сульфидизации в нейтральной или слабощелочной среде (Глембоцкий и Анфимова, 1966; Fuerstenau and Raghavan, 1986);
- *на сульфидизации в особых условиях*, например, сероводородом или сернистым натрием при pH около 4 с последующей флотацией бутиловым ксантогенатом и сосновым маслом или мылами карбоновых кислот при pH 8—9. Т.Г. Гуцалюк, М.А. Соколов, А.И. Кораблина предлагают осуществлять сульфидизацию сероводородом при 150—300 °С с последующей флотацией в нейтральной среде (pH 6,5—7,5) смесью изоамилового ксантогената, алкилфенилсульфоната и реагента ОПСМ (Абрамов, 1986). Показано (Castro et al., 1974; Fuerstenau and Raghavan, 1986), что тепловая обработка при температуре 350—400 °С повышает флотуемость хризоколлы вследствие уменьшения поверхности микропор и удаления хемосорбированного слоя воды;
- *на ионизации поверхностного слоя*. Например, Г.А. Вестенхолм и Д.Х. Шулман перед флотацией ксантогенатом или карбоновыми кислотами предлагают проводить обработку пульпы сначала разбавленным раствором аммиака и только затем сероводородом или проводить флотацию без сульфидизации жирной кислотой, предварительно нейтрализованной аммиаком (Абрамов, 1986). В США в качестве

реагента для флотации окисленных минералов меди предложен продукт конденсации, полученный из смеси замещенного фенола, алкиленовых полиаминов и формальдегида (Абрамов, 1986);

- *на применении реагентов-активаторов*, например растворимых фосфатов перед флотацией эмульсией стеариновой кислоты, керосина и олеата натрия или медного купороса после сульфидизации, но перед флотацией с 2-меркаптобензотиазолом. Х. Накадзава, С. Омори, К. Сумитомо предлагают пульпу перемешивать с таким органическим активатором, как бензотриазол и (или) алкилбензотриазол, а флотацию проводить смесью первичного амина (в качестве катионного собирателя) и олеатом и (или) ксантогенатом (в качестве анионного собирателя). Д.В. Скотт рекомендует применять комплекс бензотриазола и эмульсию различных углеводородных масел. С. Мукаи и Т. Вакаматсу предложили для активации хризоколлы перед ее флотацией амиловым ксантогенатом применять хелатообразующие реагенты, обладающие большим сродством к меди: салицилальдоксим, 8-оксихинолин, α -бензоиноксим. Использование их для активации значительно повышает сорбцию собирателя на поверхности хризоколлы и ее флотируемость (Абрамов, 1986);

- *на применении реагентов-собирателей с функционально-аналитической группой для меди*, избирательно связывающих, осаждающих медь или образующих с ней внутрикомплексные соединения. Так, в США в качестве собирателя предложен анти-5-нонил-2-гидроксibenзол-фенолоксим (патент США 4130415), другие оксимы (Somasundaran et al., 1993; и другие.), в Японии — нитрозофенилгидроксиламин, 2-гидрокси-5-нонилбензофеноноксим (Т. Вакаматсу) как для самостоятельного применения, так и в сочетании их с топливным маслом и ксантогенатом. Р.В. Людтом и О.С. де Виттом для флотации силикатов меди предложены алкилзамещенные трифенилметановых красителей, например, малахитовой зелени с октиловым радикалом, институтом «Механобр» в России, М.С. Фюрстенау и Н.Д. Петерсеном в США и Т. Вакаматсу в Японии — алкилгидроксамовые кислоты (реагент ИМ-50) с радикалом C_5-C_{10} (Абрамов, 1986).

Флотируемость хризоколлы гидроксаматом (по данным Б.Р. Палмера, Б.Г. Гутierrez, М.С. Фюрстенау) связана с гидролизом ионов металла. Максимальная флотируемость ее наблюдается при тех же значениях pH, что и перезарядка поверхности в присутствии ионов Cu^{2+} , соответствующая максимальной $[\text{SiOH}^+]$. Анализ ИК-спектров хризоколлы после ее контакта с собирателем свидетельствует о наличии осажденного гидроксамата меди на поверхности (Абрамов, 1986). Присутствие на поверхности нерастворимого комплекса с металлом, по мнению Н.Д. Петерсона, М.С. Фюрстенау, Р.С. Рикарда и Д.Д. Миллера, является необходимым условием флотации минерала и обеспечивается при pH 6 (Fuerstenau et al., 1988). Уменьшение или увеличение pH понижает, а подогрев пульпы до 50 °C повышает извлечение меди при флотации гидроксаматом. Е.В. Данилова, Л.А. Отрожденова и И.В. Михеева показали, что при этом флотируются только раскристаллизованные разновидности хризоколлы; аморфные разновидности ее флотации реагентом ИМ-50 не поддаются (Абрамов, 1986).

Несмотря на сравнительно хорошие результаты, полученные в лабораторных условиях, ни один из перечисленных методов, способов и режимов не получил подтверждения в промышленных условиях при флотации руд, содержащих хризоколлу, из-за неустойчивости, длительности и неуправляемости процесса, резкого ухудшения флотируемости окисленных минералов меди в присутствии растворимых солей, охристо-глинистых шламов или коллоидного материала, больших расходов и высокой стоимости предлагаемых реагентов. Еще большие затруднения встречаются при обогащении окисленных руд, содержащих сложные алюмосиликаты и алюмофосфаты меди и медьсодержащие гидроксиды железа (Абрамов, 1986; Митрофанов и др., 1984).

Для переработки таких руд разработана технология гидротермальной сульфидизации в автоклавах с последующей флотацией образующихся сульфидов меди (Bekturganov, 1993). Механизм гидротермальной сульфидизации включает: активацию окисленной поверхности; хемосорбцию серы на активных центрах; кристаллохимические превращения, приводящие к образованию сульфида меди и SO_2 ; диспропорционирование SO_2 в воде с образованием галогенной молекулярной серы, являющейся наиболее активным сульфидизатором.

Технология опробована на различных типах окисленных и смешанных руд Джекказганского, Удоканского и Бошекульского месторождений. Прирост извлечения меди во флотационный концентрат в зависимости от типа руды достигал 20—45 % при содержании меди в нем не менее 22—28 %. Кроме того, в разработанных условиях увеличивалось извлечение серебра на 10—20 %, по сравнению с существующей технологией флотации исходных окисленных и смешанных руд (Bekturganov, 1993).

Т. Deng и Y. Chen (1990) предложили процесс, основанный на катализе фазового перехода. В качестве сульфидизатора используется элементарная сера, катализатора — триоктилметилламмонит (ТОМА), растворителя серы — керосин. При содержании твердого в пульпе при сульфидизации 50 %, расходе серы — 5 кг/т, керосина — 30 л/т, ТОМА — 1 кг/т, соды — 0,1 моль/л, оптимальной температуре — 80 °С, продолжительности сульфидизации — 2 ч, использовании в качестве депрессора породы фторида аммония получен концентрат, содержащий 12,6 % меди при ее извлечении 81,5 %. ТОМА является не только катализатором сульфидизации, но также собирателем и пенообразователем при последующей флотации.

Л. Енбаева (1976) предложила перед флотацией окисленных минералов меди восстанавливать их поверхность до металла формальдегидом в щелочной среде. Возможность восстановления поверхности основных окисленных медных минералов — малахита, азурита, куприта и хризоколлы (Зыряновского и Кальмакырского месторождений) — до металлической меди подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа. Образующаяся при восстановлении медь находится на поверхности минералов в виде тонкодисперсной пленки достаточной толщины.

Максимальная скорость флотации восстановленных с поверхности окисленных минералов меди наблюдается при pH 9—10 и концентрации бутилового ксантогената в пульпе 80 мг/л для хризоколлы, 40 мг/л — азурита и малахита, 2,2 мг/л — куприта. С повышением pH концентрация ксантогената, необходимая для полной флотации восстановленных медных минералов, увеличивается.

Роль металлической пленки, образующейся при окисленных минералах меди при восстановлении, как и сульфидной при сульфидизации, сводится к повышению степени исходной

гидрофобности поверхности, возможности окисления части ксантогената до диксантогенида наряду с его химическим взаимодействием с поверхностью и образованию «смешанного» сорбционного слоя собирателя, обеспечивающего хорошую флотуруемость минералов. При взаимодействии как с ксантогенатом, так и с диксантогенидом на поверхности металлической меди образуется примерно одинаковый по составу сорбционный слой. Доля диксантогенида в нем увеличивается с уменьшением рН, а также в присутствии ионов меди и кислорода воздуха. Тончайшая эмульсия диксантогенида является более эффективным собирателем, чем ксантогенаты (Енбаева и др., 1976).

Образование диксантогенида на поверхности — необходимое условие и для флотации частиц цементной меди, протекающей в условиях метода ВОФ (выщелачивание — осаждение — флотация) в кислой среде (рН около 2,5—4,5) при значительной концентрации в пульпе ионов тяжелых металлов и иногда ионов хлора (Митрофанов и др., 1984).

Вследствие гидролитического разложения ксантогенатов более эффективными собирателями в этих условиях оказываются диксантогениды, обладающие более высокой устойчивостью в кислой среде. По данным Голикова (1961), извлечение цементной меди при флотации, например, бутиловым диксантогенидом на 10—20 % больше, чем бутиловым ксантогенатом. Разница в извлечениях цементной меди наиболее слабым бутиловым и наиболее сильным октиловым диксантогенидом сравнительно невелика и составляет всего 5—8 %. Лившиц и Мадиев (1960) показали, что взаимодействие диксантогенидов с поверхностью цементной меди сопровождается химической реакцией с образованием ксантогената одновалентной меди.

Наиболее высокая скорость флотации цементной меди наблюдается при рН 2,3—3,6. Увеличение рН более 4 вызывает заметное снижение скорости флотации, особенно крупных частиц, при использовании как ксантогенатов, так и диксантогенидов.

Дитиофосфаты, особенно крезильовый и ксиленоловый, в кислой среде более эффективны, чем ксантогенаты и диксантогениды. Максимальная адсорбция их на поверхности цементной меди в отсутствие ионов хлора наблюдается при рН около 3 (рис. 4.9), на поверхности сульфидов — при рН 1,5—2 (по

данным С.И. Митрофанова). Она завершается в течение первых трех минут и при дальнейшем контакте с раствором уменьшается, очевидно, в результате отслаивания с поверхности пленок образующегося дитиофосфата меди (Митрофанов и др., 1984).

В присутствии ионов хлора на поверхности меди при pH около 3 образуется пленка CuCl , значительно ухудшающая адсорбцию дитиофосфата (см. рис. 4.9), а в объеме раствора — осадок CuCl , интенсивно поглощающий собиратель из раствора. Так, при концентрации дитиофосфата 100 мг/л, ионов хлора 500 мг/л и pH 2,4 на поверхности меди адсорбируется только 32 % собирателя, а на хлопьевидном осадке — 41 %; в жидкой фазе пульпы остается 27 % собирателя (Митрофанов и др., 1984). На поверхности меди он присутствует в виде дитиофосфата двух- и одновалентной меди, в объемной фазе — в виде дитиофосфата двухвалентной меди. Максимальная адсорбция собирателя и флотированность цементной меди в присутствии ионов хлора отмечаются при значениях pH от 4 до 9 (см. рис. 4.9), когда осадок CuCl уже не образуется, а заметной конкуренции между ионами OH^- и дитиофосфата на поверхности еще не наблюдается. Полученные результаты подтверждаются данными по

флотации цементной меди из окисленных хлорсодержащих медных руд (Митрофанов и др., 1984).

Присутствие в пульпе ионов Cu^{2+} и Fe^{2+} вызывает образование осадков трудно-растворимых дитиофосфатов

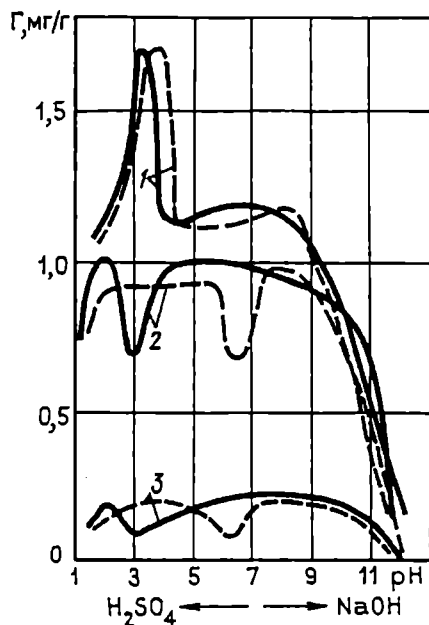


Рис. 4.9. Влияние pH на адсорбцию Γ дитиофосфата на поверхности меди при $\Gamma : \text{Ж} = 1 : 25$ и времени перемешивания 3 мин (по данным С.И. Митрофанова): 1 — 100 мг/л дитиофосфата без хлора; 2 — 100 мг/л дитиофосфата с хлором; 3 — 10 мг/л дитиофосфата с хлором; сплошная линия — при начальном pH; пунктирная — конечном pH

одновалентной меди и двухвалентного железа и окисление части собирателя до дисульфида. В связи с этим уже при концентрации ионов Cu^{2+} в пульпе 200 мг/л извлечение меди за счет удаления собирателя из раствора снижается на 10—15 %.

В результате проведенных работ по синтезу и испытанию различных соединений в качестве собирателей цементной меди сотрудниками Гинцветмета предложены гидролизованные дитиофосфаты, состоящие из смеси дитио- и монотиофосфата, не образующие труднорастворимых осадков с солями меди в объеме пульпы. Поэтому при флотации гидролизованными дитиофосфатами присутствие ионов меди до 500 мг/л практически не оказывает влияния на извлечение цементной меди. Оптимальное соотношение в гидролизованных дитиофосфатах дитио- и монотиофосфатов равно 1 : 2,5 (Митрофанов и др., 1984). При этом длина углеводородного радикала не имеет решающего значения.

4.3. СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ

Выбор схемы и метода обогащения зависит от содержания и соотношения сульфидных и окисленных форм меди, характера их вкрапленности и природы вмещающих пород.

Окисленные и смешанные медные руды в большинстве случаев характеризуются крайне неравномерной вкрапленностью минералов меди. Сростки сульфидов меди как с пиритом, так и с минералами породы обычно удастся выделить после сравнительно грубого измельчения руды до 50—65 % класса $-0,074$ мм. Для раскрытия сростков необходимо доизмельчать получаемый коллективный концентрат до 85—95 % класса $-0,074$ мм. Раскрытие основной массы окисленных минералов меди, как правило, достигается при измельчении до 70—85 % класса $-0,074$ мм (Абрамов, 1986; Zhang, 1993).

Различный характер сростков и вкрапленности сульфидов и оксидов меди, различные их флотационные свойства и склонность окисленных медных минералов к переизмельчению привели к широкому использованию на фабриках («Сакатон», «Кристмас», «Банкрофт», «Нчанга», «Камото», «Каканда», «Кольези» и др.) раздельной флотации сульфидных и окисленных минералов меди (Абрамов, 1986).

Схемы циклов флотации обычно просты, поскольку флотируемость окисленных минералов и вторичных сульфидов ме-

ди, особенно ковеллина, резко ухудшается при длительной циркуляции их в процессе.

Коллективную флотацию сульфидов меди и железа проводят с применением в качестве собирателя (50—100 г/т) этилового («Нчанга»), изопропилового («Банкрофт», «Нчанга»), бутилового («Камото»), амилового («Сакатон», «Кристмас») ксантогенатов иногда в сочетании с дитиофосфатом («Сакатон», «Нчанга») или производными меркаптобензотиазола («Кристмас»). Чем больше степень окисления поверхности сульфидов и хуже их флотируемость, тем длиннее аполярная цепь применяемого собирателя. Для активации флотации окисленных с поверхности сульфидов рекомендованы добавки алкилфенолсульфоната натрия (100 г/т) и низших жирных кислот C_7 — C_9 . Применение сильных собирателей и активных добавок позволяет также увеличить извлечение присутствующих в руде благородных металлов и куприта, но существенно ухудшает последующее разделение сульфидов меди и железа и получение высококачественных одноименных концентратов (Абрамов, 1986).

Соду или известь для создания слабощелочной среды и значительную часть собирателя для гидрофобизации сульфидов подают обычно в мельницу. Значение pH при коллективной флотации не должно превышать 8,5, чтобы обеспечить эффективную флотацию сульфидов меди и железа в концентрат при небольших расходах собирателя. Для оптимизации расхода собирателя может быть использована система автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.33.

Разделение коллективных медно-пиритных концентратов осуществляют обычно в известковой среде при pH больше 10, чтобы обеспечить депрессию сульфидов железа при наибольшей селективности флотационного процесса (Абрамов, 1983). Расход извести при этом зависит от содержания пирита и степени затронутости руды процессами окисления и находится в пределах 1—5 кг/т. Для оптимизации его может быть использована система автоматизации (см. рис. 3.34, б).

При значительной активации сульфидов железа солями меди и недостаточной эффективности депрессии их в известковой среде разделение коллективного концентрата проводят в слабощелочной (содовой или известковой) среде с добавками цианида (до 200 г/т). При этом pH не должен превышать 9 (Абрамов, 1983). При использовании системы автоматизации

(см. рис. 3.34, б) расход цианида изменяется в соответствии с уравнением (3.58).

Совместная флотация сульфидных и окисленных минералов меди в присутствии сульфидизатора при депрессии сульфидов железа известью проводится только при незначительной степени окисления и переменном содержании окисленной меди в руде (например, на фабриках «Маркоппер», «Алмалыкская», «Балхашская» и др.).

Оптимизация расходов извести (500—1500 г/т), подаваемой обычно в мельницу, и сернистого натрия (300—1000 г/т), подаваемого в цикл измельчения или основную флотацию, совершенно необходима вследствие неоднородности вещественного состава перерабатываемых руд и разной их поглотительной способности по отношению к реагентам.

Флотация окисленных минералов меди из окисленных руд или хвостов сульфидной флотации смешанных руд может осуществляться с применением:

- оксигидрильных собирателей, если порода представлена в основном силикатными минералами;
- сульфгидрильных собирателей или смеси их с оксигидрильными после предварительной сульфидизации окисленных медных минералов при любом составе породы, если она не содержит минералов марганца;
- сульфгидрильных собирателей после предварительного восстановления поверхности окисленных минералов до металлической меди, если минералы меди представлены в основном связанной медью.

Флотация окисленных минералов меди с *оксигидрильными собирателями* используется при силикатной или глинистой породе в руде с незначительным содержанием карбонатов и гидроксидов железа.

В качестве оксигидрильных собирателей применяют жирные кислоты, их мыла или смеси жидких и твердых жирных кислот. Ю.А. Мартьяновым, П.Я. Любманом, Н.И. Мартьяновой предложено использовать в качестве эффективного реагента-собирателя окисленных минералов метилендифталиевую кислоту (Митрофанов и др., 1984). Для извлечения минералов меди, связанных с гидроксидами железа, Митрофанов (1967) рекомендовал применять жирные кислоты и их мыла совместно с

нейтральными маслами или продуктами перегонки нефти и угля (серным мазутом, смолами).

Селективность процесса флотации зависит в значительной мере от эффективности предотвращения активации силикатных минералов породы катионами щелочно-земельных и тяжелых металлов. Для этого используются или такие реагенты, как жидкое стекло, сода, фосфаты, осаждающие их в виде труднорастворимых соединений, или реагенты (например, этилендиамин, этилендиамино-тетрауксусная кислота, соли винно-каменной и лимонной кислот и др.), образующие с ними труднодиссоциируемые внутрикомплексные соединения. Нейтрализация катионов щелочно-земельных и тяжелых металлов предотвращает также осаждение собирателя в виде труднорастворимых мыл.

Для депрессии минералов породы и пептизации шламов применяют кальцинированную соду и жидкое стекло, расход которых зависит от жесткости воды и характера вмещающих пород. Оптимальное значение рН пульпы при этом составляет 9—9,5.

Эффективность действия собирателя повышается за счет предварительного его эмульгирования в подогретом до 50—60 °С растворе и подогрева всей пульпы до 30—35 °С (Митрофанов и др., 1984), в результате чего расход собирателя сокращается на 35—40 %, жидкого стекла — на 10—20 %.

Показатели обогащения значительно зависят, по данным М.Г. Флеминга и М. Рея, от качества пены. Для регулирования ее свойств используют такие реагенты, как нефть (для увеличения вязкости), октиловый спирт (для повышения хрупкости), ксантогенаты с длинной углеводородной цепью (для уменьшения обильности пены) и др.

Флотацию окисленных медных руд с помощью жирных кислот применяют на фабрике «Катанга». Окисленные медные руды, содержащие 5,5—6 % меди и 0,5—0,6 % кобальта, перерабатываемые на этой фабрике, разнообразны. Медь в них представлена в основном малахитом, порода — силикатными известняками и доломитовыми сланцами. Второстепенными минералами меди являются псевдомалахит (водный основной фосфат меди) и хризоколл. Кобальт в рудах представлен также окисленными минералами.

Для смягчения воды, депрессии минералов породы, пептизации шламов и создания рН в пульпе, равного 9—9,5, на фабрике применяют кальцинированную соду (0,6—0,8 кг/т) и жидкое стекло (0,3—0,5 кг/т). В качестве собирателя применяют смесь (0,9—1,1 кг/т), содержащую три части пальмового масла с кислотностью 75 %, одну часть легкого дизельного масла и небольшое количество неочищенного таллового масла. Смесь эмульгируют в коллоидной мельнице, подогревают до 50—55 °С и подают в начало основной флотации. Пульпу подогревают до 32—35 °С с помощью помещаемых в контактный чан змеевиков, через которые пропускают пар. Концентрат, снимаемый с первых камер основной флотации и получаемый в результате перечистки промпродуктов, содержит 24—25 % меди и 1—1,4 % кобальта при извлечении их соответственно 82—85 и 56—60 % (Митрофанов и др., 1984). Извлечение меди из классов $-0,15+0,18$ мм составляет около 90 %, а из класса $-0,018$ мм только 65 %, однако применение схемы с отдельной обработкой песков и шламов не дало ожидаемого эффекта.

Флотация с применением карбоновых кислот и других оксигидрильных собирателей — дешевый, но недостаточно селективный процесс. Окисленные медные концентраты содержат часто более 50 % породы. Кроме того, при использовании режимов с оксигидрильными собирателями хорошо извлекается только малахит, гораздо хуже куприт и совсем плохо хризокolla и другие силикаты меди (Абрамов, 1986).

Флотация окисленных минералов меди сульфгидрильными собирателями после сульфидизации — наиболее распространенный метод обогащения руд с карбонатной и сильно ожелезненной породой, когда применять жирные кислоты, их мыла и другие оксигидрильные собиратели практически нельзя. Используемые при этом на обогатительных фабриках режимы флотации ненамного отличаются друг от друга, по крайней мере в выборе реагентов.

Наиболее распространенный реагент-сульфидизатор на фабриках бывшего СССР — сернистый натрий, на других («Камото», «Кристал», «Сакатон», «Маунт Иза» и др.) — гидросульфид натрия или смесь его с сернистым натрием (Абрамов, 1986). На всех фабриках сульфидизатор подают стадийно в несколько приемов по фронту основной и контроль-

ной флотации, чтобы получить более плотную пленку сульфида меди на поверхности сульфидизируемых минералов. По данным Осолодкова (1956), при одинаковых расходах сульфидизатора количество сульфида меди, переходящего в коллоидное состояние, уменьшается с увеличением числа приемов сульфидизации. Уменьшению коллоидообразования способствует также добавка солей аммония (Стригин и Кушникова, 1955). Для предотвращения разрушения сульфидной пленки на минералах под влиянием абразивного действия твердых частиц Митрофанов (1967) рекомендует подавать сульфидизатор стадийно в слабо перемешиваемую пульпу. Уменьшение его расхода при этом возможно благодаря сокращению продолжительности сульфидизации и проведению флотации при повышенной аэрации пульпы. Чем больше содержание меди в руде, тем меньше необходимая продолжительность ее сульфидизации (Глембоцкий и Анфимова, 1966). Расход сульфидизатора возрастает с увеличением содержания в руде меди, шламов, растворимых солей и составляет на разных фабриках от 0,3 до 2 кг/т (Абрамов, 1986).

Для получения более прочной пленки сульфида на поверхности окисленных минералов, чем при обычной сульфидизации, предложены (Чижилов и др., 1941) способы интенсивной сульфидизации: измельчение руды в 15%-ном растворе сернистого натрия при 80—100 °С с последующим фильтрованием и отмывкой избытка сульфидизатора; нагрев руды в смеси с серой до 250 °С в течение 25 мин. Однако оба предложенных способа сульфидизации являются сложными, дорогостоящими и не обеспечивают значительного прироста извлечения меди при флотации.

Хотя сульфидизация при низкой щелочности пульпы (по данным Т. Вакамацу) и применение сероводорода (Глембоцкий и Анфимова, 1966) способствуют образованию на малахите сульфидной пленки повышенной прочности, оптимальное значение рН пульпы при флотации окисленных медных руд после сульфидизации равно примерно 9. Если при подаче сернистого натрия, необходимого для сульфидизации, создаются большие значения рН, скорость флотации сульфидизированных минералов меди резко уменьшается. В таких случаях целесообразны замена сернистого натрия гидросульфидом натрия (Абрамов, 1986) или тетрасульфидом натрия (Zhou and Chander, 1991, 1993) или добавка сульфата аммония (Стригин и Кушникова,

1955; Zhang and Poling, 1989, 1991). Так, добавка в пульпу сульфата аммония на Балхашской обогатительной фабрике повысила извлечение окисленной меди на 6—7 % и снизила расход сернистого натрия на 30—35 %. При обогащении окисленных медных руд месторождения Джинмин добавка сульфата аммония улучшила извлечение окисленной меди на 7—11 % при некотором повышении качества медного концентрата (Zhang, 1993).

Положительное действие сульфата и других солей аммония обусловлено не только понижением значения рН пульпы и уменьшением перехода образующегося при сульфидизации сульфида меди в коллоидное состояние, но и нейтрализацией вредного влияния солей жесткости за счет связывания их в легкорастворимые, но труднодиссоциируемые аммиачные комплексные соединения (Абрамов, 1986).

Депрессирующее действие катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} объясняется образованием на поверхности окисленных медных минералов соединений типа CaSO_4 или CaCO_3 за счет выделения ионов SO_4 или CO_3 при сульфидизации. Кроме того, эти катионы оказывают флокулирующее действие на шламы, нейтрализуя пептизирующий эффект жидкого стекла. Для уменьшения вредного влияния ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на многих фабриках применяют сульфат или хлорид аммония, моноаммонийфосфат (Абрамов, 1993).

Этилендиаминфосфат (ЭДФ) $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4]$ — является новым типом реагента — активатора флотации окисленных минералов меди. Результаты промышленных испытаний на трех фабриках показали, что при его расходах от 82 до 156 г/т извлечение окисленной меди возрастало на 5,59—11,24 %, сульфидной меди — на 0,12—1,75 % при сохранении качества концентратов на том же уровне. При этом сокращение расхода сернистого натрия достигало 34 %, а бутилового ксантогената — 43 %. Механизм действия ЭДФ вызывает увеличение скорости и плотности адсорбции сернистого натрия и ксантогената на поверхности минералов меди и их флотируемости (Zhang, 1993).

В качестве собирателей при флотации сульфидизированных минералов меди используют изопропиловый, бутиловый, изоамиловый и амиловый ксантогенаты (Абрамов, 1986). На ряде фабрик (например, «Сакатон», «Кристмас») применяют

реагенты серии 404, являющиеся производными меркаптобензотриазолов (Денисова и др., 1978).

Чаще всего собирателем служит бутиловый или амиловый ксантогенат, который подают во флотацию после каждой загрузки сульфидизатора. Расход собирателя колеблется обычно в пределах 0,1—0,2 кг/т, а при переработке богатых и сильно шламистых руд он может быть еще больше (Абрамов, 1986). Замена бутилового ксантогената изоамиловым в таких случаях позволяет иногда значительно улучшить показатели флотации. Так, И.Н. Шоршеру удалось повысить извлечение окисленной меди из пробы шламистой руды на 3—4 % (Абрамов, 1986).

Извлечение окисленной меди обычно повышается: при совместной загрузке ксантогената и азрофлота; подаче до 40 % собирателя в мельницу; применении высших ксантогенатов; добавке к собирателю технических продуктов, содержащих аполярные углеводороды. Применение сильных собирателей (меркаптанов, высших ксантогенатов и др.) может обеспечить также увеличение извлечения присутствующих в руде благородных металлов (Абрамов, 1986).

Увеличение скорости флотации имеющихся вторичных сульфидов меди может быть достигнуто применением изопропилового ксантогената (Pradip et al., 1991).

Сокращению расхода сульфгидрильных собирателей способствует активация карбонатов меди солями свинца (по данным А. Андерсена) и перемешивание рудной пульпы перед сульфидизацией с таким активатором, как бензотриазол или алкилбензотриазол (по данным Х. Накадзава и С. Омори) (Абрамов, 1986).

Депрессия минералов породы чаще всего осуществляется с помощью жидкого стекла, особенно при обогащении шламистых руд и руд с высоким содержанием в них солей магния. Для этих же целей С. Правда, В. Махович и Р. Брусак рекомендуют применять кремнефтористый натрий (до 4 кг/т) или фторкремниевую кислоту (до 2 кг/т) в цикле измельчения или по ходу процесса флотации.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) успешно используется для депрессии углеродсодержащих доломитов в рудах месторождения Ланнипинг, обладающих естественной флотируемостью вследствие присутствия в них углеродистого вещества (Zhang, 1993). В свою очередь, Chen (1985) показал, что гумат натрия является селективным депрессором алюмосиликатных и

глинистых минералов породы. Результаты промышленных испытаний подтвердили, что при его использовании качество концентрата значительно улучшается главным образом за счет уменьшения в нем содержания SiO_2 и Al_2O_3 (Zhang, 1993).

При флотации руд в морской воде применение жидкого стекла в качестве пептизатора шламистых частиц и депрессора минералов породы, по данным К. Ковачева и А. Алексова, целесообразно, так как при взаимодействии с ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} оно полностью переходит в осадок. Результаты проведенных ими исследований показали, что в таких случаях для повышения извлечения меди в концентрат необходимо увеличить расход собирателя на 80—90 % и проводить флотацию при содержании твердого в пульпе 20—23 %. В этих условиях извлечение меди в концентрат увеличивается на 3—5 % при одновременном повышении содержания меди в нем на 1,5—2 % (Абрамов, 1986).

Тщательный контроль операции сульфидизации является определяющим для получения максимального извлечения меди при флотации (Malghan, 1986). Недостаток сульфидизатора не обеспечивает успешной флотации минералов меди из-за недостаточной их сульфидизации, а избыток его — из-за депрессирующего действия сульфидных ионов.

Регулирование процесса сульфидизации может быть осуществлено по величине электрохимических потенциалов ионоселективных и сульфидсеребряных (Ag_2S) электродов. Системы с использованием ионоселективных электродов производит фирма «Амдель» (Австралия), их применяют при флотации окисленных руд с 1988 г. (Sutill Kelth, 1990). Сульфидсеребряный электрод (Ag_2S) используют в системах контроля и регулирования золотокупритовой флотации (Jones, 1991). Оптимальное значение потенциала сульфидного электрода при сульфидизации и флотации окисленных минералов меди находится в пределах 400—600 мВ (н. к. э.) при pH 9—10 (Nagaraj, 1991; Pradip et al., 1991).

Технологические показатели флотационного извлечения сульфидизированных минералов меди непосредственно зависят от того, насколько условия сульфидизации и флотации близки к оптимальным, описываемым уравнением (4.14) (Абрамов и Михайлова, 1978 а, 1978 б).

Для контроля и регулирования расходов собирателя и сульфидизатора в соответствии с данным уравнением может быть использована система автоматизации (рис. 4.10).

При работе системы в регуляторе 2 сравниваются текущие значения $[S^{2-}]$ в пульпе, поступающей на флотацию (сигнал датчика 6), со значением необходимой $[S^{2-}]$, задаваемой сигналом задатчика 1. В зависимости от знака рассогласования регулятор 2 воздействует на дозатор сульфидизатора 3 таким образом, чтобы это рассогласование стало равным нулю. Регулятор 10 управляет работой дозатора 4 ксантогената. В нем сравниваются текущие значения $[Kx^-]$ в пульпе последней камеры регулируемой операции флотации (сигнал датчика 8) со значением необходимой $[Kx^-]$, которое формируется функциональным блоком 9, на основании сигналов датчиков 6 и 7 по уравнению (4.14).

Результаты исследований, проведенных на различных пробах окисленных и смешанных руд Удоканского месторождения (рис. 4.11), показали (Митрофанов и др., 1984), что для всех испытанных типов руд, характеризующихся разным содержанием и соотношением минеральных форм окисленной и сульфидной меди, максимальное извлечение ее в цикле основной флотации при более или менее постоянных значениях

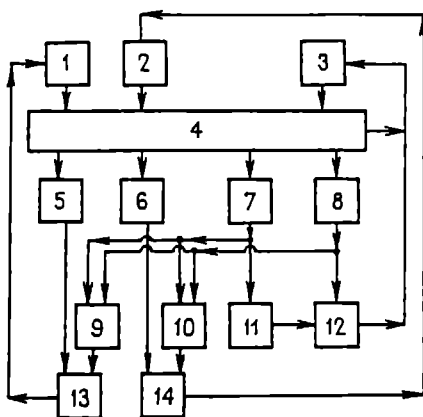


Рис. 4.10. Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования расхода реагентов

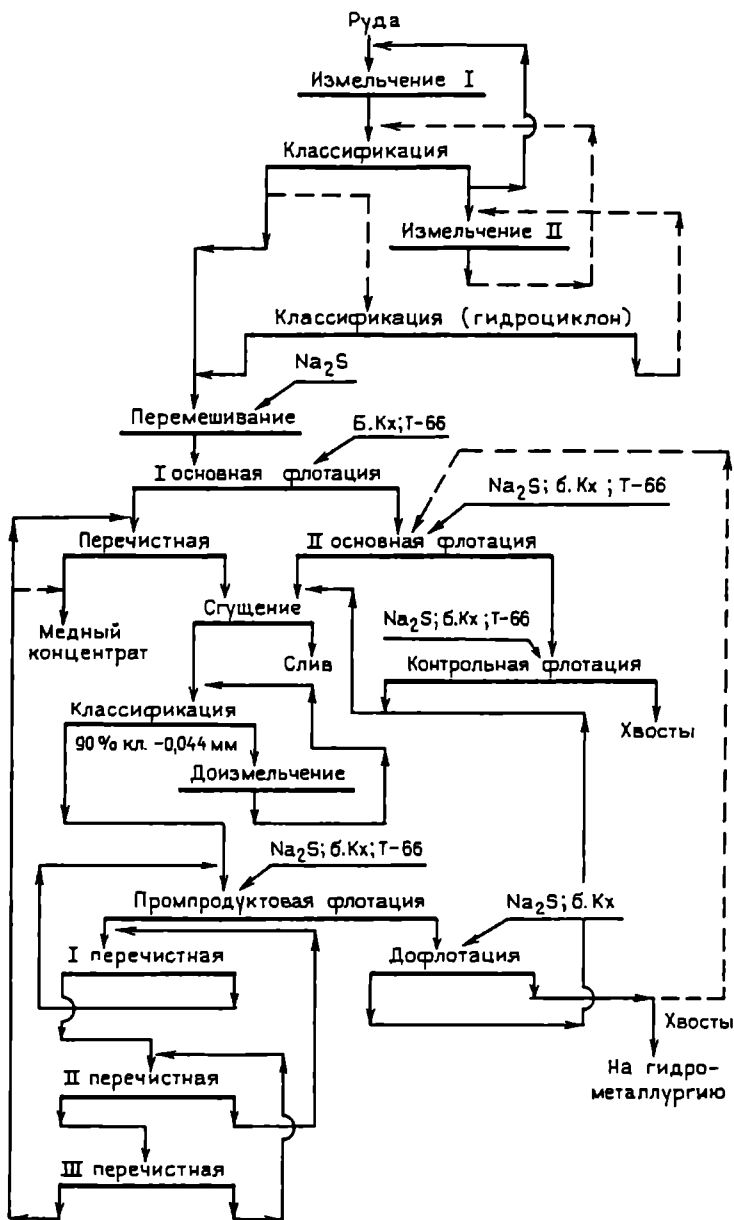


Рис. 4.11. Качественная схема флотации окисленных руд Удоканского месторождения на полупромышленной установке

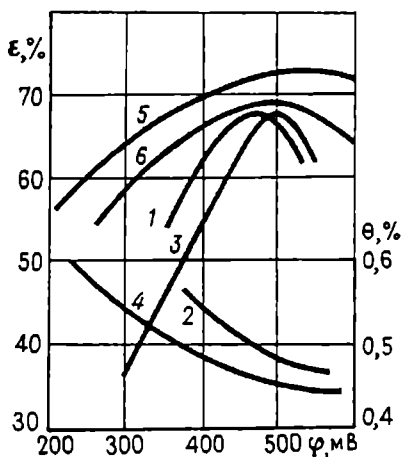


Рис. 4.12. Влияние потенциала ф-аргентитового электрода на извлечение меди в концентрат (1, 3, 5, 6) и на содержание ее в хвостах (2, 4) основной флотации (цифры — номера проб)

pH и $[S^{2-}]$ наблюдается при одинаковых оптимальных значениях $[S^{2-}]$, соответствующих значениям потенциала аргентитового электрода от -450 до -490 мВ (рис. 4.12). Оптимальная концентрация бутилового ксантогената в пульпе

составляла при этом 7—9 мг/л. Потери меди в хвостах и изменение общего ее извлечения с 81,72 до 70,78 % в оптимальных условиях сульфидизации и флотации хорошо согласуются с возрастанием содержания хризоколлы (от следов до 0,14 %) по мере увеличения степени окисления меди в исследованных рудах (с 83,0 до 96,4 %).

Автоматическое дозирование сульфидизатора на единицу массы руды или объема пульпы по содержанию окисленной меди в руде или только по значению окислительно-восстановительного потенциала пульпы не обеспечивает максимально возможного извлечения меди при флотации.

Основные потери окисленной свободной меди наблюдаются в тонких классах особенно при переработке сильношламистых руд (Абрамов, 1986). Для повышения эффективности переработки таких руд на ряде фабрик (например, «Кристмас», «Маунт Иза») используется схема с отдельной флотацией песков и шламов. При этом на фабрике «Маунт Иза», перерабатывающей окисленные медные руды, содержащие 2,9 % меди в графитизированных силикатных сланцах, шламы флотируют в открытом цикле. Получаемый низкосортный медный продукт (около 3,4 % меди) с высоким содержанием силикатов используют непосредственно при плавке. Куприто-малахитовый концентрат песковой флотации содержит 29,1 % меди при извлечении ее 83,2 % (Томова и др., 1971).

Флотация окисленных минералов меди смесью сульфгидрильных и оксигидрильных собирателей после предварительной сульфидизации применяется на некоторых зарубежных фабриках («Банкрофт», «Нчанга» и др.). Так, на фабрике «Банкрофт» в качестве собирателя помимо изопропилового ксантогената используют также хлопковое масло, которое является одновременно и пенообразователем. Сульфидизация поступающих на флотацию хвостов сульфидной флотации осуществляется гидросульфидом натрия (0,68—0,9 кг/т). Получаемый окисленный концентрат содержит 16,5 % меди при извлечении ее 33 %. Общее извлечение меди на фабрике в окисленный и сульфидный (содержащий до 60 % меди) концентраты составляет 83 % (Томова и др., 1971).

На обогатительной фабрике в Заире, перерабатывающей доломитовые медные руды, сульфидизацию осуществляют также гидросульфидом натрия (1,5—2,5 кг/т), который подают в несколько точек основной и контрольной флотации. Для пептизации шламов пульпу перед флотацией обрабатывают жидким стеклом (0,15—0,2 кг/т). В начало основной флотации вместе с основным маслом подают амиловый ксантогенат (40—50 г/т) и эмульсию газойля (75—100 г/т) с пальмовым или талловым маслом (10 г/т). Из руды, содержащей 4—5 % меди, после одной перемешки получают концентрат с содержанием 20—25 % меди (Митрофанов и др., 1984).

Сульфидизатором окисленных минералов меди при извлечении их из хвостов сульфидной флотации на фабрике «Нчанга» является гидросульфид натрия (1,1—1,3 кг/т), подаваемый в начало цикла основной флотации. Оптимальные значения pH в пределах 9—9,5 поддерживают небольшими добавками извести. Использование каустической соды и силиката натрия для пептизации шламов не дало положительных результатов и от их применения отказались. В качестве собирателя используется сочетание амилового ксантогената (35 г/т) и пальмового масла (40—75 г/т). Добавки нефти (57 г/т) понижают вязкость пальмового масла и, действуя как модификатор пены, повышают селективность его действия. Максимальное извлечение окисленной меди достигается только с применением ксантогената. Окисленный концентрат подвергается гидроциклонированию с получением в виде песков богатого окисленного концентрата, объединяемого с богатым сульфидным концентратом (содержащим 50—55 % меди), и в виде слива —

бедного окисленного концентрата (10—12 % меди), который объединяется с бедным сульфидным концентратом, содержащим после обжига 12—15 % меди. Богатый концентрат направляется на плавку, бедный подвергается выщелачиванию. Остаток выщелачивания подвергают перефлотации для доизвлечения сульфидов, которые подшихтовывают к богатому концентрату. Извлечение меди из руды, содержащей 4,7—5 % меди (в том числе около 3 % окисленной), составляет 80—85 %. Хвосты окисленной флотации, содержащие 0,65—0,8 % меди, подвергаются выщелачиванию для извлечения из них кислоторастворимой меди (Денисова и др., 1978; Томова и др., 1971).

Совместное применение сульфгидрильных и оксигидрильных собирателей может оказаться эффективным при флотационном извлечении окисленных минералов меди из руд Удоканского и Джезказганского месторождений. Например, М.Л. Певзнер и О.Г. Перфильев показали, что использование в окисленном цикле флотации при обогащении удоканских руд сочетания бутилового ксантогената с жирными кислотами C_7 — C_9 и несульфидизированными соединениями (представляющими собой смесь спиртов C_{18} — C_{21} , алифатических углеводородов и карбонилсодержащих соединений) повышает селективность процесса. Содержание меди в окисленном концентрате возрастает при этом с 15—17 до 32—34 % при том же извлечении ее в окисленный (66—68 %) и объединенный сульфидно-окисленный (86—87 %) концентраты. В свою очередь, отмечается значительная интенсификация флотации сульфидизированных минералов меди в окисленном цикле флотации, например, джезказганских руд при совместном использовании в качестве собирателя бутилового ксантогената (25 г/т) и алкилфенолсульфоната (40 г/т) (Абрамов, 1986).

Значительная интенсификация флотации минералов меди из окисленных и смешанных руд отмечается при совместной подаче ксантата и алкилгидроксаматных соединений (Lihua and Ruilu, 1995; Pradip et al., 1991; и другие). Результаты промышленных испытаний на фабрике «Ланнинпинг» показали, что при добавке алкилгидроксамата натрия (C_{7-9} или C_{5-9}) извлечение окисленной и сульфидной меди может быть значительно улучшено при одновременно резком сокращении расходов сернистого натрия, соснового масла и извести (Zhang, 1993).

Для повышения эффективности флотации шламистых окисленных и сульфидно-окисленных руд рекомендуется в качестве собирателя использовать смесь сульфидов высокосернистых нефтей и полигликолевых эфиров высших жирных кислот. Д.Е. Розас и Г.В. Полинг предложили процесс флотации, включающий селективную депрессию минералов породы акриловыми полимерами и жидким стеклом в сочетании с сульфидизацией пульпы, использование дифенилгуанидина в качестве селективного комплексообразующего собирателя минералов меди и эмульгированного аполярного масла в качестве дополнительного собирателя, понижающего чувствительность флотируемых минералов к избытку сульфидных ионов в пульпе (Абрамов, 1986).

Рассмотренные методы флотационного обогащения окисленных и смешанных медных руд не обеспечивают извлечения хризоколлы и других силикатов меди. Применение магнитной сепарации при высокой напряженности магнитного поля, предложенной лабораторией обогащения руд Университета в Лувене (Франция), для доизвлечения хризоколлы из обесшламленных хвостов флотации, по данным А. Ван Лиерде, также не всегда обеспечивает даже в лабораторных условиях получение приемлемых показателей обогащения (Абрамов, 1986).

Флотация сульфидрильными собирателями после восстановления поверхности окисленных минералов до металлической меди перспективна при обогащении руд, в которых минералы меди представлены в значительной мере связанной медью.

Разработанная и уточненная в промышленных условиях Л.И. Енбаевой технологическая схема переработки окисленных и смешанных руд Кальмакырского месторождения, характеризующихся значительным содержанием (до 40 % общей меди) связанной меди, приведена на рис. 4.13.

Оптимальные условия восстановления при обогащении окисленных медных руд наблюдаются при $T : Ж = 1 : 1$, температуре пульпы более 50 °С, концентрации формальдегида в ней 1,5 г/л и значении рН не менее 11—11,5. Увеличение плотности пульпы сверх оптимальной приводит к обдирке восстановленной поверхности окисленных минералов меди частицами породы, уменьшение — к увеличению расхода восстановителя. Про-

должительность процесса восстановления можно сократить, повысив температуру до 60 °С. Уменьшение рН затрудняет процесс восстановления и снижает извлечение меди.

Оптимальные условия флотации (в оптимальных условиях протекания процесса восстановления) обеспечиваются при $T : Ж = 1 : 3$, рН 9—9,5, расходе бутилового ксантогената около 80 г/т, пенообразователя Т-66 — 100 г/т.

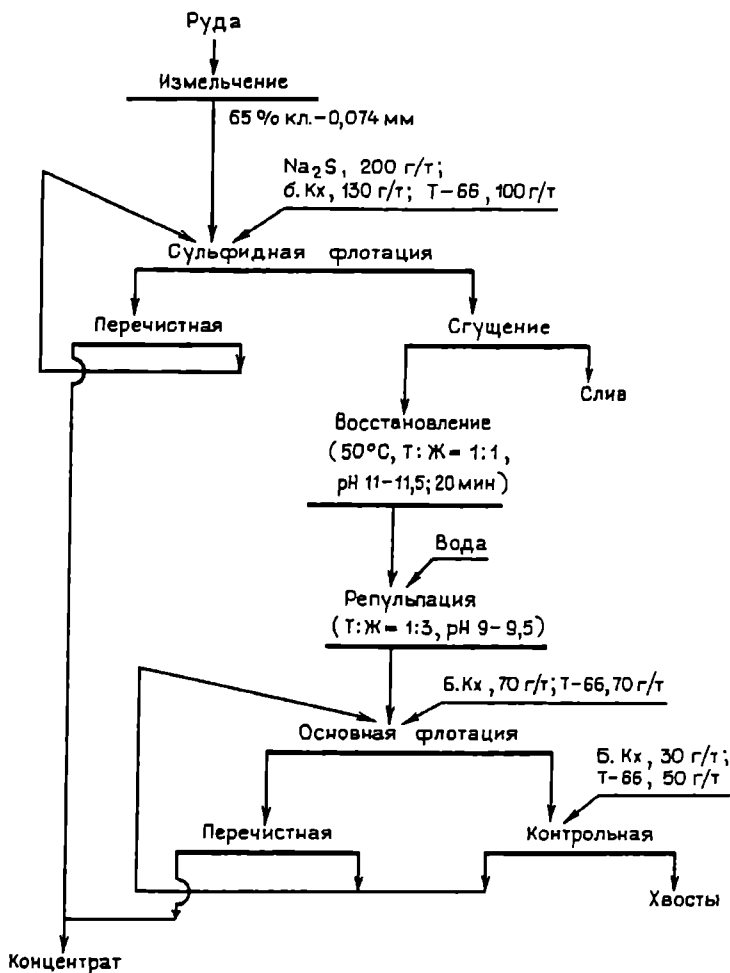


Рис. 4.13. Разработанная технологическая схема переработки окисленных и смешанных руд Кальмакырского месторождения

Оптимальным условиям восстановления и флотации соответствуют максимальная сорбция собирателя восстановленной поверхностью минералов меди и максимальное извлечение их при флотации. Присутствие формальдегида при этом не ухудшает флотируемость недоизвлеченных в предыдущем цикле сульфидов меди.

В процессе промышленных испытаний разработанной технологии с применением формальдегида (см. рис. 4.13) извлечение меди из руд, типичных для окисленной зоны Кальмакырского месторождения, составляло 77,9 %, что на 1—2 % больше извлечения меди, полученного на этих же рудах в оптимальных условиях метода ВОФ, при том же качестве концентрата (21,8—24 % меди), и на 22,3 % больше по сравнению со схемой сульфидно-окисленной флотации бутиловым ксантогенатом (100 г/т) и Т-66 (150 г/т) после предварительной сульфидизации.

Для обогащения окисленных и смешанных медных руд и продуктов с очень тонкой вкрапленностью извлекаемых минералов, по данным Г.А. Аттия, может быть использован флокуляционно-флотационный процесс. В результате проведения основной, контрольной и двух перерасчетных операций флотации (при содержании в пульпе 2,5 % твердого) с осуществлением диспергации пульпы и селективной флокуляции медных минералов реагентами ПАМГ (типа полиакриламида с группой глиоксальбис-2-гидроксианил) из смешанной медной руды, измельченной до 0,01 мм, получен концентрат, содержащий 19,3 % меди при извлечении 75,1 %. Показано, что ПАМГ селективно флокулирует минералы меди из смеси с пустой породой (Krishnan and Attia, 1988). Селективность синтетических флокулянтов может быть повышена путем включения сульфгидрильных или других групп, образующих хелатные соединения с ионами тяжелых металлов.

4.4. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КИСЛОТНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ МЕДИ

Комбинированные схемы с предварительным кислотным выщелачиванием меди широко применяются в случаях:

- переработки труднообогатимых руд, в которых медь представлена в основном в виде хризоколлы, фосфатов и алюмосиликатов, а также связана с гидроксидами железа и

марганца или пропитывает пустую породу, если флотация не обеспечивает удовлетворительного ее извлечения;

- наличия в рудах минералов породы, исключаящих возможность селективного отделения их от медных минералов, или растворимых минералов меди, не позволяющих без значительного усложнения технологической схемы получать приемлемые показатели обогащения;

- вовлечения в эксплуатацию бедных или забалансовых руд, вскрышных пород и хвостовых отвалов, сложный вещественный состав которых и низкое содержание меди делают практически невозможным применение для их переработки традиционных схем и процессов обогащения.

Предварительное кислотное выщелачивание во всех этих случаях обеспечивает вполне удовлетворительное извлечение меди в раствор, если исходная руда или материал не содержат значительного количества карбонатных и других кислоторастворимых минералов породы. Применение выщелачивания для всей руды или только для наиболее труднообогатимой части (промпродуктов, хвостов или шламов) с последующим извлечением меди из раствора позволяет вовлечь в переработку более сложное и труднообогатимое сырье, значительно повысить комплексность его использования. Уже в 70-х годах до 20 % общего ее производства (в США, Замбии, Чили, Боливии, Венесуэле, Перу, Португалии, Испании и др.) получают с использованием серно-кислотного выщелачивания (Денисова и др., 1978; Томова и др., 1971).

Процесс и виды выщелачивания. Основным растворителем при выщелачивании окисленных медных минералов является серная кислота. В ней хорошо растворимы тенорит CuO , брошантит $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, атакамит $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ и в присутствии кислорода куприт Cu_2O . Значительно труднее выщелачивается медь, связанная с силикатами, алюмосиликатами, алюмофосфатами, гидроксидами железа, а также медь, представленная бирюзой, медистым галуазитом и другими аналогичными соединениями (Митрофанов и др., 1984). Применение фторидов (NH_4HF_2 , NaF или NH_4F) в качестве добавки к раствору H_2SO_4 в таких случаях позволяет значительно увеличить извлечение меди в раствор (Абрамов, 1986).

Основным окислителем и растворителем сульфидов и металлической меди является серно-кислый раствор сульфата оксида железа, который образуется при окислении пирита и халькопирита.

В порядке уменьшения скорости выщелачивания наиболее распространенные сульфиды меди располагаются в ряд: халькозин > борнит > ковеллин > халькопирит (Букетов и Угорец, 1975). В халькопирите атомы серы экранированы атомами металла, вследствие этого доступ кислорода к сере затруднен и окисление серы с последующим разрушением кристаллической решетки халькопирита протекает значительно медленнее, чем у других сульфидов (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

Контролирующей стадией при выщелачивании сульфидов является стадия их окисления (Полькин и др., 1982). Каталитическое воздействие на нее, приводящее к резкому увеличению скорости окисления и растворения сульфидов, оказывают такие микроорганизмы, как «тиобацилус конкретиворус» — окислители серы, «ферробацилус феррооксиданс» — окислители железа и наиболее широко используемые на практике «тиобацилус феррооксиданс» — окислители как серы, так и железа. В США в 1992 г. около 30 % меди извлекали с использованием биогидрометаллургической технологии (Merson, 1992).

Для интенсификации процесса микробиологического выщелачивания и повышения извлечения меди П.М. Соложенкин, Л.Л. Любавина, Т.И. Растопшина и другие предлагают вводить 0,1 г/л фосфолипидов микробного жира (Абрамов, 1986).

Скорость растворения минералов меди в процессе выщелачивания определяется скоростью диффузии продуктов реакции и площадью поверхности соприкосновения твердой и жидкой фаз. Поэтому она возрастает при увеличении концентрации растворителя в жидкой фазе, ее температуры, гидродинамической интенсивности среды или перемешивания пульпы, уменьшении крупности частиц и улучшении степени их раскрытия, отсутствии в жидкой фазе соединений, пассивирующих поверхность растворяемых минералов. Коагуляция и флокуляция, приводящие к укрупнению частиц и уменьшению их поверхности, способной к взаимодействию с растворителем, а также увеличение вязкости пульпы (в присутствии, например, глинистых шламов), приводящее к понижению скорости диффузии ионов и молекул, вызывают, наоборот, замедление скорости выщелачивания меди.

Выщелачивание осуществляется подземным (на рудниках «Блявинский», «Дегтярский», «Биг Майк», «Бор», «Бьют», «Ганпаудер», «Майами», «Огайо», «Олд Рэлайэбл», «Сан-Даминго» и др.), кучным («Бингхэм Каньон», «Эсперанца», «Кананеа», «Влайхов Врах», «Рио Тинто», «Мангула», «Блюберд», «Маунт Иза», «Маунт Гансон», «Сайпрус Багдад» и др.) или чановым («Анемас», «Анаконда Верингтон», «Инспирейшн», «Сан-Ксавьер», «Лейкшор», «Рей», «Твин Бьютс», «Чуквикамата», «Мантос Бланкос», «Чингола», «Моренси» и др.) способами.

При подземном выщелачивании воду, оборотные или свежие серно-кислотные растворы закачивают в специальные скважины («Майами» и др.), дренажные канавы («Сан-Даминго» и др.) или разбрызгивают на поверхности участка выщелачивания («Олд Рэлайэбл», «Биг Майк» и др.). Пройдя (за 3—4 недели) через всю толщу руды, они собираются на нижних горизонтах и подаются насосами на извлечение из них меди. Значение рН выщелачивающих растворов 1,5—2,4, а в растворах после выщелачивания — 2—2,5 при содержании в них меди и железа до 2 г/л каждого. Для увеличения скорости выщелачивания в выщелачивающие растворы иногда добавляют (например, «Олд Рэлайэбл») железный купорос (до 0,6 г/л).

Подземное выщелачивание характеризуется довольно низкими капитальными затратами, быстрой окупаемостью, минимальным воздействием на окружающую среду, высоким уровнем безопасности горных работ. Оно применяется не только для окисленных, но и для сульфидных руд, добыча которых горными работами нерентабельна. Наиболее широко подземное выщелачивание используется для извлечения металлов из оставшихся целиков и заброшенных участков при подземной добыче богатых руд (1—3 % меди) и из бедных забалансовых руд. Необходимые условия применения подземного выщелачивания — проницаемость руды (естественная или создаваемая взрывом) и наличие под выщелачиваемым участком непроницаемого слоя, обеспечивающего сбор продуктивных растворов, направляемых на извлечение металлов.

При кучном выщелачивании окисленная или смешанная руда размещается в виде штабеля (кучи) высотой до 60 м, шириной до 200 м и длиной до 800 м на специальной слегка покатой плотно утрамбованной, зацементированной или покрытой синтетической пленкой водонепроницаемой площадке, поверх ко-

торой укладывается дренажная система из трубопроводов и крупнокусковой руды. Чтобы обеспечить хорошую проницаемость выщелачивающего раствора и аэрацию кучи при повышенном содержании мелкой руды, класс –5 (–8) мм обычно отсеивают. Кучи орошают выщелачивающим раствором (рН 1,9—2,5), разбрызгивая его через перфорированный распределительный трубопровод («Инспирейшн», «Маркоппер» и др.) или разбрызгивающие головки («Эсперанца», «Бингхэм Каньон» и др.), с помощью канав («Силвер Белл» и др.) или прудков («Рей», «Моренси», «Бисби» и др.) при низкой фильтруемости пород особенно на старых отвалах, нагнетательных скважин, футерованных перфорированными трубами («Бьют», «Хелена» и др.), при низкой проницаемости стволов и большом содержании сульфидов.

При выщелачивании окисленных руд растворителем являются подкисляемые оборотные серно-кислотные растворы или рудничные воды («Анаконда» и др.). При выщелачивании руд с большим содержанием сульфидов кислота образуется в результате их окисления, особенно в присутствии микроорганизмов. При этом кучи орошают периодически с интервалом в 7—15 сут для лучшей их аэрации и окисления сульфидов. Для интенсификации процесса используют принудительную аэрацию через нагнетательные скважины («Хелена» и др.). Перспективным является применение электрического тока промышленной частоты и высокочастотных полей.

Обогащенный медью раствор, прошедший через кучу, собирается в бассейн с отстойником для осаждения глины и шламов, а затем поступает на извлечение меди.

Кучным выщелачиванием перерабатывают бедные окисленные («Инспирейшн», «Блюберд», «Лавендер», «Анаконда» и др.), забалансовые смешанные («Кананеа», «Бисби», «Эль Сальвадор» и др.) руды, отвалы вскрышных пород («Бингхэм», «Багдад» и др.) с низким содержанием меди (0,15—0,5 %), хвостов сульфидной флотации («Вагма», «Гибралтар Майнз Лтд.» и др.), переработка которых другими способами экономически невыгодна. Наиболее широко этот метод применяется для выщелачивания окисленных руд (Абрамов, 1986; Hampsheir, 1987; Scales, 1988; Mc Waters, 1990). Принципиальная технологическая схема кучного выщелачивания и цементации меди приведена на рис. 4.14.

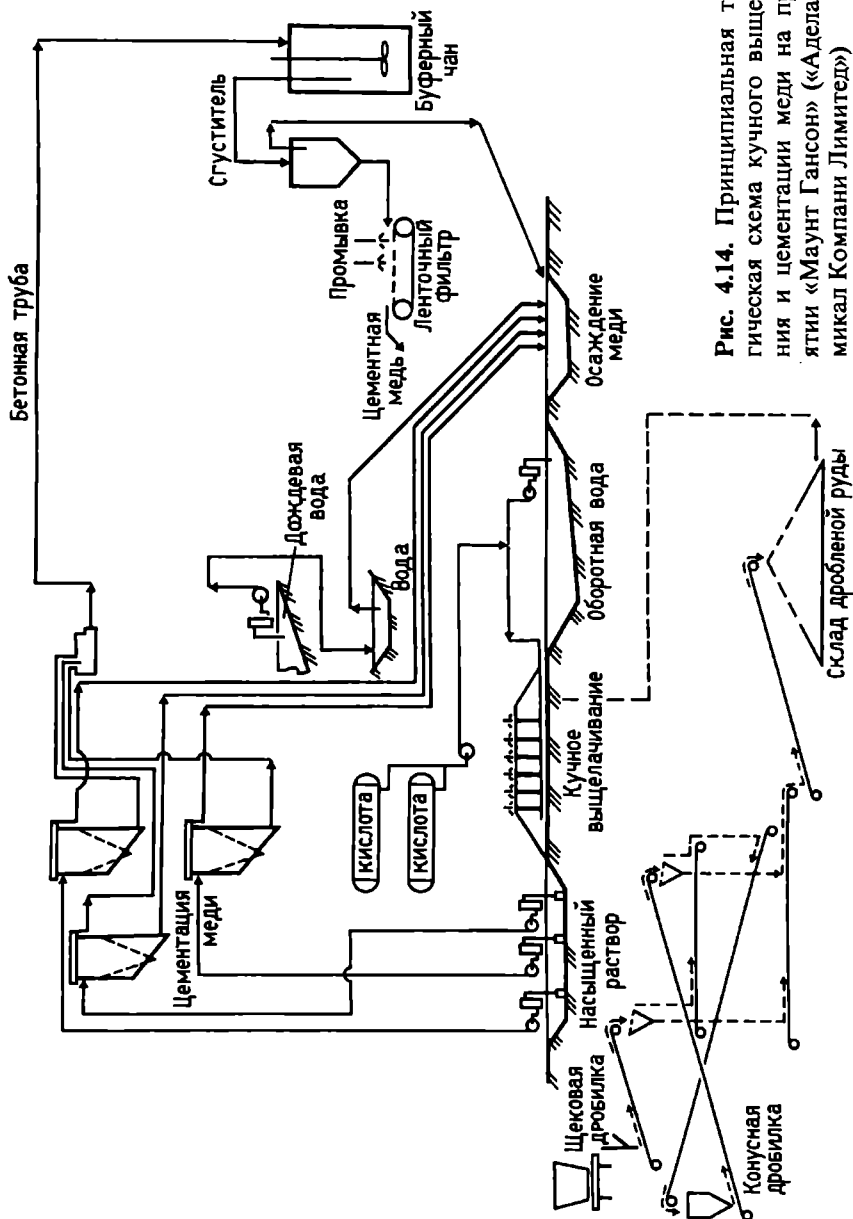


Рис. 4.14. Принципиальная технологическая схема кучного выщелачивания и цементации меди на предприятии «Маунт Гансон» («Аделаида Кемикал Компани Лимитед»)

Кучное выщелачивание требует небольших капитальных затрат и эксплуатационных расходов, однако является длительным процессом, и получаемые растворы характеризуются низким содержанием в них меди. Поэтому обычно весь цикл насыщения, сбора и переработки раствора повторяют до тех пор, пока содержание меди в растворе, полученном из штабеля, не будет менее 1 г/л. В соответствии с существующей практикой экономически выгодно выщелачивание проводить в течение 3—4 лет (18—24 цикла) при содержании меди в исходном материале более 0,15 % и среднем извлечении меди из него 40—50 % (Митрофанов и др., 1984).

Чановое выщелачивание осуществляется методом *перколяции* (просачивания) или *перемешивания* (иловый процесс).

Методом *перколяции* обрабатывают дробленую, а если шламов больше 10 %, то обесшламленную окисленную руду, обычно крупностью $-15+1$ мм. Ее загружают в большие прямоугольные бетонные (длиной 25—30 м, шириной 35—62 м, высотой 2—6 м) или круглые чаны с внутренним кислотоупорным покрытием и ложным перфорированным днищем для прохождения серно-кислотного выщелачивающего раствора, который фильтруется через слой руды.

Продолжительность полного цикла проточного или противоточного выщелачивания окисленных руд («Инспирейшн», «Чуквикамата», «Мантос Бланкос» и др.), включая загрузку и выгрузку руды, составляет 6—14 сут.

Операции выщелачивания и выделения меди из раствора представляют собой замкнутый цикл, в котором раствор циркулирует из выщелачивания на выделение меди, а оттуда — снова на выщелачивание. Преимущества процесса выщелачивания окисленных руд *перколяцией*: отсутствие тонкого измельчения, малый расход кислоты, растворение меньшего количества примесей и достаточно высокая концентрация меди в растворах, позволяющая использовать для ее выделения электролиз.

При *чановом выщелачивании с перемешиванием* измельченная до 50—90 % класса $-0,074$ мм руда проходит через ряд последовательно соединенных чанов, интенсивное перемешивание пульпы в которых производится механическими мешалками, продувкой сжатым воздухом или комбинированным воздушно-механическим способом. Растворение меди при этом

по сравнению с перколяцией идет значительно (примерно в 100 раз) быстрее и заканчивается в течение 0,5—2 ч (Митрофанов и др., 1984). Объем аппаратуры, необходимой для выщелачивания, уменьшается в 80—100 раз. Однако для отделения растворов от твердого материала требуется сооружение сгустителей, работающих по системе непрерывной противоточной декантации. Образование пены при выделении CO_2 в чанах выщелачивания предотвращается порционной подачей кислоты, гипсование труб — применением определенного типа труб из пластика. По сравнению с перколяцией процесс требует более высоких капитальных затрат (на сооружение зданий для установки чанов и сгустителей, отделения измельчения и классификации). Поэтому его целесообразно применять при переработке богатых окисленных руд, содержащих более 1 % меди, и концентратов с содержанием 10—15 % окисленной меди, шламистых окисленных медных руд или шламов, выделенных при классификации руды и непригодных для переработки другим способом, хвостов обогащения смешанных медных руд («Чингола», «Моренси»).

Повышение технологических и технико-экономических показателей переработки медных руд достигается посредством разделения их на технологические сорта и использования оптимальной технологии обогащения для каждого из них. Так, на обогатительных фабриках «Инспирейшн», «Твин Бьютс», «Лейкшор» для переработки сульфидных руд применяют флотацию, богатых окисленных — чановое выщелачивание, бедных окисленных — кучное выщелачивание, смешанных — комбинирование процессов флотации (для извлечения сульфидных минералов меди) и выщелачивания (для извлечения окисленных минералов меди) (Абрамов, 1986). На обогатительной фабрике «Инспирейшн» смешанные руды, содержащие 0,3 % окисленной и 0,4 % сульфидной меди, подвергают предварительной промывке с последующей раздельной переработкой песковой и шламовой фракций. Песковая фракция подвергается чановому выщелачиванию и флотации сульфидов из остатков выщелачивания, шламовая — сульфидной флотации с последующим выщелачиванием окисленной меди из хвостов флотации (Денисова и др., 1978). Из руд, содержащих 0,4—1,6 % общей меди, при переработке их по технологическим сортам на фабриках извлекают 80—92 % меди (Абрамов, 1986; Митрофанов и др., 1984).

В большинстве отвалов сульфидные минералы представлены обычно измельченными зернами, и тонкая фракция руды обогащена медью и сопутствующими металлами (молибденом, золотом, серебром). Для переработки таких отвалов целесообразной является схема, по которой материал разделяют на грубую и тонкую фракции: грубая подвергается кучному выщелачиванию, тонкая — флотации, позволяющей извлечь сопутствующие металлы, что было бы невозможно по схеме с одним выщелачиванием. Процесс выщелачивания после удаления мелочи протекает более эффективно, так как улучшаются проницаемость материала для растворов и циркуляция воздуха, способствующие активации бактерий, ускорению процессов образования кислоты, солей железа и в конечном счете повышению скорости выщелачивания оставшихся сульфидов меди (Митрофанов и др., 1984).

Необходимые концентрации и расход серной кислоты на выщелачивание материала определяются его минеральным составом. Теоретически на выщелачивание меди из окисленных минералов расходуется около 1,5 кг H_2SO_4 на 1 кг Cu, но при наличии в руде минералов пустой породы, повышающих расход серной кислоты, может потребоваться 2—4,4 кг («Инспирейшн», «Мангула» и др.), 2—8 кг («Уид Хайтс»), 14—15 кг («Зонтелли»).

В настоящее время исследуется возможность интенсификации процесса выщелачивания с помощью газообразного хлора, повышения комплексности использования сырья за счет применения соляной кислоты, сокращения расходов на выщелачивание посредством применения растворов SO_2 (получаемых при очистке отходящих газов), не вызывающих растворения порообразующих минералов.

Для выделения меди из растворов выщелачивания при переработке окисленных и смешанных руд по комбинированным схемам используются: электролиз; цементация железом; осаждение известью в виде гидроксида меди или сернистым натрием в виде сульфидов меди; сорбция на твердых ионообменных смолах; жидкостная экстракция с последующим электролитическим осаждением меди. Наиболее часто применяют цементацию железом и жидкостную экстракцию с последующим электролизом меди (Денисова и др., 1978; Kordosky, 1994; Coombs, 1995).

Схема «выщелачивание — цементация». Цементация меди из серно-кислотных растворов железом основана на реакции: $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$, константа равновесия которой, равная $10^{-26,3}$, обеспечивает ее протекание практически до конца.

Процесс цементации меди железом является чисто диффузионным. Скорость его значительно возрастает с увеличением концентрации ионов меди в растворе, поверхности частиц металлического железа, температуры и интенсивности перемешивания раствора. Так, при повышении температуры раствора с 30 до 100 °С скорость цементации возрастает более чем в 10 раз (Mitrofanov et al., 1984). Она возрастает также с увеличением степени измельчения и удельного расхода металлического железа. На площадь активной поверхности зерен железа при этом значительное влияние оказывают процессы пассивации и депассивации под действием всегда присутствующих в растворах выщелачивания ионов железа, алюминия, магния, кремниевой кислоты, хлора и других растворенных компонентов.

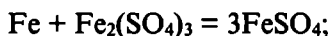
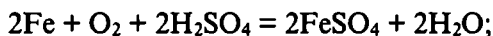
Катионы Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , способствуя образованию плотного цементного осадка и затрудняя разрядку ионов Cu^{2+} , уменьшают скорость цементации меди. Гель кремниевой кислоты, образующийся в результате растворения силикатных минералов (например, хризоколлы), наоборот, увеличивает ее вследствие неравномерного роста осадка, отслаивания его от осадителя в виде тонких частиц и увеличения при этом площади катодных участков, способных к цементации меди. Ионы хлора, являясь деполяризатором, вызывают при pH 3—3,2 образование рыхлого, легко отслаивающегося осадка цементной меди, увеличение скорости цементации и более быстрое снижение кислотности в процессе цементации, а при pH 4,0—4,5 — снижение скорости цементации, образование более светлого блестящего осадка цементной меди и повышение pH (Митрофанов и др., 1984).

В зависимости от ионного состава и температуры растворов выщелачивания, удельного расхода и крупности частиц железа, интенсивности перемешивания необходимое время цементации может изменяться от 2 до 80 мин.

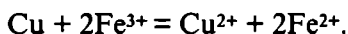
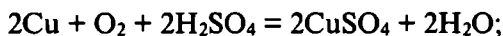
Теоретическое соотношение между железом и медью при цементации составляет $\text{Fe} : \text{Cu} = 56 : 64 = 7 : 8$. В промышленных условиях расход железа примерно в 2—3 раза больше теоретически необходимого и изменяется от 1,2—1,3 кг («Рам Джангл», «Уид Хайтс», «Инспирейшн», «Майами», «Зонтелли»

и др.) до 2,5—4 кг («Бисби», «Кеннекот», «Кананеа» и др.) на 1 кг извлекаемой меди. Избыточный расход железа обусловлен:

- резким возрастанием бесполезного расхода железа на взаимодействие со свободной серной кислотой при низких значениях pH по реакции $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$;
- протеканием реакций восстановления трехвалентного железа до двухвалентного металлическим железом и окисление его в растворе под действием растворенного кислорода по реакциям:



- необходимостью присутствия в растворе некоторого избытка железа (10—20 % сверх необходимого) для предотвращения окисления и растворения цементной меди в присутствии кислорода и катионов трехвалентного железа по реакциям:



Ионы хлора при этом ускоряют процесс окисления железа и цементной меди растворенным кислородом (Митрофанов и др., 1984).

Предотвращение вредного действия кислорода, ионов железа и хлора при цементации меди и сокращение расхода железа в значительной мере достигаются при ведении процесса цементации в восстановительной среде, создаваемой такими реагентами, как сульфит натрия или кальция, продувкой раствора сернистым газом, электрохимической обработкой раствора, осуществлением цементации в режиме перемешивания без аэрации.

Поступающие на цементацию растворы серно-кислотного выщелачивания, содержащие 0,3—3 г/л меди, 2—8 г/л железа (в том числе 3—5 г/л Fe^{2+}), 0,5—1 г/л шламов и имеющие pH 1,5—3,5, обычно подвергаются предварительной обработке. Целью ее являются: нейтрализация избыточной кислотности и

доведение значения рН раствора до 2,5—3, что позволяет осадить значительную часть железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$; восстановление растворенной части железа до двухвалентного состояния; очистка раствора от шламов и выпадающих осадков в прудках-отстойниках. Для интенсификации осаждения тонких частиц применяют флокулянты (сепаран, полиакриламид и др.).

Для цементации меди используют: губчатое железо (полученное из окисленных железных руд, пиритных концентратов и др.), измельченное до $-2,5 + 0,5$ или $-2 + 0,074$ мм; железный скрап, обрезки проволоки, чугунную или железную стружку, измельченные до 1—5 мм и меньше; очищенные от олова, лака и масла консервную жесть или ее обрезки, дробленые и измятые до получения однородной крупности.

Имеются попытки применения для цементации меди алюминиевого скрапа, обладающего по сравнению с железным более высокой активностью и требующего меньшего расхода (0,3—0,4 кг/кг). При этом получают более крупнозернистый и легко отслаивающийся цементный осадок. По данным экономического анализа, применение алюминиевого скрапа целесообразно, если его стоимость не выше 4,5-кратной стоимости железного скрапа. На некоторых предприятиях Канады используют для цементации меди никелевый порошок.

Цементация меди осуществляется в простых и «активированных» желобах («Анаконда», «Бьют», «Влайхов Врах», «Кананеа», «Кеннекот», «Коппер Сити», «Майами», «Майданпек», «Рей», «Сан-Даминго», «Чино» и др.), цементационных ваннах («Бисби», «Инспирейшн», «Кастл Доум», «Мангула», «Зонтелли», «Рам Джангл», «Уид Хайтс» и др.), барабанных цементаторах («Мангула» и др.), конусных цементаторах («Бингхэм Каньон», «Кеннекот», «Маркоппер» и др.).

Извлечение меди в цементационных желобах из чистых растворов, содержащих не менее 1—2 г/л меди, составляет обычно 90—95 % при расходе железа больше теоретически необходимого в 1,5—2 раза. При цементации меди из рудничных вод естественного притока, содержащих 0,15—0,5 г/л меди и до 1 г/л илов и других примесей, извлечение меди находится в пределах 70—88 % при расходе железа около 3 кг/кг меди и времени цементации 70—220 мин. Операции загрузки и выгрузки скрапа, его ворошения, транспортировки цементной меди и другие обычно механизированы.

Вертикальные и горизонтальные барабанные цементаторы, применяемые, как и цементационные ванны (бассейны), на небольших предприятиях, обеспечивают более высокое по сравнению с желобами извлечение меди (95—97 %). Недостатками их являются: истирание цементной меди до коллоидных частиц, затрудняющих обезвоживание цементной меди; трудности загрузки непакетированного скрапа и удаления его остатков; необходимость затрат электроэнергии на вращение барабана.

Наиболее полное (до 99 %) извлечение меди при эффективном использовании железа достигается в конусных цементаторах. Причем лучшие результаты получены при цементации меди жестью крупностью 2 мм. Цементационную установку легко механизировать и осуществить автоматический контроль и управление процессом при ее работе. Последовательное соединение двух конусных цементаторов позволяет эффективно перерабатывать растворы с содержанием в них меди 0,1—1 мг/л при снижении расхода железа.

В ФРГ разработан вибрационный цементатор непрерывного действия с противоточным движением обрабатываемого раствора и металла-осадителя, обеспечивающий увеличение скорости цементации и получение более чистого осадка извлекаемого металла. Прототипом цементатора послужила двухбарабанный вибрационный мельница Палла. Цементатор непрерывно загружается обрабатываемым раствором и металлом-осадителем и разгружается отработанным раствором и цементационным осадком. В вибрационном цементаторе поверхность металла-осадителя под действием вибрации и соударения частиц осадителя подвергается непрерывному освобождению от осевшего на его частицах металла с новым обнажением поверхности осадителя, вступающей в новую реакцию. В качестве осадителя могут использоваться гранулированный металл, его стружка и обрезки, измельченный скрап. При использовании вибрационного цементатора скорость реакции осаждения металла из раствора в 100 раз выше, чем в применяемых на практике аппаратах этого же назначения, а содержание меди в растворе снижается до 1—5 мг/л (вместо обычных 10—100 мг/л).

После цементации пульпа содержит всего 2—3 % твердого и направляется на центрифугирование или сгущение с добавками сепарана, полиакриламида или других флокулянтов (60—70 г/т), увеличивающих в 3—10 раз скорость осаждения

твердых частиц. При естественной подсушке полученного осадка цементной меди в специальных прудках или на бетонированных наклонных площадках в течение 4—10 сут влажность отгружаемого продукта составляет 20—30 %; при фильтровании (на фильтр-прессах или в барабанных вакуум-фильтрах) — 8—10 %. Сушка, как правило, не применяется из-за больших потерь меди в виде пыли.

Содержание меди в цементном осадке составляет 60—87 %. При меньшем содержании меди крупные включения скрапа и мусора отсеивают, а мелкие частицы скрапа удаляют магнитной сепарацией. На фабриках «Чино» и «Кананеа» цементный осадок подвергается самостоятельному флотационному обогащению, на фабрике «Моренси» он объединяется перед флотацией с измельченной сульфидной рудой.

Принципиальная схема операции кучного выщелачивания и цементации меди, применяемая на предприятии «Аделаиде Кемикал Компани Лимитед, Маунт Гансон СА» (Bampton and Winzar, 1993), приведена на рис. 4.14.

Примером комплексного использования сырья при одновременной переработке сульфидных и окисленных руд на предприятии является технология, принятая, например, на комбинате «Лейкшор» (рис. 4.15).

Сульфидные и окисленные руды подаются поочередно в одно общее дробильное отделение и дробятся в три стадии до конечной крупности — 16 мм.

Сульфидная руда, содержащая около 1 % меди, после дополнительного измельчения подвергается флотации. Медный концентрат, содержащий 25,1—27,2 % меди, около 52 г/т серебра и 1,65 г/т золота, поступает на сульфатизирующий обжиг в печах кипящего слоя (фирмы «Лурги»). Из отходящего при этом сернистого газа на серно-кислотной установке получают контактным способом 180 т/сут серной кислоты, направляемой на выщелачивание окисленных руд. Для выщелачивания меди из продукта обжига сульфидных руд используется отработанный электролит электролиза растворов выщелачивания. При электролизе получают катодную медь чистотой 99,94 %. Из остатка выщелачивания восстановлением с углем магнитной сепарацией получают губчатое железо, которое используется для цементации меди из растворов выщелачивания окисленных руд.

Окисленные медные руды содержат в среднем 1,6 % меди, в том числе 1,2 % кислоторастворимой. Окисленные медные руды перерабатывают методом чанового выщелачивания (перколяцией) с получением после цементации из раствора губчатый железом цементной меди, содержащей 65 % меди. Чаны для обработки окисленных руд имеют вместимость 5850 т каждый. Продолжительность процесса выщелачивания окисленной руды 6,5 сут, а полная продолжительность цикла обработки руды, включая загрузку, разгрузку и промывку, — 10 сут. Хвосты переработки окисленных руд, как более крупные, используют для сооружения дамбы хвостохранилища, хвосты переработки сульфидных руд поступают непосредственно в образующийся бассейн.

Схема «выщелачивание — цементация (осаждение) — флотация» (ВОФ). По данной схеме измельченную руду или продукты обогащения выщелачивают слабыми растворами серной кислоты при перемешивании в чанах с мешалками. Пульпа, содержащая растворенную медь, поступает в чаны-цементаторы, куда добавляют губчатое железо или измельченную чугунную стружку, а затем — во флотационные машины, где цементная медь в виде тонких частичек флотируется в слабокислой среде с получением богатого медного концентрата и отвальных хвостов.

Достоинства процесса ВОФ:

- высокая скорость выщелачивания и относительно небольшой объем чанов;
- отсутствует необходимость отделения раствора от твердой части пульпы и его очистки перед цементацией, в результате чего сокращаются капитальные затраты на оборудование и здания;
- возможность полного извлечения при флотации вместе с цементной медью всегда имеющихся в окисленных и смешанных рудах сульфидов меди, которые при гидрометаллургическом процессе (выщелачивании) извлекаются только на 40—70 %;
- возможность дополнительного извлечения в медный концентрат благородных и некоторых других металлов (на 60—70 %), которые при выщелачивании серной кислотой практически не растворяются и остаются в отвальном продукте.

Поскольку процесс позволяет одновременно выделить из руды флотационным путем как цементационную медь, так и медь, содержащуюся в сульфидных медных минералах, а также благородные металлы, находящиеся в виде свободных и тонковкрапленных зерен в сульфидах железа, он наиболее эффективен при переработке сульфидно-окисленных медных руд. Менее пригоден для этих целей разработанный в США аналогичный процесс, отличающийся тем, что флотация меди осуществляется не в слабокислой, а в щелочной среде с добавлением хлорной извести.

Крупность измельчения материала в процессе ВОФ определяется вкрапленностью минералов меди, подлежащих растворению, и возможностью флотации сульфидных минералов. На практике она обычно меньше 1 мм, вплоть до полного раскрытия зерен сульфидов. При этом обеспечивается нормальная работа агитационных чанов и флотационных машин.

Выщелачивание меди производится 0,5—3%-ным раствором серной кислоты из шламов и измельченного материала в контактных чанах, из песков — во вращающихся барабанах-дезинтеграторах (диаметром до 4 м, длиной до 6 м), облицованных кислотоупорным материалом или резиной.

Чем выше концентрация серной кислоты, тем быстрее и полнее растворяются медные минералы, но одновременно идет более полное растворение и минералов породы, что увеличивает бесполезный расход кислоты. Избыток серной кислоты отрицательно влияет также на последующие цементацию и флотацию меди, остаточная концентрация кислоты в которых не должна превышать 0,05—0,1 %. Учитывая это, более высокая концентрация кислоты (при одном и том же ее расходе) в начале операции выщелачивания создается повышением плотности пульпы, а необходимая остаточная концентрация кислоты в конце выщелачивания достигается установкой нескольких, обычно трех, последовательно соединенных чанов.

Руды и материалы с малым содержанием глины выщелачивают обычно при $T : Ж = 1 : 1$. Если слив классификатора обладает меньшей плотностью (например, при тонком измельчении, необходимом для раскрытия имеющихся сульфидов или золота), его сгущают. При большом содержании глины выщелачивание приходится вести при меньшей плотности ($T : Ж = 1 : 2$).

Расход кислоты зависит от вещественного состава руды и колеблется в широких пределах — от нескольких до 30—45 кг на 1 т руды, а продолжительность выщелачивания — от 20 мин до 1 ч и более.

Средний расход кислоты составляет 3—5 кг/кг выщелачиваемой меди, что в 2—3,5 раза больше теоретически необходимого. При этом 35—40 % кислоты расходуется на растворение медных минералов, 55—40 % — на растворение минералов породы, 15—20 % находится в пульпе в виде свободной кислоты.

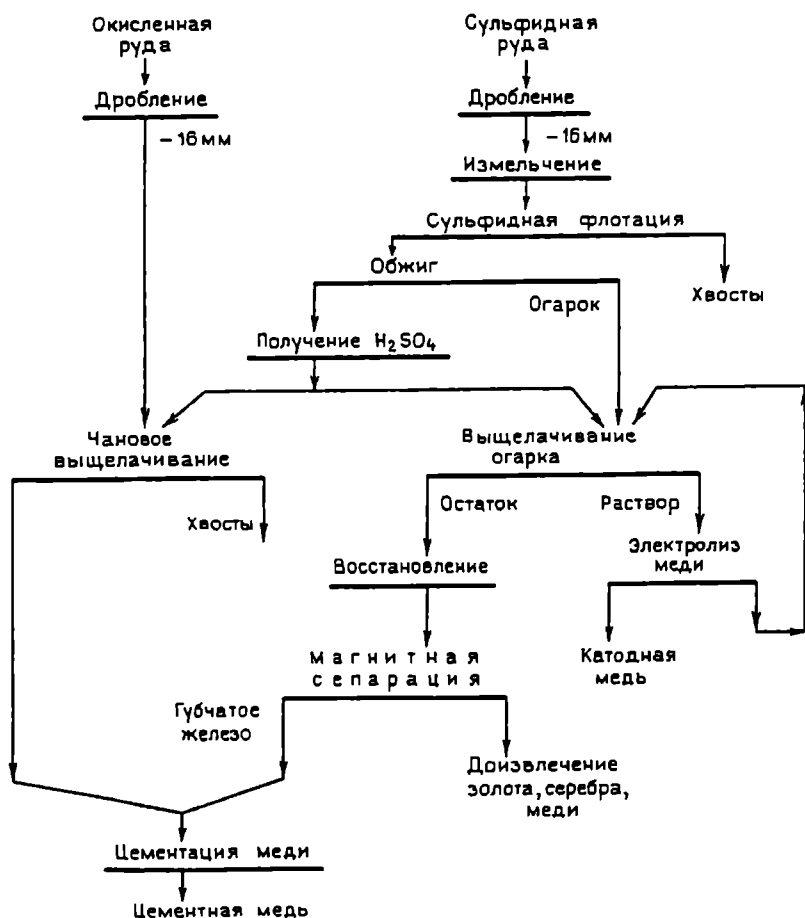


Рис. 4.15. Технологическая схема переработки руд на медном комбинате «Лейкшор»

При переработке «упорных» руд, если медь сорбционно связана с гидроксидами железа и марганца, алюмосиликатами, гидрослюдами и другими слюдоподобными минералами, расход серной кислоты увеличивается до 7,5—10 кг/кг меди и выщелачивание проводится при подогреве пульпы острым паром до 60—70 °С. Остаточная кислотность при этом составляет 0,4—0,7 %.

При большом содержании в рудах известняка, доломита и других карбонатов щелочно-земельных металлов, легкоразлагающихся оксидов и силикатов железа и алюминия, глиен расход кислоты возрастает до 150—200 кг/т руды и переработка их с применением процесса LPF, как и по другим комбинированным схемам с предварительным кислотным выщелачиванием, становится экономически нецелесообразной.

Для цементации меди, осуществляемой в специальных цементационных чанах, используют скрап, чугунную стружку или губчатое железо, измельченное до крупности $-0,1$ (0,5) мм. Наиболее эффективно по скорости и полноте осаждения меди губчатое железо, обладающее большой удельной поверхностью и высокой активностью. Кроме того, при его применении образуются хорошо флотирующиеся флокулы цементной меди. Губчатое железо, как и серная кислота, производится обычно на месте из пиритного концентрата, получаемого чаще всего на той же обогащательной фабрике.

Продолжительность цементации составляет от 5 до 15—20 мин. Расход железа также колеблется в широких пределах (от нескольких до 30 кг/т при содержании меди в растворе после цементации 0,01—0,02 г/л (Митрофанов и др., 1984).

Для успешной цементации меди необходимо, чтобы концентрация свободной кислоты в пульпе не превышала 0,2—0,3 %. Поэтому при избыточной кислотности пульпу после выщелачивания или разбавляют водой перед цементацией меди, или нейтрализуют известковым молоком (например, на фабрике «Майами») либо содой до pH 2,9—3.

Для эффективной флотации частиц цементной меди необходимо, чтобы их крупность не превышала 0,074—0,1 мм. Крупность частиц цементной меди зависит от условий ее образования. В кислых концентрированных по меди растворах образуются более плотные и крупные частицы. Их крупность уменьшается с уменьшением концентрации меди и повышением

рН в конце цементации, при чрезмерном увеличении скорости перемешивания, с возрастанием абразивности и крупности частиц породы, приводящих к ускорению удаления цементной меди с поверхности осадителя. Крупность самого осадителя весьма заметно влияет на крупность частиц цементной меди. Идеальной является флотационная крупность (менее 0,1 мм) осадителя. В этом случае благодаря развитой поверхности обеспечивается высокая скорость цементации, незначительная обдирка цементной меди с частиц, и частицы осадителя, покрытые пленкой меди, могут эффективно флотироваться.

При недостатке железа и повышенной избыточной кислотности пульпы увеличение продолжительности цементации понижает извлечение меди в результате окисления и растворения оксидов меди. Кроме того, при наличии ионов хлора в процессе цементации может образоваться полухлористая медь — труднорастворимое соединение CuCl , выпадающее в осадок. Вредного влияния окисления и ионов хлора можно избежать, если подавать железо в два приема: около 75 % в начале периода цементации и 25 % в конце. Избыток его в хвостах флотации при этом должен составлять 20—25 % исходного (Митрофанов и др., 1984).

Для сокращения расхода железа непрореагировавшую часть его выделяют из хвостов или питания флотации магнитной сепарацией. Полученную магнитную фракцию, содержащую 2—3 % цементной меди, возвращают в процессе цементации. Так как кислород вреден, то перемешивание в цементаторах ведут без аэрации. По этой же причине цементацию не следует вести во флотационных камерах с аэрацией пульпы. В ФРГ проведены исследования по использованию вибрационной мельницы для одновременного выщелачивания и цементации меди. Скрап для цементации при этом является и измельчающей средой. Установлено, что такая технология позволяет значительно интенсифицировать как выщелачивание, так и цементацию при повышении извлечения меди на 20 %. Расход электроэнергии при этом составил 10 кВт·ч/т исходной руды крупностью –2 мм (Денисова и др., 1978).

Флотация цементной меди и сульфидных минералов протекает в кислой среде. Это практически исключает возможность применения в качестве собирателя ксантогенатов, которые при наблюдаемых значениях рН (2,5—4,5) подвергаются

интенсивному гидролитическому разложению. Эффективными в этих условиях являются гидролизированные дитиофосфаты и неионогенные собиратели, к которым относятся диксантогениды (Голиков, 1961), тиоангидриды ксантогеновых и диалкилдитиофосфорных кислот, смешанные ангидриды и эфиры этих кислот, реагент СЦМ-2, представляющий собой смесь карбметоксилового эфира и тиоангидрида бутилксантогеновой кислоты (Абрамов, 1986), и некоторые другие реагенты.

Лившицем и Мадиевым (1960) показано, что при флотации относительно крупной цементной меди лучшими собирателями являются дибутил- и диэтилдиксантогениды, для извлечения тонких ее частиц — смешанные тиоангидриды, растворимость которых (150—300 мг/л) в 15—30 раз больше, чем диксантогенидов (менее 10 мг/л).

Для флотации цементной меди в США применяют главным образом «Минерек А», «Минерек В» и «Минерек-27», которые являются смешанными ангидридами ксантогеновых кислот и кислых эфиров угольной кислоты; в странах бывшего СССР — предложенные Гинцветметом гидролизированные дитиофосфаты при соотношении дитио- и монотиофосфатов в них 1 : 2,5, обеспечивающие максимальное извлечение меди, серебра и рения (Митрофанов и др., 1984).

Расход собирателей составляет 50—150 г/т. Он увеличивается при содержании в обрабатываемой руде шламов, вредное действие которых в значительной мере можно нейтрализовать применением, например, конденсированных фосфатов при небольшом их расходе (5—50 г/т).

Применение при флотации цементной меди углеводородных масел и карбоновых кислот в качестве дополнительных реагентов-собирателей (при расходе около 100 г/т) позволяет значительно интенсифицировать флотацию цементной меди, особенно ее тонких частиц, благодаря селективной их флокуляции. Капли нерастворимых в воде углеводородных масел или карбоновых кислот являются при этом активными центрами флокуляции. Наибольший эффект наблюдается при введении аполярного масла в пульпу в виде тонкой эмульсии, стабилизированной мылами (Абрамов, 1986).

Флотация цементной меди с такими собирателями, как гидролизированные дитиофосфаты, хлортиофосфаты, диалкил-

монотиофосфаты, может осуществляться без пенообразователя, тогда как при флотации с неионогенными собирателями и диалкилдитиофосфатами применение пенообразователя является непременным условием. Наиболее часто в качестве пенообразователей применяют сосновое масло, крезоловую кислоту, метилизобутилкарбинол (МИБК), аэрофрос при расходе их до 150 г/т (Абрамов, 1986).

Оптимальное значение рН при флотации цементной меди 4,5—4,9. Для повышения значения рН пульпы после цементации до оптимального подают иногда (например, на фабрике «Майами») небольшое количество известкового молока. Превышение оптимальных значений рН ухудшает флотируемость цементной меди, а при рН больше 5,3 наблюдается резкое падение ее флотируемости.

Присутствие в руде сульфидов меди, флотируемость которых при удалении окисленных пленок с поверхности значительно улучшается, способствует образованию хорошо минерализованной пены и улучшает флотируемость тонких частиц цементной меди, в том числе за счет проявления эффекта флотации с носителем, роль которого играют гидрофобизованные зерна сульфидов (Абрамов, 1986).

Чтобы избежать окисления цементной меди и свести до минимума вредное действие иона хлора, на практике применяют следующие два способа (Митрофанов и др., 1984):

- перемешивание пульпы с собирателями цементной меди в восстановительной среде до начала азрации и флотации пульпы при максимальной полной цементации меди (до 0,001—0,02 г/л). Восстановители (сульфит натрия или кальция, сернистую кислоту и др.) подают одновременно с собирателем в конце цементации меди;
- удаление основной массы хлорсодержащих минералов обычной флотацией с сульфгидрильным собирателем после предварительной сульфидизации с получением отдельного концентрата. Хвосты флотации направляют на выщелачивание, разбавляют свежей водой до 17—20 % твердого перед цементацией для снижения содержания ионов хлора в пульпе до 100 мг/л и после цементации меди подвергают флотации. Собиратель, как и в предыдущем случае, подают до азрации пульпы.

Конечные результаты комбинированного процесса зависят главным образом от полноты цементации и постоянства pH в основной флотации.

Схема флотации цементной меди обычно проста. Чаще всего из первых камер флотационной машины сразу получают богатые концентраты; промежуточные продукты из последующих камер перечищают и концентрат объединяют с концентратом, полученным из первых камер; хвосты перечистки идут в отвал или направляются в начало основной флотации.

Комбинированную схему *«выщелачивание — цементация — флотация»* можно применять для переработки всей руды или только шламовой ее части, хвостов или промпродуктов флотационного обогащения.

Полностью по схеме комбинированного процесса перерабатывают окисленные и смешанные медные руды, непосредственная флотация которых не обеспечивает удовлетворительного извлечения меди. Имеющиеся сульфиды при этом флотируются или вместе с цементной медью, или из хвостов ее флотации, или из остатка выщелачивания песковой фракции руды после его доизмельчения.

Так, на фабрике «Багдад» (рис. 4.16) при переработке по комбинированной схеме руд, содержащих 0,7—1,2 % меди при степени ее окисления 25—30 %, в цикле флотации цементной меди в 35%-ный медный концентрат извлекается основная масса сульфидов меди и 70—80 % окисленной меди, которая по флотационной схеме почти полностью (на 92,3 %) терялась с хвостами флотации. Оставшиеся сульфиды доизвлекаются из хвостов флотации цементной меди в концентрат, содержащий 22 % меди. Общее извлечение меди в объединенный концентрат, содержащий 33 % меди, превышает 90 %, извлечение сульфидов меди в него — около 97 %.

По технологической схеме фабрики «Хейден» (рис. 4.17) руду после измельчения в стержневых мельницах разделяют в чашевых классификаторах и гидроциклонах на песковую и шламовую части, каждую из которых выщелачивают в самостоятельном цикле. В шламовую часть руды добавляют раствор от выщелачивания песков и с помощью флотации извлекают цементную медь и сульфиды меди. Пески после промывки направляют на доизмельчение и последовательную флотацию

оставшихся сульфидов меди и пирита. Получаемый при этом пиритный концентрат используется для производства губчатого железа. Применение комбинированного процесса позволяет при переработке руды, содержащей 1,15 % меди при степени ее окисления 25—35 %, повысить по сравнению с флотационным процессом извлечение меди в медный концентрат с 65,1 до 84,4 % и снизить содержание меди в хвостах с 0,42 до 0,19 %.

Комбинированный процесс позволяет перерабатывать только шламовую часть руды, если в ней концентрируется основная масса трудноизвлекаемых минеральных форм меди, вызывающих основные потери ее при обогащении.

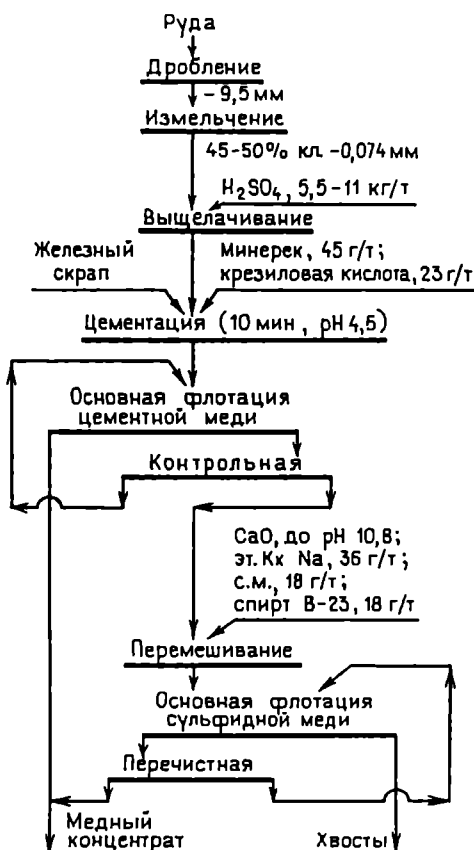
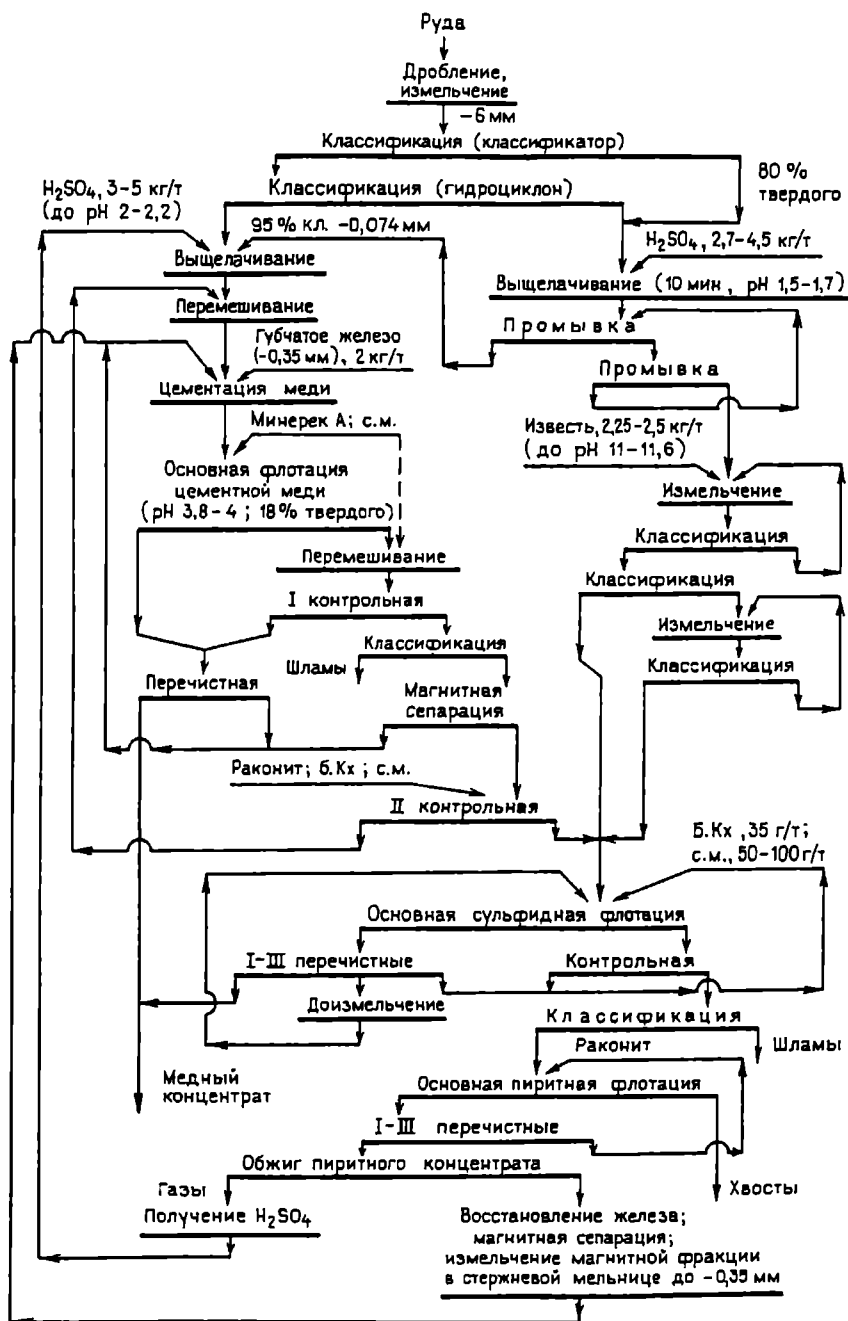


Рис. 4.16. Технологическая схема переработки руд на фабрике «Багдад»



Например, на Джезказганской фабрике окисленные и смешанные медные руды Джезказганского и Кальмакырского месторождений после II стадии измельчения делят на пески и шламы. Пески доизмельчают и обогащают по схеме прямой флотации, применяя сернистый натрий (350 г/т), бутиловый ксантогенат (90 г/т), флотомасло (50 г/т) и Т-66 (100 г/т). Шламы, выход которых составляет около 50 % руды, перерабатывают комбинированным методом, подвергая выщелачиванию серной кислотой (30—35 кг/т), цементации растворенной меди чугунной стружкой (18 кг/т), при измельчении которой подают 40 г/т сернистого натрия, и совместной флотации сульфидов и цементной меди бутиловым гидролизованным аэрофлотом (180 г/т). Общее извлечение меди в сульфидный и цементный концентраты находится в пределах 70—75 % (Абрамов, 1986).

Технологическая схема переработки смешанных руд, содержащих 1,1 % общей и 0,18 % окисленной меди, на фабрике «Бьют» (рис. 4.18) предусматривает выщелачивание серной кислотой уже в операциях протирки руды в скрубберах с керамической футеровкой и разделения ее на пески и шламы в дражных классификаторах. Сдвиг процесса выщелачивания в стадию измельчения I, дезинтеграции и последующей классификации позволяет уменьшить время и объем аппаратуры для выщелачивания, исключить подогрев раствора, сократить капитальные и эксплуатационные затраты. Флотацию песков после их измельчения проводят по обычной схеме с получением медных и пиритных концентратов. Для цементации растворенной меди из шламовой части руды используют неочищенное губчатое железо. Выделение ее в цикле флотации шламов осуществляется совместно с имеющимися сульфидными минералами. Губчатое железо и серную кислоту получают на месте из пиритного концентрата.

Комбинированный процесс применим также для переработки промпродуктов, в которых при флотации как песков, так и шламов концентрируются преимущественно труднофлотируемые окисленные соединения меди. При циркуляции их в

пульпе они или переходят в концентраты, резко ухудшая их качество, или теряются с хвостами флотации. Вывод таких продуктов из цикла флотации и переработка их с помощью комбинированного процесса позволяют повысить извлечение меди и улучшить качество флотационных концентратов. Именно поэтому хвосты перечисток и концентрат контрольной флотации пескового цикла на Джекказганской фабрике направляют на выщелачивание и переработку комбинированным способом (Абрамов, 1986).

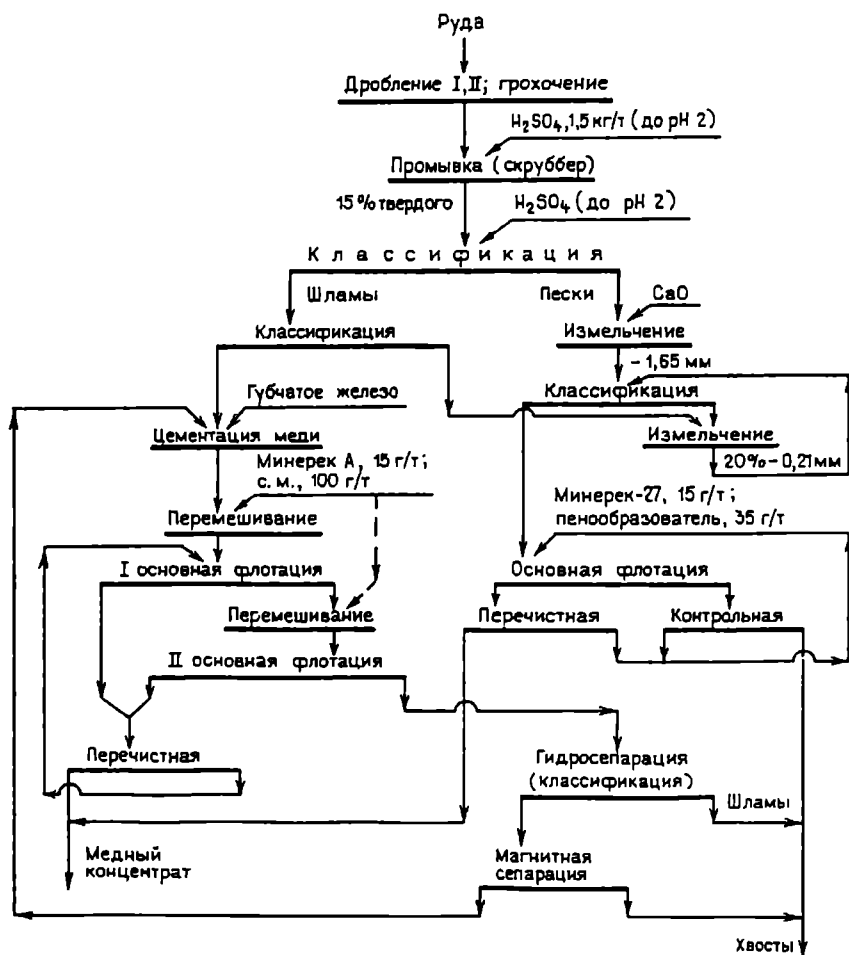


Рис. 4.18. Технологическая схема переработки руд на фабрике «Бьют»

Если в рудах часть меди представлена легкофлотируемыми сульфидными и окисленными минералами, их выделяют флотацией, а хвосты обычно после сгущения направляют на переработку комбинированным процессом для доизвлечения меди, связанной с труднофлотируемыми минералами. Такая схема позволяет несколько сократить расход кислоты на выщелачивание меди и железа на ее цементацию (Абрамов, 1986). В течение длительного времени она используется, например, для извлечения окисленной меди из хвостов сульфидной флотации на фабрике «Моренси» (Денисова и др., 1978). Переработка по такой схеме смешанных руд одного из месторождений бывш. ЧССР, содержащих 0,32 % сульфидной, 0,6 % окисленной свободной и 0,69 % окисленной связанной меди, обеспечивает получение качественных концентратов при общем извлечении в них меди 92,7 %. Для повышения извлечения меди в раствор при выщелачивании применяют добавки фторидов натрия и аммония. Извлечение меди в объединенный концентрат, содержащий 32 % меди, при переработке смешанных руд с содержанием 0,4 % сульфидной и 0,5 % окисленной меди на фабрике «Майами» составляет 76 % (Денисова и др., 1978).

На фабрике «Огайо» (рис. 4.19) комбинированный процесс использовался для переработки старых хвостов гравитационной фабрики, содержащих 0,4—0,42 % меди, из которой 30—35 % находится в виде водо- и кислоторастворимой форм. Извлечение меди при совместной флотации цементной меди, сульфидов меди и пирита составляет около 80 % вместо 55 % по флотационной схеме. Совместная флотация сульфидов и цементной меди не только улучшает процесс флотации, но и устраняет трудности при фильтровании концентрата.

Несмотря на значительные преимущества комбинированного процесса (сравнительно небольшие капитальные затраты, высокое извлечение цементной меди и сульфидов в богатые концентраты, более полное извлечение благородных металлов, возможность применения без переработки смешанных руд и извлечения металлов из пульпы без отделения жидкой фазы от твердой), он не получил к настоящему времени широкого распространения из-за сравнительно высоких расходов кислоты при выщелачивании и железа при цементации меди, необходимости применения во всех циклах и операциях кислотоупорного оборудования, невозможности использования для переработки карбонатных руд (Абрамов, 1986; Mitrofanov et al., 1984).

Его применение наиболее эффективно при переработке труднообогатимых окисленных и смешанных руд, извлечение меди из которых по флотационной схеме не превышает 50—70 % при содержании в исходной руде 0,7—1 %, а при использовании комбинированного процесса увеличивается до 80—90 %.

Рентабельность комбинированного процесса можно повысить посредством: переработки руд по сортам при тщательном контроле за качеством поступающей руды; осуществления автоматического контроля и регулирования циклов измельчения и подачи реагентов в процессы выщелачивания, цементации и флотации; установки винтовых сепараторов для улавливания гранул меди и крупного золота из хвостов флотации цементной меди; применения более совершенных конструкций цементаторов

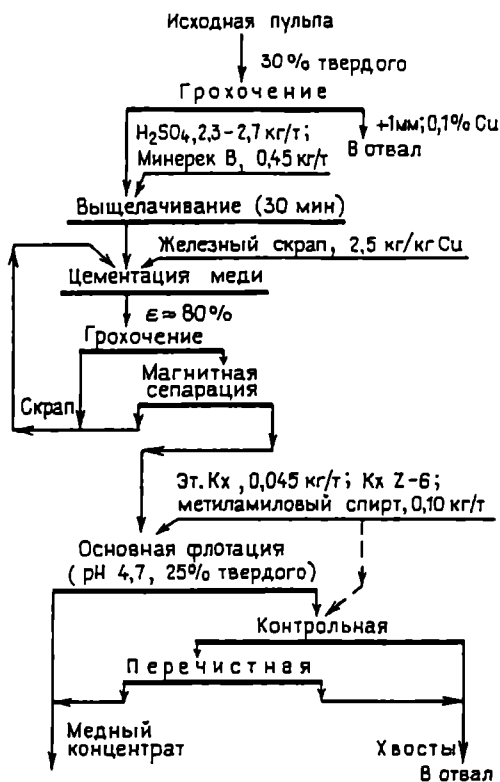


Рис. 4.19. Технологическая схема переработки хвостов обогащения на фабрике «Огайо»

и более эффективных реагентов для флотации; использования при необходимости схем с отдельной обработкой песков и шламов.

Схема «выщелачивание — осаждение — флотация». По данной схеме растворенная медь из серно-кислотных растворов осаждается перед флотацией в виде сульфида меди продувкой пульпы газообразным сероводородом, загрузкой сернистого натрия или другого сульфидизатора (например, сульфида кальция или бария).

Расход, например, сернистого натрия примерно в 10 раз меньше расхода губчатого железа и применение его позволяет значительно сократить затраты на осаждение меди из раствора. Кроме того, сернистый натрий позволяет без предварительной нейтрализации пульпы вести флотацию в нейтральной или слабощелочной среде вместо кислой среды при использовании в качестве осадителя растворенной меди металлического железа. При этом становится возможным эффективное применение ксантогенатов, уменьшение расхода собирателя и улучшение условий работы флотационных машин и другого оборудования.

Процесс осаждения растворенной меди в виде сульфида используется в промышленных условиях на фабрике «Бор» для доизвлечения окисленной меди из шламовой части хвостов сульфидной флотации (95 % класса $-0,074$ мм), содержащей 0,1—0,2 % меди и около 15 % Al_2O_3 . Он включает выщелачивание меди серной кислотой при pH 2,5 в течение 10 мин, осаждение ее из раствора сероводородом и флотацию сульфидов меди и железа с применением «Минерека А» (100 г/т) и «Дауфроса-250» (30 г/т) при pH 3,6—4,5 с получением концентрата, содержащего не менее 5 % меди (Денисова и др., 1978). Из хвостов флотации дополнительно получают каолиновый концентрат, содержащий 34,67 % Al_2O_3 , путем перефлотации их катионным собирателем «Армек-С» (100 г/т) и пенообразователем МИБК (10 г/т) при pH пульпы 3—4.

М.С. Кун, Д.А. Стефенс, М.Д. Ноакс и А.Д. Равиг для повышения эффективности осаждения растворенной меди в виде сульфида рекомендуют проводить его в специальных реакторах, а сульфидизатор подавать пропорционально количеству меди, проходящей через зону реакции. При времени нахождения пульпы в этой зоне 30 с остаточная концентрация меди в жидкой фазе пульпы находится в пределах 0,014—0,024 г/л (Абрамов, 1986).

Для более полного осаждения меди из раствора предложено (Денисова и др., 1978) использовать вместе с сульфидизатором (сульфидом кальция) металлическое железо. Медь при этом осаждается как в виде сульфидной, так и в виде металлической и при флотации одинаково хорошо извлекается в медный концентрат.

Схема «флотация — выщелачивание — сорбция — электролиз». По данной схеме (рис. 4.20) извлечение сульфидных минералов из руд осуществляется флотацией, а из хвостов флотации окисленная медь выщелачивается серной кислотой. Растворенная медь сорбируется поверхностью ионообменной смолы, после отделения которой от пульпы и регенерации получают раствор, пригодный для получения из него катодной меди путем электролиза с нерастворимыми анодами.

В качестве сорбента в России синтезирована серия смол amino- и пиридинкарбоксильного типа (АМК, ВПК, АНКБ и др.) с сорбционной емкостью по меди до 120 мг/г. В ФРГ для этих целей предложен «Леватит ТО-27», содержащий в качестве активного вещества аминокислоты (Денисова и др., 1978).

Скорость сорбции ионов меди на синтезированных смолах (например, АНКБ-1) в начальный период определяется диффузией ионов внутрь их зерен, а затем — химическим взаимодействием ионов меди с функциональными группами смолы. Максимальная сорбционная емкость по меди у смол АНКБ-1, ВПК, АНКБ-2 наблюдается при значениях pH 3—4 (Mitrofanov et al., 1984). Поэтому пульпу, поступающую с выщелачивания со значением pH 1,5—1,7, перед сорбцией нейтрализуют известковым молоком (при расходе извести до 8 кг/т), доводя значение pH до 3,5—4.

Сорбцию меди из пульпы осуществляют в каскаде сорбционных пачуков в режиме противотока смолы и пульпы при соотношении их потоков 1 : 20 — 1 : 17. Чтобы не происходило накопления песков в сорбционных пачуках, руду измельчают до 65—100 % класса $-0,074$ мм. С увеличением содержания твердого в пульпе с 30 до 45 % степень насыщения смолы медью возрастает с 3,5 до 6 % (Митрофанов и др., 1984).

Насыщенная медью смола поступает вначале на грохочение, отмывку от пульпы, а затем на десорбцию (см. рис. 4.20) 15—20%-ным раствором серной кислоты с последующей промывкой водой. При среднем содержании меди в насыщенном

сорбенте 4,55 % остаточное содержание ее в смоле после регенерации не превышает 0,01—0,012 % при полноте десорбции 98,1—99,7 % (Митрофанов и др., 1984). Товарный регенерат содержит в среднем 25—35 г/л меди, 5—6 г/л железа, до 3,5 г/л алюминия и немного остальных примесей, в том числе 100—120 мг/л хлора. Средний расход кислоты на десорбцию составляет 11—15 кг/т руды, половина ее при этом безвозвратно теряется. Результаты десорбции меди и отмывки смолы от кислоты могут быть значительно улучшены при использовании более интенсивных аппаратов, в частности колонн с насадкой КРИМЗ или колонн КНСПр.

Электролиз меди из товарного регенерата производится при постоянном токе с использованием анодов, изготовленных из сплава свинца с 3 % сурьмы, и медных стандартных катодов. При концентрации в растворе более 11 г/л меди получается плотный гладкий катодный осадок; расход электроэнергии не превышает 1700 кВт·ч/т. При концентрации меди в растворе ниже 11 г/л поверхность катодного осадка становится шероховатой, а при 7—8 г/л — осадок становится рыхлым, губчатым. Поэтому отработанный электролит содержит обычно не менее 8 г/л меди, 140 г/л серной кислоты и используется в качестве оборотного раствора, направляемого на выщелачивание окисленной меди из исходной руды или материала (см. рис. 4.19).

Вредное влияние высоких концентраций хлора (более 100 мг/л), вызывающих ухудшение качества катодного осадка меди и разрушение свинцовых анодов, устраняют посредством осаждения его цементной медью. Снижение выхода меди по току при высокой концентрации железа в растворе за счет окисления его двухвалентных ионов на аноде и восстановления трехвалентных ионов на катоде, а также при концентрациях фосфора более 5—10 г/л предотвращается за счет помещения анода в диафрагму из перхлорвиниловой ткани, что позволяет вести процесс электролиза без снижения выхода меди по току вплоть до 10 г/л железа в растворе (Митрофанов и др., 1984).

Флотационно-сорбционная технология позволяет значительно повысить извлечение меди (на 10—20 %) и улучшить технико-экономические показатели переработки окисленных и смешанных медных руд, например, Джезказганского месторождения и хризокolistых руд Удоканского (см. рис. 4.20). Недостатки, которые препятствуют широкому внедрению этого

способа в производство: необходимость нейтрализации растворов до pH 3,5—4, что связано с потерями металлов; трудность получения богатых элюатов; замедленная кинетика процесса; высокая стоимость смолы и трудность ее изготовления; большие капитальные затраты. Повышение технико-экономических показателей комбинированных флотационно-сорбционных схем связано в первую очередь с удешевлением стоимости смол, синтезом эффективных смол, работающих в области pH 1—2, а также отработкой технологии извлечения благородных металлов при флотации.

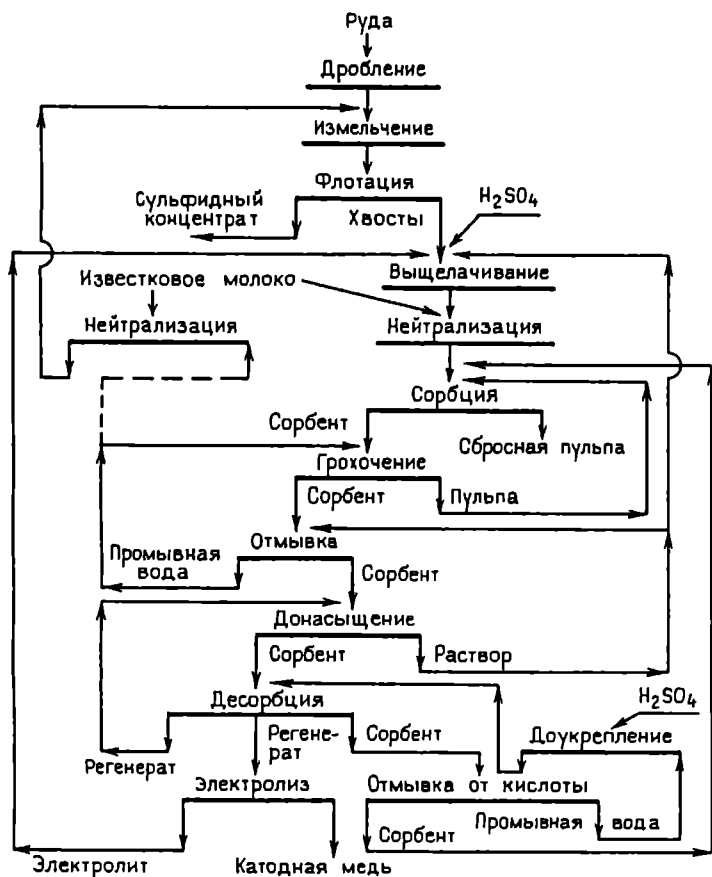


Рис. 4.20. Принципиальная схема флотационно-сорбционной технологии переработки руд

Схема «флотация — выщелачивание — экстракция — электролиз». По данной схеме (рис. 4.21) медь из раствора извлекается экстракцией органическим веществом — экстрагентом, обладающим малой растворимостью в воде и способностью избирательно взаимодействовать с ионами меди, имеющимися в его структуре группировками, способными образовывать с медью прочные внутрикмоплексные соединения.

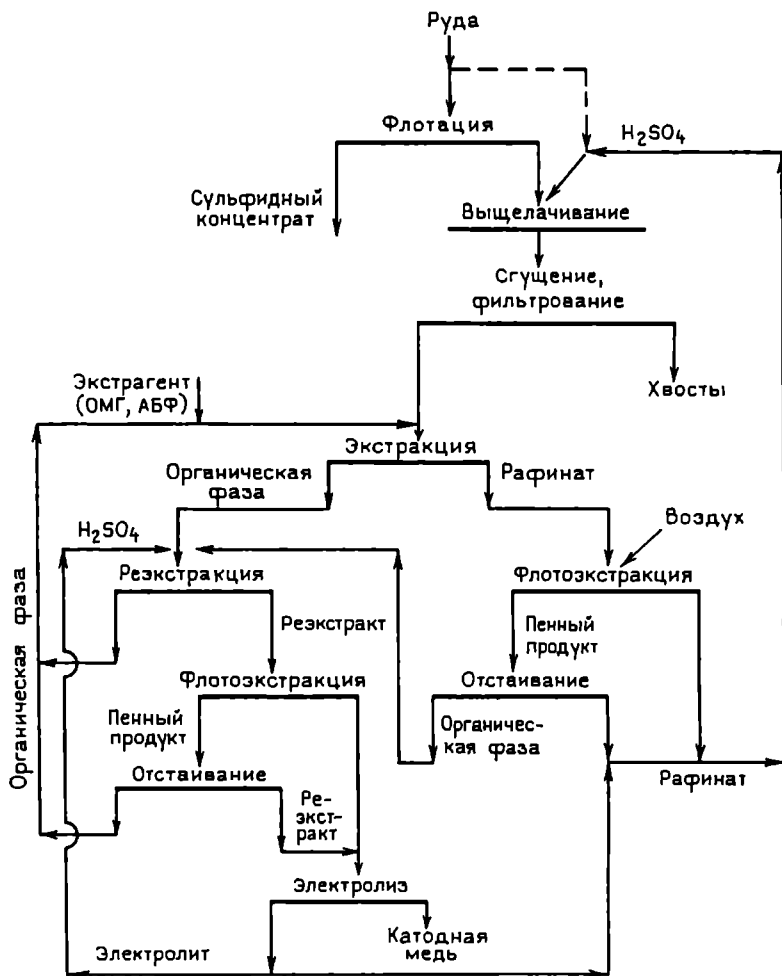


Рис. 4.21. Принципиальная технологическая схема переработки растворов выщелачивания экстракционным способом

Экстракция как метод извлечения металла из раствора имеет ряд преимуществ: позволяет освободить основной металл от примесей, сконцентрировать его в резекстракте, а затем извлечь обычным способом — электролизом, кристаллизацией, восстановлением и т. п. Процесс протекает при обычных температуре и давлении, чистота получаемых продуктов обычно 99,99 %. Практически полное извлечение металлов достигается при рН, близких к гидролизу солей извлекаемых металлов, поэтому путем регулирования рН водного раствора можно последовательно выделить различные металлы. Оптимальное значение рН при этом составляет: для железа — 2—2,6, меди — 3,6—4,7, цинка — 4,7—5,6, кадмия — 5,3—6,7, никеля и кобальта — 5,5—5,6.

В настоящее время ведутся интенсивные работы по применению экстракции в промышленных условиях для извлечения тяжелых металлов, и в первую очередь меди, из растворов выщелачивания руд, хвостов флотации и других продуктов (Хаджиев и др., 1996). Экстракция широко используется (Kogdosky, 1994) для извлечения меди из разбавленных растворов серно-кислотного выщелачивания («Анемакс», «Блюберд», «Сайпрус Багдад», «Маунт Иза», «Ганпаудер», «Серро-Верде», «Джонсон», «Твин Бьютс» и др.), растворов переработки медной руды подземного рудника «Нчанга» и др., растворов серно-кислотного выщелачивания хвостов и других низкосортных материалов («Чингола» и др.), рудничных вод («Ганпаудер» и др.), растворов выщелачивания медного скрапа («Метал Кемикл» и др.).

В настоящее время имеется более 40 предприятий, использующих процесс экстракции меди из растворов при переработке первичных руд, и гораздо больше — при извлечении меди из вторичного сырья. Производительность установок изменяется в весьма широких пределах: от менее чем 0,25 м³/ч, до модулей, перерабатывающих более 1440 м³/ч. Комбинации простых экстракционных (SX) и комплексных «экстракция — электролиз меди» (SX — EW) установок также разнообразны. Наряду с простыми передвижными установками существуют такие, как «Фелпс Додж» SX — EW-комплекс в Моренси (Аризона, США), где около 10 000 м³/ч растворов кучного выщелачивания руд и отвалов перерабатывают на четырех отдельных SX-установках с последующим электролизом меди в едином цехе и

получением около 170 000 т/год катодной меди (Kardosky, 1994). Всего в 1994 г. из первичных руд на установках SX — EW получено более 1 млн Мт в виде катодной меди. Производство меди из вторичного сырья осуществляется в основном с получением сульфата меди (Kardosky, 1994).

В качестве основных экстрагентов для извлечения меди из сульфатных растворов в настоящее время применяют главным образом реагенты марок «Акорда» (Р-5100, РТ-5050, М-5640) и ЛИКС (84, 984, 622, 860) (Kardosky, 1992).

При использовании флотационно-экстракционной технологии переработки окисленных и смешанных руд имеющиеся в них сульфиды удаляют флотационным путем в начале процесса или из остатка выщелачивания исходной руды (Денисова и др., 1978).

Разделение твердой и жидкой фаз после выщелачивания осуществляют в процессе сгущения. На «Твин Бьютс», например, для этой цели установлены четыре сгустителя кессонного типа диаметром 122 м, футерованные гипалоном. При последовательной работе трех сгустителей конечный слив содержит 0,01 % твердого. Поскольку содержание взвешенных веществ в растворах, поступающих на экстракцию, не должно превышать 10 мг/л, слив сгустителя дополнительно фильтруется через песчаный фильтр, обеспечивающий необходимую чистоту получаемого раствора.

Концентрация меди в растворах выщелачивания, перерабатываемых на экстракционных установках, изменяется от 0,6 до 30 г/л; серной кислоты — от 0,5 до 6 г/л.

Если экстракция осуществляется в аппаратах колонного типа, более тяжелый раствор выщелачивания (1,05—1,08 г/см³) подается в верхнюю часть, а более легкий экстрагент (0,78—0,8 г/см³) — в нижнюю часть колонны.

Из органической фазы медь реэкстрагируют концентрированным раствором серной кислоты. Экстракт из верхнейстойной зоны экстракционной колонны, как более легкий (0,79—0,8 г/см³), подается на реэкстракцию меди в нижнюю часть реэкстракционной колонны, а более тяжелый раствор серной кислоты (1,15 г/см³) — в верхнюю ее часть. Регенерированный экстрагент, вытекающий из верхней части колонны, направляется вновь на экстракцию.

Резкстракт и рафинат, загрязненные механически увлеченным регенерированным экстрагентом, подают во флотационные колонны для очистки от экстрагента. С помощью сжатого воздуха экстракт флотируется в верхнюю часть колонны и вытекает в емкость-отстойник, где происходит окончательное отделение экстракта от механически увлеченного рафината. Рафинат, очищенный от примеси экстракта, вытекает из нижней части колонны и поступает после отстоя на выщелачивание, а резкстракт — на электролиз меди (см. рис. 4.21).

Концентрация меди в резкстракте изменяется от 35 до 200 г/л, серной кислоты — от 180 до 200 г/л. Электролиз резкстракта (при силе тока в электрической цепи 15 кА, плотности тока 260—270 А/м², напряжении на ваннах 1,8—1,9 В, температуре электролита на выходе из ванны 60—65 °С, скорости циркуляции электролита 40—45 л/мин) ведется до содержания в электролите 15—16 г/л меди и 220—230 г/л серной кислоты (Митрофанов и др., 1984). Фирмой «Континентал Коппер Стил Индастрис» (США) разработан усовершенствованный электролитический процесс выделения меди с использованием ванны типа СС, работающей при высоких плотностях тока (540 А/м²), остаточной концентрации меди в отработанном электролите около 1 г/л. Отработанный медный электролит направляется на резкстракцию, а катодная медь (чистотой не менее 99,9 % меди) является готовой продукцией.

Крупное предприятие, использующее флотационно-экстракционную технологию, — медный комбинат «Чингола», перерабатывает в месяц 600 тыс. т смешанных руд, содержащих 0,64 % меди, и 100 тыс. т отвалов окисленных руд и вскрышных пород со средним содержанием меди 2,15 % (Денисова и др., 1978).

По принятой на комбинате технологической схеме (рис. 4.22) хвосты сульфидной флотации смешанных руд (0,4 % меди) после сгущения и материал отвалов после измельчения при содержании 40—43 % твердого в пульпе поступают на двухстадийное выщелачивание в 12 чанах диаметром 10,6 м и высотой 18 м с пневматическим перемешиванием пульпы. Из них 8 чанов используют для первичного и 4 для вторичного выщелачивания.

Пульпу после I стадии выщелачивания подвергают сгущению и противоточной промывке в 4 последовательно работающих сгустителях диаметром 75 мм с подачей в промывочные сгустители 8—10 г/л катионного флокулянта. Сгущенный

продукт направляют на II стадию выщелачивания более крепкими растворами серной кислоты, после чего нерастворимый остаток промывается отработанными растворами, полученными в процессе экстракции (рафинатом), в пяти сгустителях того же размера с направлением выделенного осветленного раствора для использования в качестве оборотного.

Сгущенный материал нейтрализуется известью для осаждения растворимых сульфатов и направляется в хвостохранилище. Раствор, полученный после I стадии выщелачивания, содержит около 2,5 г/л меди, 2 г/л серной кислоты, немного железа, магния, алюминия и около 100 мг/л взвеси. Перед селективной экстракцией медьсодержащий раствор пропускают через батарею песчаных фильтров, работающих под небольшим давлением. В результате фильтрования содержание взвеси снижается до 10 мг/л.

Экстракция меди осуществляется в 12 контактных аппаратах (смесителях-отстойниках, каждый из которых имеет ширину 12,2 м

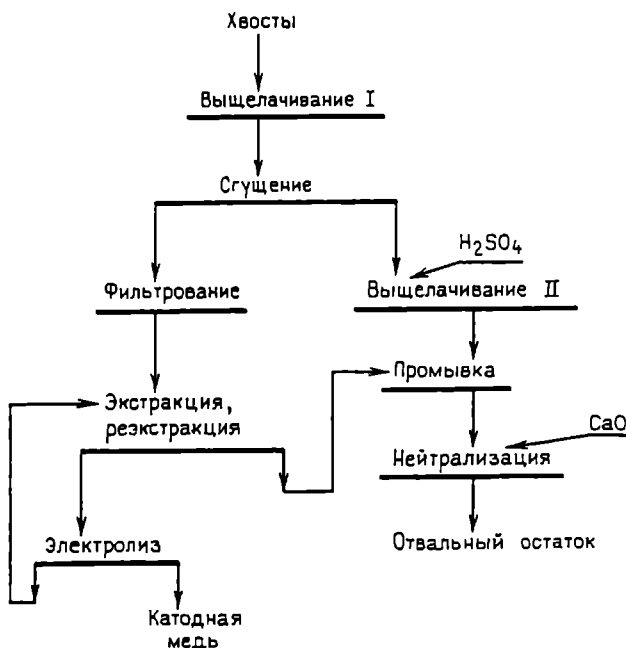


Рис. 4.22. Технологическая схема извлечения меди на комбинате «Чингола»

и длину 36,6 м), работающих по принципу противотока с применением в качестве экстрагента реагента «Ликс-64» в виде 20%-ного раствора в керосине. В результате трехстадийной экстракции максимальное количество меди переходит в органическую фазу. Реэкстракция меди из органической фазы проводится концентрированным раствором серной кислоты в две стадии. Полученный раствор, содержащий 50 г/л меди, поступает на электролиз. Освобожденная от меди органическая фаза возвращается в процесс экстракции.

Принципиальная схема жидкостной экстракции и электролиза меди, применяемая на комбинате «Ганпаудер Коппер Лтд.» (Treloar and Wilmshurst, 1993), приведена на рис. 4.23.

Технология считается наиболее экономичной для руд с относительно низким содержанием меди. По результатам проведенных расчетов сорбция является самым дешевым способом извлечения меди из растворов. Например, общие расходы на получение 1 кг катодной меди из раствора на руднике «Асарел» по схеме «выщелачивание — цементация» составляют 0,67 долл. США, а по схеме «выщелачивание — экстракция — электролиз» — только 0,29 долл. США (Хаджиев и др., 1996).

Успешному применению экстракционных процессов в промышленности для извлечения меди из медьсодержащего сырья будет способствовать создание более эффективной экстракционной аппаратуры с высокой производительностью (свыше 100 м³/ч), обеспечивающей минимальный унос органической фазы, а также разработка процесса и аппаратуры для осуществления экстракции непосредственно из пульпы.

Другие комбинированные схемы с применением кислотного выщелачивания. Помимо рассмотренных комбинированных схем переработки окисленных и смешанных медных руд предложены также схемы с использованием сернистого газа для выделения меди из серно-кислотных растворов. Однако все они требуют подогрева пульпы, что резко увеличивает ее коррозионность, но не обеспечивают достаточно полного осаждения меди, и поэтому практически не нашли промышленного применения.

Единственной в своем роде является фабрика «Мантос Бланкос», перерабатывающая окисленные руды, содержащие 1,6 % меди, 98 % которой представлено атакамитом и хризоллоидом. Растворы перколяционного выщелачивания руд, содер-

жащие 35—40 г/л меди, 30—35 г/л хлора и до 1 г/л серной кислоты, направляют в осадительные башни диаметром 3,7 м и высотой 15 м, куда подают также сернистый газ. При температуре 60 °С в башнях происходит осаждение 64 % меди в виде хлорида и регенерация серной и соляной кислот. После сгущения пульпы, поступающей с башен, и центрифугирования сгущенного продукта получают осадок, содержащий 5 % влаги и 60 % меди. Осадок смешивают с известью и коксом в соотношении 60 : 36 : 4 для получения окатышей, которые после подсушки при 180 °С до содержания влаги 0,5 % обжигают в специальных реакторах с получением черновой меди (99,6 %) и хлористого кальция в виде шлака с отвальным содержанием меди (0,3 %). Примерно 60—70 % слива сгустителей (около 2600 м³/сут), содержащего 12 г/л меди и 35—40 г/л серной и соляной кислот, возвращают на выщелачивание меди из руды, остальные 30—40 % слива (около 800 м³/сут) подают на цементационную установку с получением цементной меди с высоким содержанием в ней металла (87 %) и отработанных растворов, содержащих 0,1—0,3 г/л меди (Mitrofanov et al., 1984). Сернистый газ может применяться также для осаждения нерастворимой хлористой меди после добавления поваренной соли в маточные растворы. Процесс «Ханта — Дугласа», в котором используются разновидности этой реакции, испытывался много раз, но с переменным успехом. Он не получил промышленного распространения из-за трудности контроля состава раствора, незаконченности реакции и неустойчивости процесса, а также потому, что хлористое железо обычно не находит необходимого рынка сбыта.

Не получили широкого промышленного применения также схемы, основанные на использовании полисахаридов в качестве осадителей меди из растворов и на осаждении меди из раствора на сульфидный медный концентрат в автоклаве при 160 °С.

Редко, но все же используется непосредственный электролиз меди из растворов выщелачивания. Так, на руднике «Рей» силикатные медные руды дробят до –10 мм, делят сухим способом на пески и шламы. Раствор серно-кислотного выщелачивания песков в перколяционных чанах и шламов в железобетонных смесителях подвергается электролизу с получением катодной меди. При снижении содержания меди в исходном сырье медь из раствора от выщелачивания шламов будет осаждаться цементацией, цементный осадок меди растворяться; по-

лученный раствор, содержащий более 50 г/л меди, смешиваться с раствором перколяционного выщелачивания песков и направляться на электролиз.

Проведенные фирмой «Вайоминг Минерал Корпорейшн» (США) опробование и анализ медных руд ряда месторождений показали наличие в них урана в количестве 1—500 частей на 1 млн, в основном до 15 частей на 1 млн. Фирма считает, что уже при содержании 10 частей на 1 млн при попутной добыче и переработке можно организовать рентабельное извлечение урана, особенно при применении процесса выщелачивания, так как уран извлекается при этом в медьсодержащий раствор. С 1973 г. в системе фирмы работали две опытные установки для переработки сравнительно бедного сырья. В 1977 г. на медном руднике «Бингхэм», применяющем выщелачивание меди, начала строиться первая в США промышленная установка для извлечения урана из отработанных медьсодержащих растворов. Производительность этой установки по проекту 25,5 м/мин раствора при производстве 635 кг в год U_3O_8 . Для извлечения урана из отработанных медьсодержащих растворов будет применен процесс, включающий последовательно экстракцию ионообменными смолами, экстракцию урана со смол серной кислотой и его извлечение из раствора жидкостной экстракцией (по сообщению Д.Н. Брука).

Извлечение урана из растворов выщелачивания хвостов сульфидной флотации, содержащих 0,3 % меди и 1000 ppm U_3O_8 , осуществляется с 1988 г. на «Олимпик Дэм Джоинт Венчури» (Fitzpatrick, 1993).

4.5. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ

При содержании в рудах карбонатов щелочно-земельных металлов, оксидов и гидроксидов железа и марганца, алюмосиликатов и глин, интенсивно взаимодействующих с кислотой и приводящих к резкому повышению ее расхода, процесс кислотного выщелачивания меди становится практически неприменим. Причиной этого является не только резкое ухудшение экономических показателей переработки руд, но и значитель-

ное образование гипса, цементация им пор и резкое снижение скорости просачивания выщелачивающих растворов (до полного прекращения) через материал при кучном, подземном или перколяционном выщелачивании.

Для извлечения меди из руд или продуктов обогащения в таких случаях применяют выщелачивание растворами аммиака, солей аммония или других веществ, образующих с медью растворимые комплексные соединения. Растворы комплексообразователей почти не взаимодействуют с минералами породы, выщелачивают медь избирательно, и получающиеся растворы практически не содержат посторонних примесей.

При аммиачном выщелачивании окисленная медь из карбонатов, оксидов и самородная медь сравнительно легко переходят в раствор в виде медно-аммиачных комплексных соединений. Гораздо труднее выщелачивается медь из хризоколлы и других силикатных соединений.

Аммиачное выщелачивание сульфидов меди происходит только при 65—80 °С, подаче кислорода или воздуха и интенсивном перемешивании пульпы. Наибольшей скоростью выщелачивания обладают вторичные сульфиды меди, наименьшей — энаргит. Мышьяк, переходящий в раствор при выщелачивании энаргита, в присутствии железа осаждается и переходит в нерастворимый остаток. Присутствующие на поверхности сульфидов и частиц самородной меди адсорбционные слои реагентов-собираателей тормозят процесс растворения минералов (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

Для извлечения меди из окисленных и смешанных руд с карбонатной породой и из руд, содержащих самородную медь, но незначительное количество связанной меди, применяется аммиачно-карбонатное $[\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ и аммиачно-сульфатное $[\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ выщелачивание. Выщелачиванию подвергается или исходная измельченная руда с последующей флотацией сульфидов из остатка выщелачивания, или хвосты сульфидной флотации. Флотационное извлечение сульфидов необходимо из-за плохой их растворимости при аммиачном выщелачивании в обычных условиях. Выделение меди из аммиачных растворов осуществляется дистилляцией или жидкостной экстракцией с последующим электролизом меди. Для экстракции меди из аммиачных растворов используют реагенты на основе бета-ди-кетонов и кетоксимов (Kordosky, 1992).

При дистилляции растворы выщелачивания нагревают острым паром, вызывая разрушение медно-аммиачных комплексных соединений. Медь при этом выпадает в виде осадка оксида или карбоната, а выделяющиеся аммиак и уголекислота улавливаются и в виде водных растворов вновь возвращаются в процесс выщелачивания.

Аммиачное выщелачивание использует фирма «Калумет энд Гекла» (США) для извлечения меди из хвостов, содержащих в среднем 0,5 % меди в основном в виде самородной. Фирма «Ред-Гранте Майнинг энд Личинг Траст» (США) применяет аммиачное выщелачивание при обработке окисленных медных руд, из которых медь плохо выщелачивается серной кислотой. Аммиачный процесс применяют также на предприятиях фирмы «Кеннекот» (США) при разработке медного месторождения на Аляске для извлечения меди из окисленных медных руд, содержащих 2,7 % меди.

Для переработки окисленных руд с известковой породой, в которых медь в значительной мере представлена хризokolлой и другими силикатами, аммиачное выщелачивание осуществляется после предварительного восстановительного обжига, проводимого в целях перевода меди в оксид или металлическую, хорошо растворимые в аммиачных растворах (Абрамов, 1986). Предварительный обжиг позволяет, как показали результаты проведенных исследований, повысить извлечение меди в аммиачные растворы выщелачивания из различных окисленных хризokolлсодержащих руд месторождений Южной Америки, Африки, Австралии, на 9—85 %.

Н.В. Зашихин и П.М. Перлов предлагают при переработке руд со значительным содержанием связанной меди использовать автоклавное выщелачивание промпродуктов или хвостов сульфидной флотации аммиачно-карбонатным раствором при соотношении $\text{МН}_3 : \text{СО}_2 = 1 : 1$, температуре пульпы 150 °С, избыточном давлении в автоклаве до $2 \cdot 10^6$ Па, отношении Т : Ж, равном 1 : 4 для промпродуктов и 1 : 1 для хвостов флотации, продолжительности выщелачивания 2,5 ч. Извлечение меди из хвостов сульфидной флотации, содержащих 0,67 % меди, представленной на 47 % связанной медью, при автоклавном выщелачивании составляло 85—88 % (Абрамов, 1986).

Разработанный фирмой «Анаконда» процесс «Анаконда-Арбитер» предназначен для выщелачивания сульфидных мед-

ных концентратов кислородно-аммонийными сульфатными растворами при низком давлении (около $5 \cdot 10^5$ Па) и температуре пульпы 65—70 °С с последующей экстракцией и электроосаждением меди. Поскольку пирит не поддается окислительно-восстановительному выщелачиванию, его извлекают из остатка выщелачивания флотацией (рис. 4.24, а).

В последние годы был разработан более дешевый, чем экстракция и электролиз, метод извлечения меди из растворов аммиачного выщелачивания сульфидов с применением SO_2 (рис. 4.24, б). В I стадии растворы выщелачивания после отделения от твердой фазы обрабатывают 10%-ным сернистым газом до получения промежуточного медного сульфитного осадка при значениях окислительно-восстановительного потенциала пульпы от -50 до +40 мВ и рН 3—5. Перед осаждением нет необходимости очищать растворы от растворимых солей, таких как цинк или мышьяк. Большинство растворимых загрязнений остается в растворе. Извлечение меди в осадок I стадии осаждения из раствора, содержащего 30 г/л меди, обычно выше 97 %. Полученный осадок после фильтрования, промывки и репульпации до 50 % твердого поступает на II стадию осаждения — автоклавную переработку с получением порошка металлической меди. Оптимальные условия восстановления меди наблюдаются при концентрации серной кислоты 40 г/л. Повышение температуры пульпы со 138 до 149 °С значительно увеличивает скорость восстановления медно-аммонийного сульфитного комплекса до металлической меди. В результате тройной очистки (селективного аммиачного выщелачивания и двухстадийного селективного осаждения с промывкой промпродуктов) получают медный порошок высокой чистоты (Митрофанов и др., 1984).

Схемы с применением *других комплексообразователей* для выщелачивания меди не вышли пока за пределы промышленных испытаний. Наиболее перспективные результаты при этом получены с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), нитрилотриуксусной кислотой (НТА), глицином и аминоксиксусной кислотой в качестве выщелачивающего агента для меди.

Так, Д.И. Бауер и Р.Е. Линдстром лучшие результаты по выщелачиванию меди из окисленных и силикатных руд, не поддающихся флотационному обогащению, получили с применением тринатриевой соли ЭДТА при оптимальных значениях

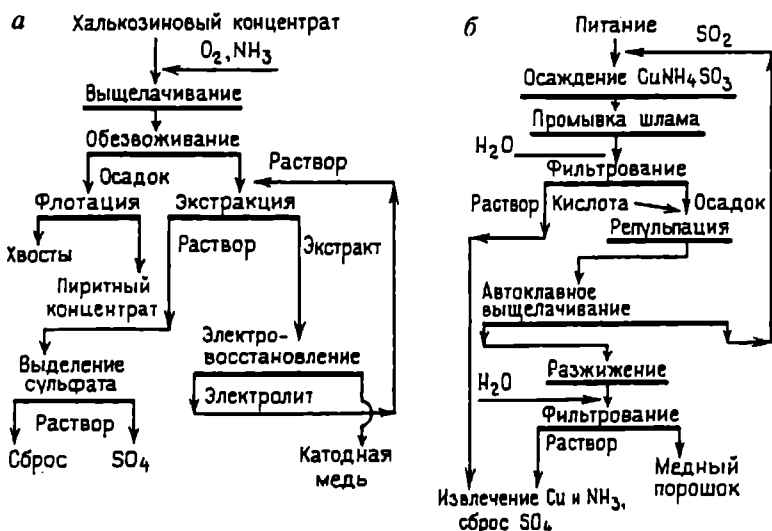


Рис. 4.24. Технологическая схема процесса «Анаконда-Арбитер»

pH 8,5—10. С увеличением температуры пульпы до 80 °C извлечение меди в раствор возросло до 98 %, а время выщелачивания сокращалось с 24 до 6 ч. Из раствора выщелачивания медь можно осадить восстановителями: формальдегидом ($HCHO$), H_2 или CO под давлением. При 75 °C и расходе $HCHO$ 2 моля на 1 атом меди осаждается 99,4 % меди в виде порошка чистотой более 99,9 %. При выщелачивании меди с помощью двунариево-кальциевой соли ЭДТА с добавками $NaHCO_3$, способствующими переходу меди в раствор, дальнейшее ее осаждение из раствора выщелачивания в виде гидроксида можно осуществить известью. При расходе извести 1,8 г на 1 г меди 96 % ее переходит в осадок, содержащий до 50 % меди (Абрамов, 1986).

И. Томашек и В. Шпачек при кучном выщелачивании отвала смешанных руд с содержанием 0,3—1,2 % меди в качестве комплексообразователя использовали «Синтрон-А» (натриевую соль НТА) при концентрации его в выщелачивающих растворах 6 г/л. Технологическая схема выщелачивания аналогична обычной схеме выщелачивания с серной кислотой. Растворы выщелачивания, стекающие с площадки, накапливали в сборном бассейне, откуда их подавали на осаждение меди раство-

ром технического сернистого натрия с последующими цементацией и фильтрованием. Процесс осаждения протекал очень быстро при хорошей коагуляции образующегося осадка. Извлечение меди в осадок составляло 95 % при расходе 1,34 кг Na_2S на 1 кг меди. Технологический узел осаждения меди представлял собой три каскадно-установленных агитационных чана. Из последнего чана суспензия поступала на сгущение; сгущенный осадок сульфида меди фильтровался, а слив сгустителя после добавок «Синтрона-А» до необходимой концентрации вновь возвращался на выщелачивание. Несмотря на низкое содержание меди в исходном сырье, извлечение ее в конечный продукт составило 73,9 % (Абрамов, 1986).

Хорошим растворителем меди при подземном выщелачивании смешанных медных руд, по данным И. Томашека и В. Шпачека, оказался технический глицин (водный раствор натриевой соли глицина), в котором содержатся также натриевая соль иминодиуксусной кислоты и натриевая соль НТА в молярном соотношении 6 : 1 : 1. Для регенерации растворителя использовалась двухступенчатая сорбция, на I стадии которой посредством применения карбоксилевого катионообменника понижали концентрацию ионов натрия, а во II — осуществляли сорбцию глицина, аминокислот и меди на сильноокислом катионообменнике в H^+ -форме. На обеих стадиях для элюирования применяли соляную кислоту с оборотом элюата для снижения его расхода. Достижимая степень регенерации составляла: для глицина более 95 %; для иминодиуксусной кислоты более 90 %, для НТА около 40 % (Абрамов, 1986).

Накопленный опыт свидетельствует об экономической целесообразности применения рассмотренных комплексообразователей для выщелачивания меди в комбинированных схемах переработки труднообогатимых окисленных и смешанных медных руд.

4.6. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ОБЖИГОМ РУДЫ

Восстановительный обжиг руды с последующей флотацией образующихся зерен металлической меди используют для переработки окисленных медных руд, не пригодных к выщелачива-

нию вследствие высокого содержания в них кислото-растворимых карбонатов породы, для извлечения меди из труднообогатимых руд с высоким содержанием силикатов, сложных алюмосиликатов и алюмофосфатов меди и медьсодержащих гидроксидов железа. В качестве восстановителя могут использоваться углерод (кокс, уголь), оксид углерода, водород, углеводород, природный газ и другие углеродсодержащие вещества.

Промышленное применение в Чили, США, Перу, Мавритании, Замбии, Японии и других странах получил сегрегационно-флотационный процесс (Абрамов, 1986; Митрофанов и др., 1984). Он включает сегрегационный обжиг измельченной руды с добавками (0,5—2 %) твердого углеродистого восстановителя (кокса, угля) и поваренной соли (NaCl) в течение 10—60 мин при 700—800 °С. В результате протекающих реакций при обжиге медь восстанавливается до металлической с одновременным укрупнением восстановленных частиц. Полученный огарок охлаждают без доступа воздуха и флотируют с сульфидрильным собирателем и пенообразователем.

При обжиге протекают реакции гидролиза NaCl, хлорирования медных минералов и восстановления летучих хлоридов меди до металла на раскаленной поверхности углеродистого вещества образующимся водородом (Митрофанов и др., 1984).

Твердые частицы углерода практически не восстанавливают медь из хлоридов, но они совершенно необходимы в качестве центров кристаллизации и роста зерен металла. При недостатке их образуется тонкодисперсная медь, осаждающаяся на частицах породы и практически неизвлекаемая при флотации. Оптимальная крупность частиц восстановителя (кокса) находится в пределах 0,3—0,8 мм. Более крупные частицы имеют поверхность, недостаточную для создания необходимого числа центров кристаллизации металла, тогда как использование более мелкого кокса создает более восстановительную среду и интенсивное образование тонкодисперсной меди, в том числе на минералах породы, вызывая значительные потери ее в хвостах флотации. Расход кокса составляет в среднем 1—1,5 % массы руды. Расход хлорирующего агента — (5—10 кг/т). Избыточный расход хлорирующего агента ухудшает результаты процесса вследствие растворения хлоридов меди в расплаве, например, хлорида натрия.

Образующиеся на частицах угля или кокса в виде глобул, пластинок или чешуек зерна металлической меди имеют крупность до 0,08—0,1 мм и довольно легко извлекаются при флотации сульфгидрильным собирателем (при расходе 100—300 г/т) в богатый концентрат, содержащий 35—70 % меди, при извлечении ее до 90 % и выше (Абрамов, 1986; Митрофанов и др., 1984).

Кроме меди, в процессе флотации извлекаются также имеющиеся в руде висмут и благородные металлы. При содержании в руде серебра оно переходит в результате сегрегации в корольки меди и извлекается вместе с ними при флотации на 75—80 %. Золото в отличие от серебра не образует устойчивых хлоридов, не способно сегрегироваться и извлекается при флотации на 70—80 %, главным образом в виде свободных или вкрапленных зерен самородного золота. Причем если медь, висмут и серебро переходят в основном в медный концентрат, то золото в значительной мере накапливается в промпродуктах флотации. Это необходимо учитывать, поскольку извлечение золота, серебра и висмута при наличии их в руде может оказаться решающим фактором, определяющим экономику процесса. Сокращения потерь металлов в хвостах в основном за счет корольков меди (крупнее 0,2 мм) и крупных зерен самородного золота можно достигнуть за счет применения аппаратов гравитационного обогащения в циклах измельчения и флотации руды.

Процесс сегрегационного обжига может осуществляться в одну (как в процессе сегрегации) или в две (например, в процессах ТОРКО и «Митцуи») стадии.

При одностадийном процессе руду, смешанную с коксом и хлоридом натрия, нагревают и обжигают в одном аппарате.

Так, например, на установке рудника «Беренгуэла» окисленную руду, содержащую 1,5 % меди и 150—600 г/т серебра, дробят (после сушки) в молотковой дробилке и измельчают вместе с углем и солью в шаровой мельнице до 65 % класса —0,074 мм, увлажняют, гранулируют в чашевом грануляторе и полученные окатыши (диаметром 12 мм) подают в шахтную печь. Обоженные окатыши через систему заслонок, двигающихся возвратно-поступательно, сбрасываются для разрушения и охлаждения в закалочный бак с водой, откуда шнековым питателем подаются в шаровую мельницу, работающую в замкнутом цикле с гидроциклонами, и затем — на флотацию при

pH 8—8,4 без добавки извести. Амиловый ксантогенат (100 г/т) подают в мельницу, сосновое масло — в процесс флотации. После одной перерастовой флотации концентрат содержит 40—60 % меди и 6—15 кг/т серебра при извлечении меди 80—85 % и серебра около 80 % (Митрофанов и др., 1984).

На установке рудника «Лейкшор» окисленные медные руды с содержанием 1,5—2,25 % меди, представленной в основном хризокolloй, дробят до –3 мм и направляют в буферный бункер для смешивания с солью (14 кг/т) и нефтяным коксом (9 кг/т) крупностью –0,8 мм. Полученную шихту подают во вращающийся реактор, заполняемый до 20 % объема и подогреваемый по всей его длине газовыми горелками. Сегрегационный обжиг при 815 °C заканчивается за 18 мин. Из реактора материал поступает во вращающийся охладитель «Бекера», где огарок охлаждается без доступа воздуха до 90 °C, и затем измельчается до 65 % класса –0,074 мм в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с классификатором. Пульпа с содержанием 25 % твердого перед флотацией (при pH 11,5) перемешивается в специальном чане с амиловым ксантогенатом (0,25 кг/т), реагентом 404 (0,05 кг/т), метилизобутилкарбинолом (0,05 кг/т) и известью (2,4 кг/т). Извлечение меди в концентрат, содержащий 50,09 % меди, составляет 87,15 % (Митрофанов и др., 1984).

В Зимбабве работала семиподовая печь. На верхних пяти подах руду нагревали газом, на шестом (куда подавали уголь и соль) и седьмом — вели сегрегационный обжиг. Последующей флотацией получали концентрат, содержащий до 65 % меди при извлечении ее до 89 %.

В Чили из окисленных руд, содержащих 1,5—5 % меди, после обжига (который ведется при различных температурах в зависимости от содержания меди в исходной руде) с добавками 2 % поваренной соли и 0,5—1 % кокса, измельчения огарка и флотации с применением тионкарбоната (0,15 кг/т) и крезола (0,20 кг/т) получают медные концентраты, содержащие 30—35 % меди при извлечении 70—95 % меди и около 80 % золота и серебра. В «Ко́за Гранде» и «Трансаризоне» при переработке методом сегрегации силикатных и смешанных силикатно-сульфидных медных руд, содержащих около 2 % меди, получают концентраты с содержанием 45—50 % меди.

Особенностью двухстадиального процесса ТОРКО является использование печи кипящего слоя для быстрого предварительного нагрева руды в псевдоожиженном слое и вертикального шахтного реактора для сегрегационного обжига. Нагретая руда из печи кипящего слоя «переливается» через порог в шахтный реактор, примыкающий к ней вплотную. Сверху на вертикально движущийся слой подают уголь и кокс. Разгрузка шахтного реактора, имеющая температуру 800 °С, через донное отверстие поступает в воду для охлаждения и далее направляется на измельчение и флотацию. Достоинством процесса являются высокая скорость его протекания и небольшие расходы угля и соли; недостатком — низкий коэффициент использования тепла, поскольку отходящие газы в печи кипящего слоя имеют такую же температуру, как и нагретая руда.

Осуществление данного процесса на заводе «Рокома» (рис. 4.25) для переработки окисленных руд с содержанием 12—18 % меди обеспечило получение концентратов, содержащих 59 % меди при извлечении ее 94,7 %.

При переработке упорных медных руд рудника «Акджоут» с применением процесса ТОРКО руда после дробления в конусных дробилках в мельницах «Аэрофол» диаметром 7 м подвергается сухой магнитной сепарации. Немагнитная фракция, содержащая 3,2 % меди (в основном в виде хризоколлы), обжигается с добавкой 2 % угля и 0,5 % NaCl в четырех печах кипящего слоя производительностью 900 т/сут каждая. Полученный после флотации измельченного огарка медный концентрат содержит до 60 % меди и до 50 г/т золота. Однако из-за хрупкого характера руды и способности ее к пылеобразованию извлечение меди в концентрат редко превышало 70 % (Mitrofanov et al., 1984).

При использовании двухстадиального процесса «Митцуи» исходную руду предварительно обрабатывают горячими отработанными газами металлургических печей или энергетических котельных установок в циклонах и подготовленную таким образом руду загружают в барабанную печь, где производится ее обжиг с добавлением кокса и хлористого натрия. Схема цепи аппаратов установки «Митцуи» при переработке упорных окисленных медных руд месторождения «Катанга», содержащих 5,9 % меди (представленных в основном хризо-

коллой и малахитом), 44 г/т серебра и 1,9 г/т золота, приведена на рис. 4.25.

Реактор для нагрева руды состоит из последовательно расположенных по вертикали циклонов. Поступающая сверху через питатель руда находится в них во взвешенном состоянии в

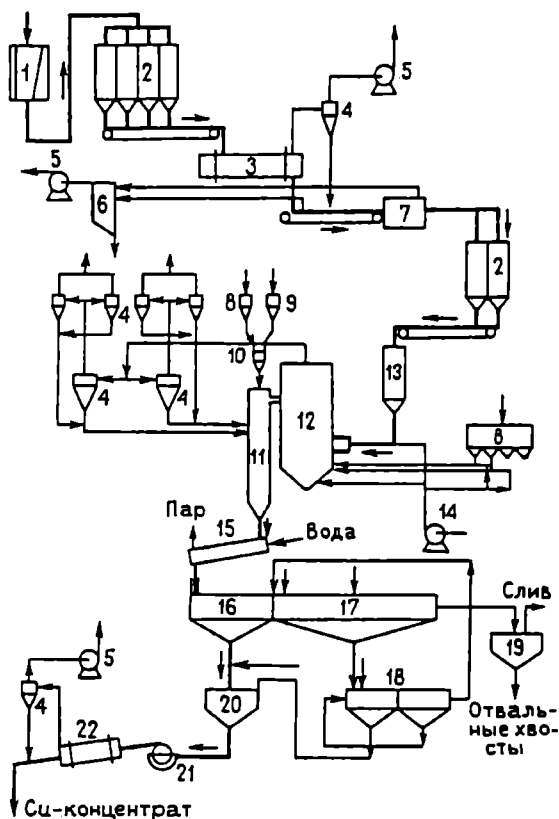


Рис. 4.25. Схема цепи аппаратов процесса ТОРКО:

1 — щековая дробилка; 2 — бункер для сырой руды; 3 — трубчатая сушилка; 4 — циклон; 5 — вентилятор; 6 — скруббер; 7 — стержневая мельница; 8 — бункер для угля; 9 — бункер для соли; 10 — бункер для смеси реагентов; 11 — шахтный реактор; 12 — печь кипящего слоя; 13 — питающий бункер реактора; 14 — воздуходувка; 15 — закалочный желоб; 16—18 — флотационные машины соответственно для основной, контрольной и перерешной флотаций; 19 и 20 — сгустители для хвостов и концентрата; 21 — барабанный фильтр; 22 — вращающаяся сушилка

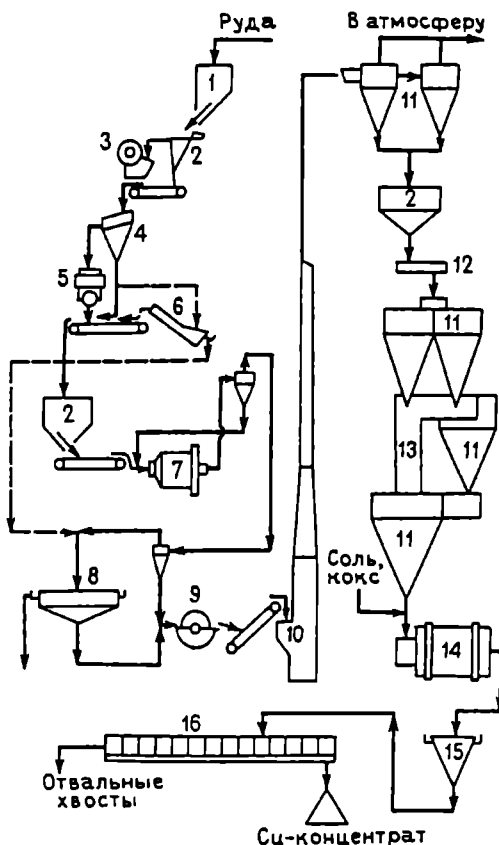


Рис. 4.26. Схема цепи аппаратов установки «Митцуи»:

1 — бункер; 2 — вибрационный питатель; 3 — щековая дробилка; 4 — вибрационный грохот; 5 — конусная дробилка; 6 — классификатор; 7 — шаровая мельница; 8 — сгуститель; 9 — барабанный фильтр; 10 — пневматическая конвейерная сушилка; 11 — циклон; 12 — шнековый питатель; 13 — суспензионный нагреватель; 14 — роторный реактор; 15 — чан; 16 — флотационная машина

струе горячего воздуха. Температура подаваемого в нижний гидроциклон воздуха 1100 °С, отходящих газов — менее 200 °С. Из нижнего циклона руда с требуемой температурой (800 °С) разгружается во вращающийся реактор, в который попадают также соль (5 кг/т) и кокс (50 кг/т). После обжига в течение 20 мин огарок из реактора разгружают в воду для охлаждения, а затем подают на флотацию амиловым ксантогенатом (0,38

кг/т), Z-200 (0,007 кг/т) и сосновым маслом (0,1 кг/т). Концентрат содержит 50,9 % меди при извлечении меди 87,9 %, золота — 73,5 %, серебра — 83,9 % (Митрофанов и др., 1984).

На установке рудника «Катанга» измельченную до крупности $-0,2$ мм руду, содержащую 5—5,5 % меди, после классификации в гидроциклонах, сгущения и фильтрования направляют в шахтную сушилку, откуда она подается в циклоны, где нагревается воздухом, поступающим из воздухонагревателя и имеющего температуру 1100°C . Время прохождения через циклоны составляет 20—30 с. Из циклонов воздух с температурой 400°C поступает в шахтную сушилку. Руда, нагретая до 800°C , направляется вместе с измельченным хлористым натрием и коксом во вращающуюся печь. Время протекания реакции образования хлорида меди и последующего восстановления меди коксом до металла при 650°C составляет 20 мин. Материал, выгружаемый из печи, смешивают с водой и сгущают. Сгущенная пульпа подается на флотацию с использованием амилового ксантогената, калия, соснового масла и небольшого количества Z-200. Получаемый концентрат содержит 52—58 % меди при извлечении 75—80 % (Денисова и др., 1978).

Существенным достоинством процесса «Митцуи» являются высокая эффективность использования тепла в циклонном нагревателе, простота управления нагревом и возможность использования подходящего местного топлива. Нагрев руды протекает настолько быстро, что разложения известняка не происходит. В роторном реакторе легко поддерживается требуемый состав реакционных газов, обеспечивается хорошее перемешивание руды с восстановителем и успешное восстановление меди до металла.

Сегрегационно-флотационный процесс обеспечивает наиболее высокое извлечение металлов при переработке труднообогатимых окисленных и смешанных медных руд. Однако он является наиболее сложным и дорогим процессом, требующим для своего осуществления значительных затрат на строительство обжигового цеха. Процесс неэкономичен, если руда содержит менее 3 % меди, и это существенно ограничивает возможность переработки больших количеств сложных по составу медных руд (Митрофанов и др., 1984). В целях снижения затрат

и увеличения экономической эффективности сегрегационно-флотационного процесса ведутся теоретические и экспериментальные исследования по подбору оптимального состава шихты перед обжигом, замене дорогостоящих реагентов более дешевыми, оптимизации теплового режима ведения процесса, очистке и повторному использованию газов, совершенствованию конструкции реакторов при разделении процесса на отдельные стадии (Митрофанов и др., 1984).

МОЛИБДЕНОВЫЕ И МЕДНО- МОЛИБДЕНОВЫЕ РУДЫ

5.1

Особенности вещественного
состава руд

5.2

Действие реагентов
на флотуемость сульфидов
и флотоактивных минералов породы

5.3

Схемы и режимы обогащения
сульфидных молибденовых руд

5.4

Режимы получения
медно-молибденовых концентратов

5.5

Режимы разделения
медно-молибденовых концентратов

5.6

Схемы и режимы извлечения молибдена
при переработке окисленных
и смешанных руд

5.7

Комплексность
использования сырья

ГЛАВА 5

5.1. ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД

Источником получения молибденовых концентратов являются собственно молибденовые руды, а также медно-молибденовые порфировые и вольфрамо-молибденовые скарновые руды. Содержание молибдена в них изменяется от 0,005 до 0,2 %. Большая часть фабрик работает на рудах порфирового типа, имеющих большие запасы, с содержанием меди в них, как правило, меньше 1 % и молибдена — до 0,05 % (Progov, 1989).

Основным молибденовым минералом во всех типах сульфидных руд является молибденит, содержащий 60 % молибдена и 40 % серы, плотностью 4700—5000 кг/м³ и твердостью 1. В кварцевых жилах молибденит образует довольно крупные включения, а в скарнах, наоборот, обычно характеризуется тонкой вкрапленностью; встречаются также аморфные разновидности минерала, обладающие весьма плохой флотуируемостью (Sutulov, 1971).

Из окисленных молибденовых минералов промышленный интерес представляют повеллит (CaMoO_4), брошантит ($3\text{CuO} \times 2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и ферримолибденит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$), отношение Fe_2O_3 к MoO_3 в котором непостоянно и изменяется от 1 : 3,8 до 1 : 4,6 (при теоретическом соотношении 1 : 2,7). Окисленные минералы молибдена встречаются в повеллитовых и молибденит-повеллитовых рудах на Балхашской и Каджаранской фабриках, в ферромolibденовых рудах — на Сорской фабрике.

Молибденсодержащие руды являются комплексным сырьем. Помимо молибдена, они могут содержать медь, железо, серу, вольфрам, олово, висмут, свинец, цинк, золото, серебро, рений и другие ценные компоненты, без извлечения которых переработка руд может оказаться нерентабельной.

Сера в рудах, кроме молибденита, связана с медью, пиритом и иногда пирротинном. Медь может быть представлена как первичными, так и вторичными сульфидами меди, цинк и свинец — обычно сфалеритом и галенитом (в некоторых жильных

и штокверковых молибденовых месторождениях), висмут — висмутином (Bi_2S_3) и самородным висмутом. Значительная часть золота и серебра обычно связана с сульфидами тяжелых металлов, а рений находится в виде изоморфной примеси в других минералах, преимущественно в молибдените. Присутствие их существенно повышает ценность молибденосодержащих руд.

Нерудные минералы в молибденовых и медно-молибденовых рудах представлены в основном кварцем и различным соотношением других минералов, таких, как серицит, хлорит, тальк, кальцит, флюорит, полевой шпат, турмалин и апатит. Для скарновых молибденовых руд характерны гранат, пироксен, волластонит, слюды, тремолит, актинолит и некоторые другие минералы.

При обогащении медных и медно-молибденовых руд решаются задачи отделения сульфидных минералов от минералов вмещающих пород, разделения сульфидных минералов с получением одноименных концентратов, доизвлечения благородных металлов, окисленных минералов меди и комплексного использования несульфидной части руды в условиях водооборота и оптимизации процесса средствами автоматизации. Трудности обогащения молибденосодержащих руд обусловлены особенностями их вещественного состава. К основным из них относятся:

- необходимость очень тонкого измельчения некоторых продуктов обогащения для более полного раскрытия сростков сульфидных минералов друг с другом и минералами породы (например, на Балхашской фабрике). Кроме того, при разработке режима измельчения и схемы обогащения необходимо учитывать, во-первых, что более мягкие зерна молибденита при измельчении режутся острыми краями твердых зерен породы и пирита, и это может привести к переизмельчению молибденита, понижению его извлечения и ухудшению качества концентрата; во-вторых, при взаимодействии зерен молибденита и породы в мельницах последняя приобретает флотационную активность, что снижает эффективность перечисленных операций флотации и ухудшает качество концентратов;
- недостаточная эффективность отделения сульфидных минералов от минералов породы и особенно от флотоактивных алюмосиликатов, типа серицит-хлоритовых и оталькованных сланцев, повышенное содержание которых

в рудах создает чрезвычайные трудности в получении высококачественных молибденовых и других концентратов;

- необходимость применения сложных технологических режимов разделения сульфидных минералов вследствие активации сульфидов железа, многообразия минеральных форм меди, присутствия висмута и необходимости получения высококачественных молибденовых концентратов, содержащих не менее 45 % молибдена при весьма низком содержании его в рудах;

- необходимость решения задач водооборота в условиях применения флотационных реагентов различного типа для селективной флотации основных сульфидных минералов, доизвлечения окисленных минералов меди, благородных металлов и получения несulfидных концентратов (кварцевых, полевошпатовых и др.), с целью повышения комплексности использования сырья.

Селективную флотацию молибденовых и медно-молибденовых руд осуществляют с применением широкого ассортимента реагентов-модификаторов. К основным из них относятся известь, цианид, сернистый и гидросернистый натрий, окислители (гипохлорит, перекись водорода, перманганат), ферри- и ферроцианиды, соли фосфора и мышьяка, жидкое стекло, декстрин, крахмал и другие органические реагенты.

5.2. ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ СУЛЬФИДОВ И ФЛОТОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛОВ ПОРОДЫ

Выбор применяемых реагентов при флотационном обогащении медных и медно-молибденовых руд в значительной мере обусловлен флотационными свойствами молибденита.

Кристаллы молибденита обладают слоистой структурой, в которой ионы молибдена находятся между двумя слоями ионов серы. Связь между ионами молибдена и серы осуществляется атомными силами, а между соседними слоями атомов серы — молекулярными силами. При измельчении образуются чешуйки с высокой гидрофобностью по плоскостям спайности и сильно-гидрофильными торцевыми участками. Краевой угол смачивания на плоскостях спайности составляет 65—75°, на торцевых

участках — равен нулю. Большие колебания значений краевого угла смачивания на поверхности зерен молибденита являются следствием изменения соотношения на макроповерхности минерала высокогидрофобных плоскостей спайности и гидрофильных торцевых участков кристалла. Поскольку доля поверхности сильно гидрофобных плоскостей спайности, обнажающихся при измельчении, обычно во много раз больше поверхности гидрофильных торцевых участков, то чешуйки молибденита обладают хорошо выраженной природной гидрофобностью.

Несмотря на высокую естественную гидрофобность поверхности молибденита, термодинамическая вероятность его флотации реализуется плохо. Эффективная флотация минерала достигается только после загрузки аполярных собирателей (керосина, трансформаторного масла и др.), которые закрепляются преимущественно на плоскости спайности поверхности в виде линз и капелек, обеспечивая эффективный прорыв гидратной прослойки между частицей и пузырьком при их встрече и способствуя многократному упрочнению образовавшегося контакта пузырек — частица (Абрамов, 1993 а).

Применение аполярных собирателей и таких пенообразователей, как сосновое масло, обеспечивает при отсутствии реагентов-депрессоров практически полную флотацию не только молибденита, но и других сульфидных минералов (рис. 5.1). Следует отметить, что флотационная активность физически сорбирующихся как керосина, так и неионогенных реагентов-пенообразователей (соснового масла и циклогексанола) довольно резко понижается в ряду минералов молибденит — сульфиды свинца, меди, цинка — минералы породы (см. рис. 5.1). В таком же порядке увеличивается степень ионности минералов, являющаяся причиной гидратации их поверхности.

Изменение степени ионности поверхности под действием рН вызывает в присутствии неионогенных реагентов существенные изменения флотиремости минералов (рис. 5.2), и это может быть использовано на практике. Так, очевидно, что увеличение рН пульпы приведет к резкому ухудшению флотации сульфидов железа и обеспечит отделение их от сульфидов молибдена и меди (рис. 5.2, а и б).

Для эффективной флотации молибденита в большинстве случаев достаточно небольших загрузок аполярного собирателя. При этом флотационная активность аполярного собирателя

обычно тем выше, чем больше содержание в нем непредельных соединений и ароматических углеводородов, чем лучше он эмульгирован и чем выше исходная гидрофобность флотируемых частиц (Абрамов, 1983).

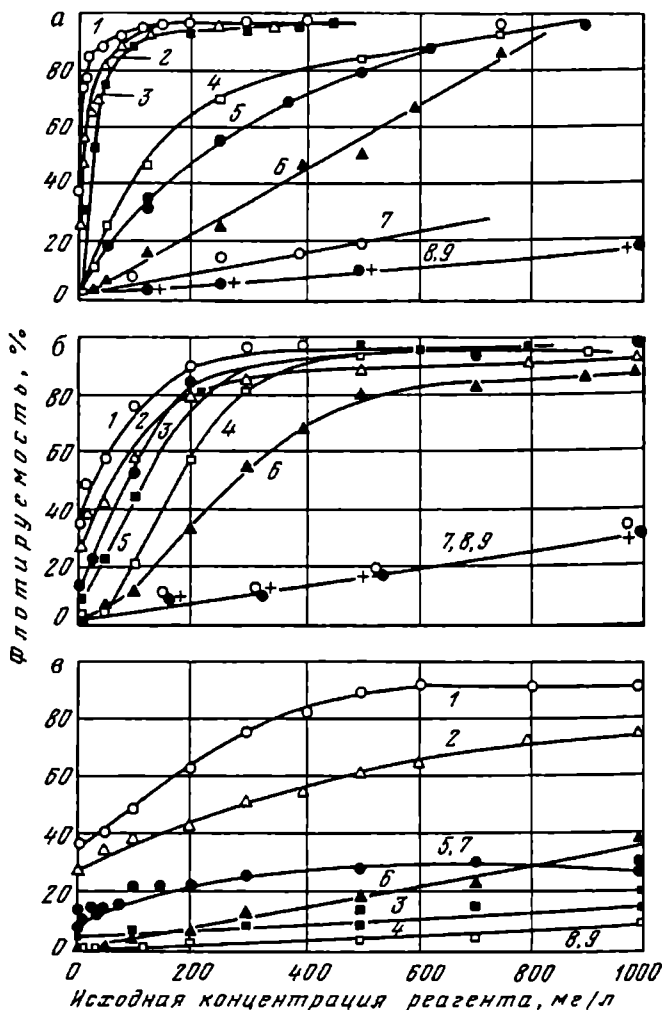


Рис. 5.1. Влияние концентрации керосина (а), соснового масла (б) и циклогексанола (в) на флотированность молибденита (1), клейофана (2), халькопирита (3), пирита (4), галенита (5), марматита (6), серицита (7), кварца (8) и кальцита (9) при pH 6—7

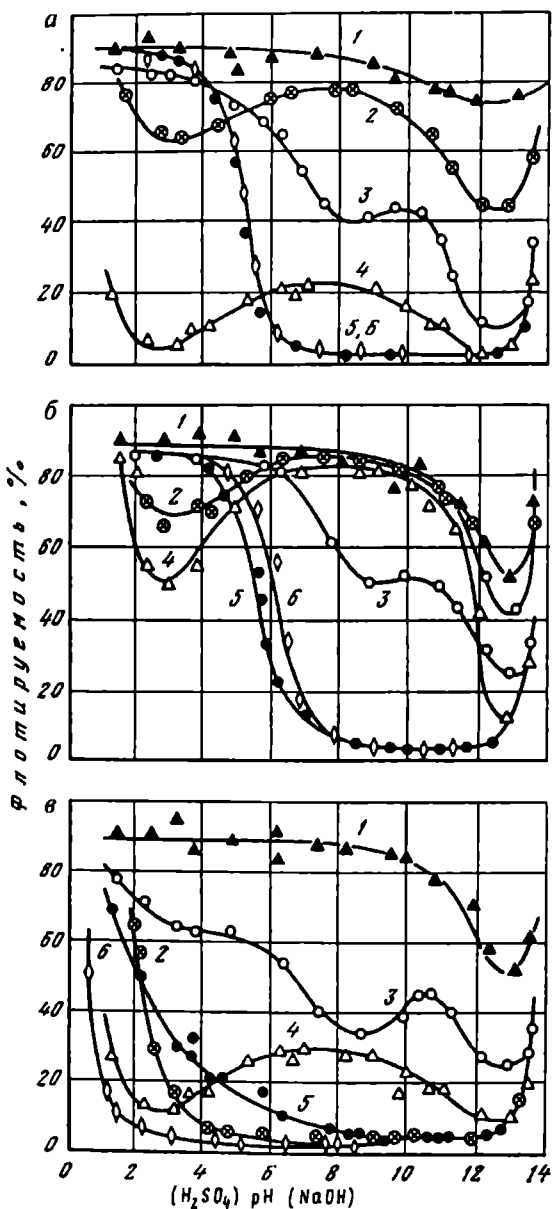


Рис. 5.2. Влияние pH на флотирруемость молибденита (1), халькопирита (2), клейофана (3), галенита (4), марматита (5) и пирита (6) в присутствии 5 мг/л керосина (а), 10 мг/л соснового масла (б) и 500 мг/л циклогексанола (в)

Исходная гидрофобность, определяемая соотношением гидрофобных и гидрофильных участков на поверхности молибденита, зависит, в свою очередь, от крупности его кристаллизации, совершенства кристаллических форм, степени измельчения и окисления, характера включений пустой породы (Митрофанов, 1967).

Под действием растворенного кислорода воздуха поверхность молибденита несколько окисляется и смачиваемость его водой улучшается. Основным продуктом окисления является гидратированный триоксид молибдена ($\text{MoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$), образующийся по краям незавершенных плоскостей роста и торцевым участкам кристаллов (Абрамов и др., 1975 а). При значительной доле активно взаимодействующих с водой окисленных участков на поверхности средняя гидрофобность частиц становится невысокой (Chander and Fuerstenau, 1972). Для гидрофобизации полярных участков необходима добавка гетерополярных реагентов, роль которых при флотации сульфидных руд выполняют сульфгидрильные собиратели (ксантогенаты, аэрофлоты и др.).

Ненасыщенные валентные связи обнажающихся при измельчении атомов молибдена на торцах чешуек также могут быть компенсированы химическим взаимодействием их с ионами сульфгидрильных собирателей с образованием хемосорбционного покрытия, поверх которого, как и по гидрофобным плоскостям спайности молибденита, могут закрепляться продукты окисления сульфгидрильных собирателей или органические вещества аполярного типа.

В работе Саградян (1973) показано, что при взаимодействии с ксантогенатами на молибдените образуется полимолекулярный слой хемосорбированных соединений ксантогената и диксантогенида, доля которого может быть значительной.

Основной формой закрепления аэрофлота (Митрофанов, 1967) является бисдитиофосфат, образование которого связано с каталитическим действием молибденита на окисление сульфгидрильного собирателя в присутствии кислорода воздуха. Часть аэрофлота закрепляется на активных центрах, образуя хемосорбционные соединения. Причем, если валентные связи на торцевых участках минерала погашены катионами меди, то при взаимодействии с ними образуется дитиофосфат меди.

На плотность сорбции собирателя существенное влияние оказывает значение рН раствора (рис. 5.3). При этом плотность сорбции аэрофлота на молибдените непрерывно возрастает с

уменьшением значения рН раствора (см. рис. 5.3, кривая 2), а плотность сорбции ксантогената имеет максимальное значение при рН около 6 (см. рис. 5.3, кривая 1).

Степень окисления сульфгидрильного собирателя и плотность его хемосорбции на поверхности молибденита возрастают с уменьшением крупности минерала.

С увеличением степени измельчения возрастает доля торцевых участков и необходимость их гидрофобизации ионогенными собирателями. Одновременно возрастает зависимость флотуемости гидрофобизированного таким образом молибденита от наличия и концентрации в пульпе обычных депрессоров. Например, если в качестве ионогенного собирателя используется аэрофлот, то депрессирующее действие реагентов на молибденит возрастает в следующем порядке: известь, едкий натр, феррицианид натрия, сернистый натрий, цианид калия (Дуденков и др., 1969).

Предварительная обработка молибденита аполярными собирателями (керосином, трансформаторным маслом) уменьшает не только плотность сорбции сульфгидрильного собирателя на его поверхности, но и десорбирующее действие гидроксильных, сульфидных и других ионов на собиратель, окисляемость частичек молибденита и их флотацию.

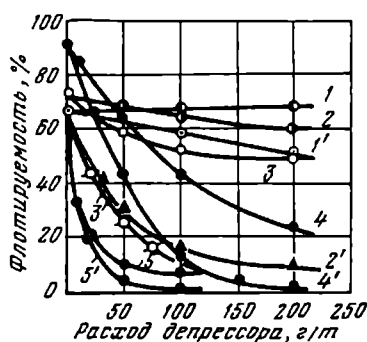
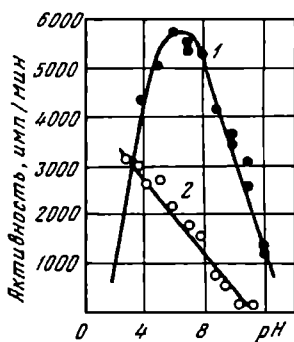


Рис. 5.3. Влияние рН на плотность сорбции ксантогената (1) и аэрофлота (2) на поверхности молибденита при исходной концентрации собирателя в растворе 5 мг/л при продолжительности контакта минерала с раствором 3 мин (Митрофанов, 1967)

Рис. 5.4. Влияние расхода декстрина (1—5) и крахмала (1'—5') на флотуемость халькопирита (1, 1'), халькозина (2, 2'), борнита (3, 3'), галенита (4, 4') и пирита (5, 5')

Обычные подавители флотации сульфидов на флотируемость молибденита (при обычных расходах) существенно не влияют. В то же время молибденит депрессируется органическими коллоидами — крахмалом и декстрином — гораздо сильнее, чем другие сульфидные минералы, и это используется на практике для их разделения (Laskowski et al., 1991; Liu and Laskowski, 1989).

Подавление флотации молибденита сопровождается сорбцией органических депрессоров без вытеснения собирателя с поверхности. Гидрофилизация поверхности обусловлена тем, что размеры гидрофильных молекул депрессора значительно превышают размеры углеводородных радикалов собирателя и экранируют их при закреплении на поверхности аналогично тому, как это предполагается для жидкого стекла (Абрамов, 1993 а).

Избыточный расход декстрина и особенно крахмала приводит к депрессии флотации и других сульфидов (рис. 5.4).

Сорбция крахмала и декстрина на поверхности минералов обусловлена водородными связями. Поскольку в закреплении участвует большое число полярных групп каждой молекулы депрессора, то достигается прочная связь депрессора с минералом, хотя энергия единичной водородной связи и не велика (Абрамов, 1993 а). Например, показано, что сорбция декстрина на молибдените протекает по механизму физической адсорбции (Wie and Fuerstenau, 1974). Достаточная прочность закрепления его на поверхности при этом является следствием значительной величины свободной энергии адсорбции, составляющей 5,4 ккал на 1 моль мономера декстрина.

Декстрин является эффективным депрессором молибденита, если его поверхность еще не покрыта аполярным собирателем. В противоположном случае (например, при подаче декстрина после загрузки собирателя) декстрин не обеспечивает депрессии флотации молибденита, что объясняют (Wie and Fuerstenau, 1971) влиянием изменения состояния двойного электрического слоя, соотношения действующих на поверхности сил Ван-дер-Ваальса, степени гидратации, а также возможностью частичного растворения декстрина в масляной фазе и замещением адсорбированного декстрина маслом. По этой причине коллективный медно-молибденовый концентрат перед его разделением, основанным на депрессии молибденита декстрином или крахмалом, подвергается низкотемпературному обжигу для удаления собирателя с его поверхности.

Флотируемость молибденита довольно резко ухудшается тонкими шламистыми частицами слоистых алюмосиликатов (сланцев, талька, бентонитовых глин и др.), обладающих гидрофобностью по плоскостям спайности, и гидрофобизированными шламами сульфидных минералов (например, халькопирита). Депрессорами молибденита являются также красители с несколькими группами $-N=O$, $-N=NH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ и некоторые другие реагенты (Шубов и др., 1990). Однако гораздо чаще при селективной флотации используются реагентные режимы, основанные на флотации молибденита и депрессии других сульфидных минералов. Эффективная депрессия сульфидных минералов меди, особенно вторичных, может быть достигнута в присутствии феррицианида калия (красной кровяной соли).

Феррицианиды являются окислителями и даже при незначительном увеличении pH легко переходят в ферроцианиды. Комплексные анионы ферри- и ферроцианидов — $Fe(CN)_6^{n-}$ — достаточно устойчивы при pH 3—11 и при взаимодействии с сульфидами меди сорбируются на их поверхности не разрушаясь (Богданов и др., 1990).

Причиной сорбции является образование ферри- и ферроцианидов тяжелых металлов за счет взаимодействия с катионами окисленных соединений как уже имеющихся на поверхности сульфидов, так и образующихся при окислении сульфидной поверхности под действием феррицианида. Сорбция носит химический характер и практически необратима.

Образующиеся ферри- и ферроцианиды тяжелых металлов обладают сильной гидрофильностью, и наличие их на поверхности приводит к депрессии флотации сульфидов меди. При этом на всех минералах наблюдается практически одинаковая зависимость между величиной сорбции депрессора и депрессирующим действием реагента на флотируемость сульфидов меди (рис. 5.5).

На величину сорбции и депрессирующее действие феррицианида существенное влияние оказывает степень окисления минералов. Чем она выше, тем больше сорбция феррицианида и успешнее депрессия флотации сульфидов меди. При этом депрессия флотации не сопровождается вытеснением ксантогената с поверхности сульфидов меди (Богданов и др., 1990).

Наиболее интенсивная сорбция анионов депрессора наблюдается на поверхности халькозина и борнита (рис. 5.6, кривые 2 и 3). Гораздо меньше ее величина на поверхности халькопирита

(рис. 5.6, кривая 1), что вполне согласуется с известными данными о более трудной окисляемости халькопирита в условиях флотации по сравнению со вторичными сульфидами меди.

Скорость окисления свежееобнаженной сульфидной (например, в процессе доизмельчения концентрата) поверхности является лимитирующим фактором при использовании феррицианида в качестве депрессора сульфидных минералов меди. Так, процесс сорбции ферри- и ферроцианидов даже на вторичных сульфидах меди при нагрузках, необходимых для эффективной депрессии их флотации, протекает сравнительно медленно (рис. 5.7).

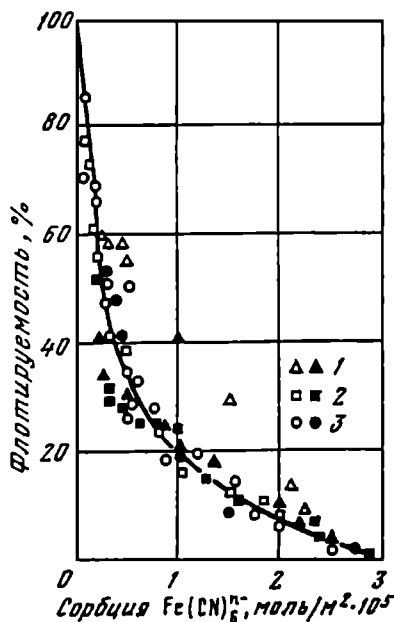


Рис. 5.5. Влияние плотности сорбции феррицианида на флотационность халькопирита (1), борнита (2) и халькози́на (3) с различной степенью окисления их поверхности при расходе бутилового ксантогената 100 г/т (Богданов и др., 1990)

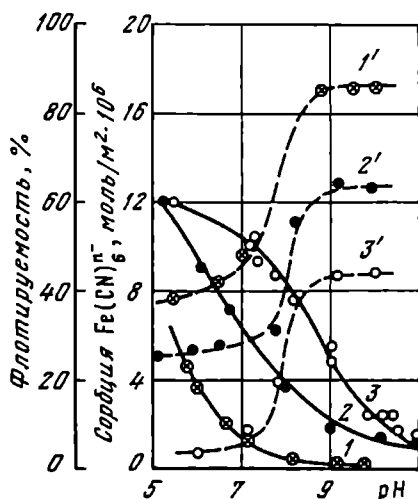


Рис. 5.6. Влияние pH на сорбцию феррицианида (1, 2, 3) и флотационность (1', 2', 3') халькопирита (1, 1'), борнита (2, 2') и халькози́на (3, 3') при расходе бутилового ксантогената 100 г/т и феррицианида калия 1 кг/т (Богданов и др., 1990)

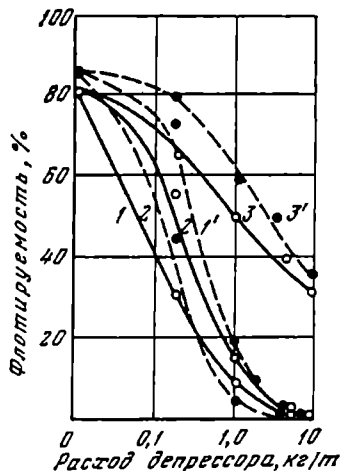
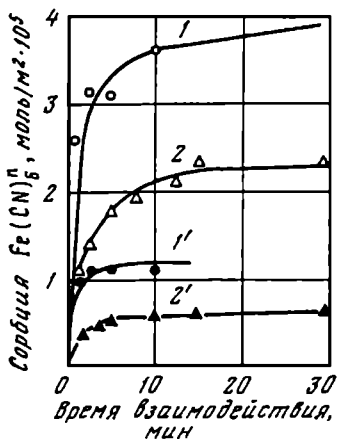


Рис. 5.7. Влияние времени взаимодействия на плотность сорбции феррицианида на поверхности халькозина (1, 1') и борнита (2, 2') при исходной концентрации его в растворе $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1, 2) и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1', 2') (Богданов и др., 1990)

Рис. 5.8. Влияние расхода реагентов $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (3, 3'), $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (2, 2') и $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (1, 1') на флотированность халькозина (1, 2, 3) и борнита (1', 2', 3') при расходе бутилового ксантогената 100 г/т (Богданов и др., 1990)

Механизм сорбции феррицианида обусловлен не только непосредственным взаимодействием его с продуктами окисления сульфидов меди на поверхности, но и налипанием на поверхность минералов тонкодисперсных осадков ферри- и ферроцианидов меди и железа, образующихся в объеме пульпы. Такие осадки представляют собой обычно соединения переменного состава, типа $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (x-1)\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, содержащие прочно-связанные феррицианиды щелочных и тяжелых металлов. При контакте тончайшей частицы «смешанного» феррицианида с поверхностью минерала катионы калия, находящиеся на поверхности «смешанного» феррицианида, могут заменяться катионами тяжелого металла, находящегося на поверхности минеральной частицы. Такая реакция образования феррицианида тяжелого металла приводит к возникновению химической связи между поверхностью минерала и частицей «смешанного» феррицианида. Из образующихся осадков наибольшее депрессирующее действие

на халькозин оказывает феррицианид меди, а на борнит — феррицианид железа (рис. 5.8).

Наиболее эффективная депрессия всех сульфидов меди в присутствии феррицианида наблюдается в слабокислой и нейтральной средах (см. рис. 5.6, кривые 1', 2', 3'). Повышение pH более 7,5—7,8 приводит в связи с разрушением феррицианидов тяжелых металлов к резкому ухудшению депрессии флотации минералов меди.

Гораздо чаще в качестве депрессоров флотации сульфидов меди и железа используют сернистый и гидросернистый натрий.

Результаты флотации (Абрамов, 1970 а) с бутиловым ксантогенатом (рис. 5.9) свидетельствуют о резком падении флотиремости пирита и халькопирита с возрастанием концентрации сернистого натрия (при увеличении pH), что хорошо согласуется с результатами опубликованных исследований (Митрофанов, 1967 и др.)

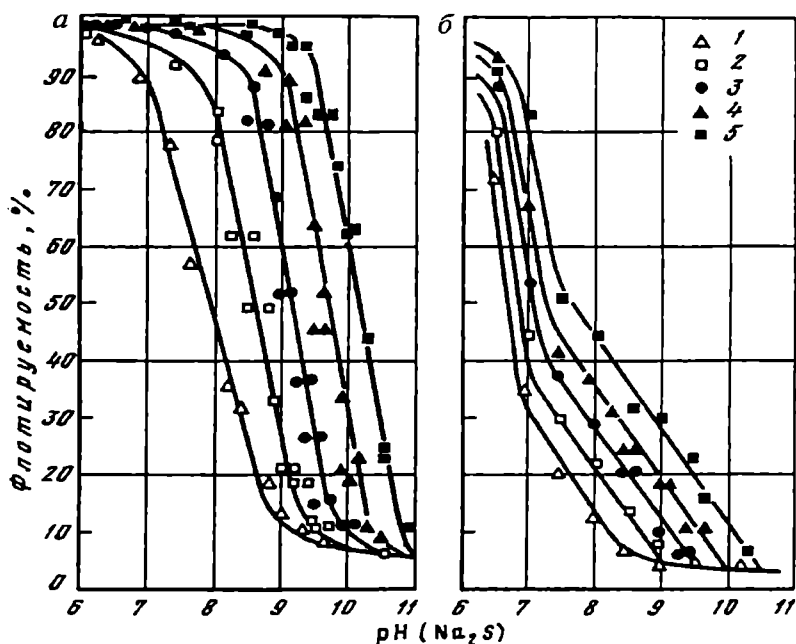


Рис. 5.9. Влияние величины pH, регулируемой сернистым натрием, на флотиремость пирита (а) и халькопирита (б) при различной концентрации бутилового ксантогената в растворе (мг/л): 1 — 2,5; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 25; 5 — 50

Большинство исследователей в настоящее время считает, что подавление флотации сульфидов в присутствии сернистого натрия обусловлено вытеснением собирателя с минеральной поверхности путем разрушения химической связи между ксантогенатным ионом и катионом минерала и образования более труднорастворимого соединения — сульфида металла. Однако это широко распространенное мнение является не совсем правильным. Действительно, увеличение концентрации сульфидных ионов в растворе вызывает уменьшение сорбции ксантогената Г (рис. 5.10). Однако при одной и той же плотности сорбции ксантогената, отвечающей 70 % условного монослоя, флотируемость, например, халькопирита при исходной концентрации собирателя 5 мг/л и рН 6,6 составляет 80—85 %, а при концентрации 50 мг/л, но при рН 10,1 — всего лишь 8—9 % (см. рис. 5.9 и 5.10). Таким образом, флотируемость халькопирита не определяется только плотностью сорбционного слоя собирателя. Она в значительной мере зависит от относительно количества физически сорбированного диксантогената в сорбционном слое: если в первом случае (при рН 6,6) доля диксантогената составляет около 15 % общей сорбции собирателя, то во втором случае (при рН 10,1) она практически равна нулю (см. рис. 5.10, кривые θ).

Содержание диксантогената в ксантогенатном покрытии (θ) уменьшается с возрастанием отрицательных значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh), электродного потенциала поверхности пирита и халькопирита (ϕ) и при рН 10,2—10,4 процесс окисления ксантогенатных ионов и образования диксантогената почти полностью прекращается. Величина электродного потенциала сульфидизированной поверхности обоих минералов при этом составляет 350—380 мВ (по отношению к насыщенному каломельному электроду) или 105—135 мВ (по отношению к нормальному водородному электроду), что практически совпадает со значением равновесного потенциала обратимой реакции: ксантогенат $\rightleftharpoons$ диксантогенат (Абрамов, 1978). При том же значении рН наблюдается перелом сорбционных кривых для всех испытанных исходных концентраций бутилового ксантогената в растворе.

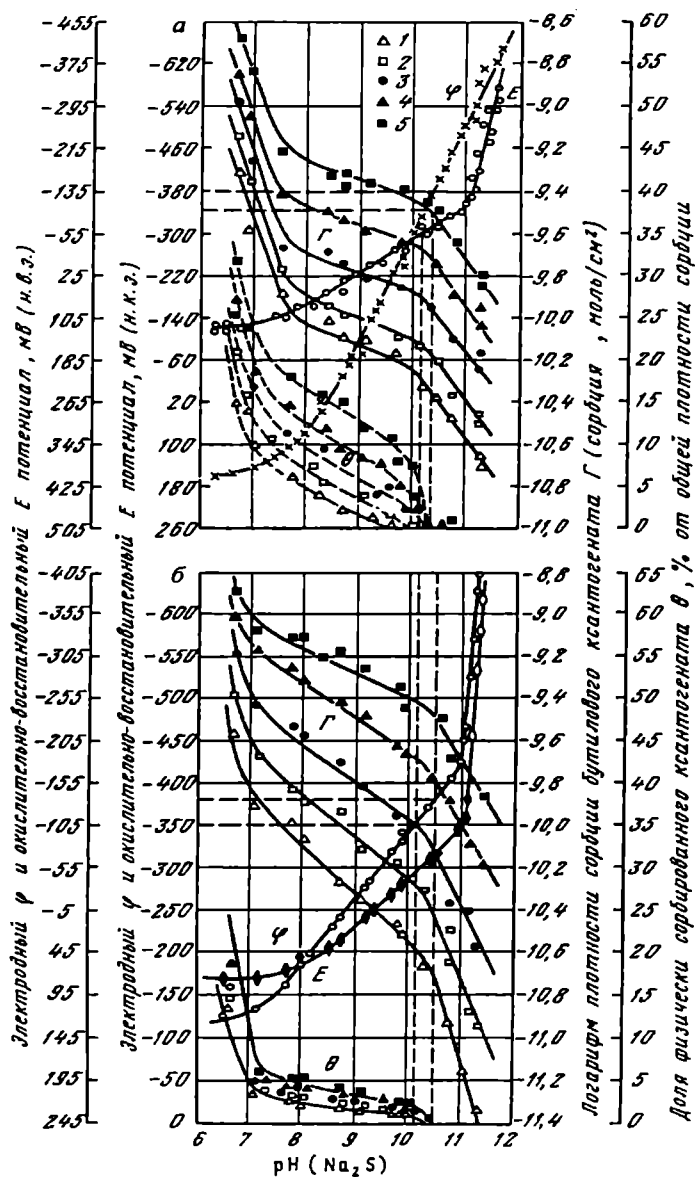


Рис. 5.10. Влияние величины pH, регулируемой Na₂S, на значение электродного потенциала минералов ψ , окислительно-восстановительный потенциал раствора E , плотность сорбции бутилового ксантогената Γ и флотуируемость γ пирита (а) и халькопирита (б) при различной исходной концентрации собирателя в растворе (мг/л): 1 — 2,5; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 25; 5 — 50

Результаты опытов с применением в качестве собирателя бутилового диксантогената (рис. 5.11) принципиально ничем не отличаются от результатов, полученных с бутиловым ксантогенатом калия в тех же условиях (см. рис. 5.10). Значительная

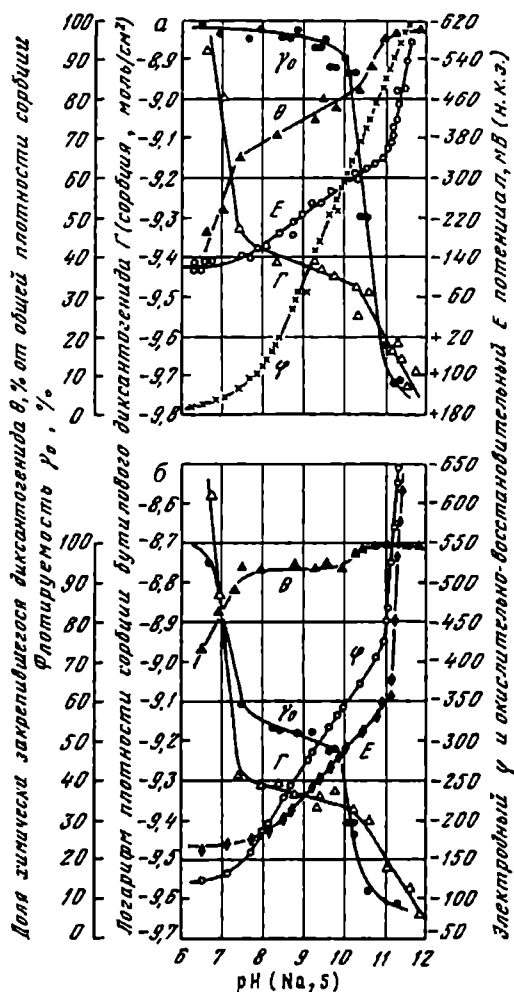


Рис. 5.11. Влияние величины pH, регулируемой Na₂S, на значение электродного потенциала ϕ пирита (а) и халькопирита (б), окислительно-восстановительный потенциал раствора E , плотность сорбции бутилового диксантогената Γ и флотуруемость минералов γ . Исходная концентрация бутилового диксантогената в опытах — 20 мг/л

часть сорбированного диксантогенида диссоциирует на сульфидизированной поверхности минералов с образованием ксантогената металла. Чем выше отрицательное значение потенциала пирита и халькопирита (ϕ), тем больше доля химически закрепившегося собирателя (θ). При $pH > 10,4$ сорбционное покрытие почти полностью представлено химически фиксированным собирателем (см. рис. 5.11, кривая θ).

Отсутствие диксантогенида в сорбционном слое как в опытах с ксантогенатом (см. рис. 5.10), так и с диксантогенидом (см. рис. 5.11) при $pH > 10,4$ можно объяснить тем, что величина потенциала сульфидизированной поверхности пирита в этих условиях становится более отрицательной, чем значение равновесного окислительно-восстановительного потенциала, при котором еще возможно протекание реакции окисления ксантогенатных ионов до диксантогенида. Следовательно, возрастание отрицательного потенциала пирита при дальнейшем увеличении концентрации сульфидных ионов в растворе будет приводить не только к предотвращению образования, но и к восстановлению уже имеющегося на минеральной поверхности диксантогенида. Последнее согласуется с выводами электрохимических исследований систем минерал — ксантогенат — диксантогенид (Абрамов, 1978).

Предположение, что предотвращение окисления ксантогенатных ионов до диксантогенида обусловлено восстанавливающим действием самого сернистого натрия, который «окисляется преимущественно по сравнению с ксантогенатом», не подтверждается параллельными измерениями значений окислительно-восстановительного потенциала раствора. Результаты этих измерений (см. рис. 5.10 и 5.11, кривая E) показывают, что восстанавливающее действие сернистого натрия по отношению к диксантогениду (и предотвращение окисления ксантогенатных ионов) может проявиться только при $pH > 11$, когда значение окислительно-восстановительного потенциала раствора становится более отрицательным, чем равновесный потенциал обратимой реакции: ксантогенат $\rightleftharpoons$ диксантогенид, равный 100—130 мВ (по отношению к нормальному водородному электроду) (Абрамов, 1970 а; 1978).

Таким образом, при применении в качестве собирателя ксантогената или диксантогенида подавление флотации пирита и халькопирита в среде сернистого натрия вызывается не только уменьшением плотности сорбции собирателя на их мине-

ральной поверхности с увеличением концентрации сульфидных ионов в растворе, ухудшение флотуемости в значительной мере обусловлено восстанавливающим действием сульфидизированной поверхности минералов по отношению к диксантогениду и вследствие этого резким уменьшением в сорбционном слое «доли» физически сорбированного собирателя (диксантогенида), необходимого для обеспечения эффективной флотации (Абрамов, 1970 а; 1978).

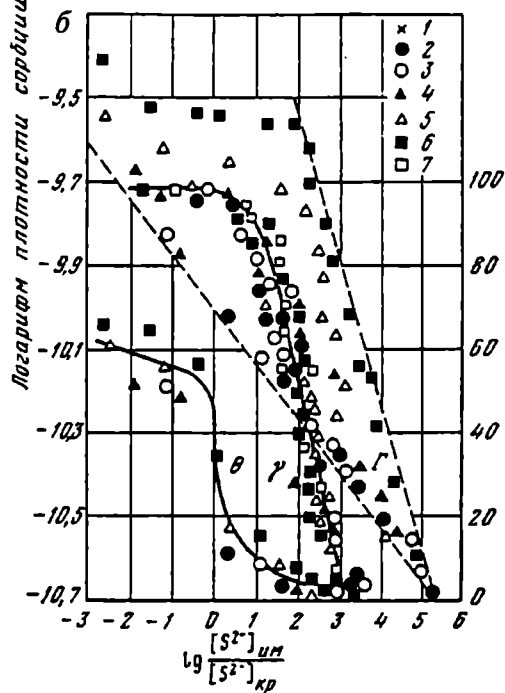
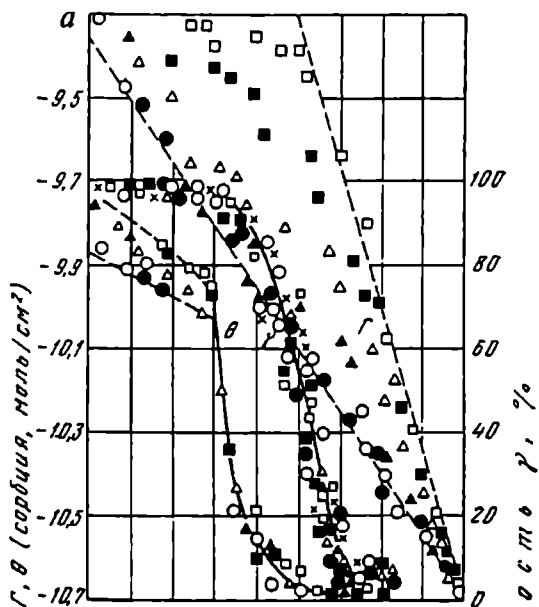
Данное положение справедливо и при использовании в качестве собирателя аэрофлотов. Так, например, показано (Митрофанов, 1967), что при воздействии сернистого натрия на сульфидную поверхность, обработанную аэрофлотом, бисдитиофосфат восстанавливается до дитиофосфата.

Количественные зависимости между концентрациями ксантогенатных, водородных и сульфидных ионов в пульпе для граничных условий флотации сульфидных минералов меди и железа получены ранее [см. уравнения (4.10) — (4.13)] с учетом механизма действия сернистого натрия. О достоверности их свидетельствуют, например, результаты исследований, изображенные на рис. 5.12.

Полной флотации различных образцов пиритов и халькопиритов при $[S^{2-}]_{кр}$ отвечает интенсивное возрастание содержания диксантогенида (кривая θ) в сорбционном слое собирателя, а полная депрессия их флотации, наступающая когда $[S^{2-}]$ в растворе на 3 порядка превышает $[S^{2-}]_{кр}$, характеризуется полным отсутствием диксантогенида на поверхности. Для полной десорбции ксантогената с поверхности обоих минералов необходимо создать и поддерживать в растворе $[S^{2-}]$, примерно на 6 порядков превышающую $[S^{2-}]_{кр}$ (см. рис. 5.12). Аналогичные результаты получены на других сульфидах меди и железа.

Рис. 5.12. Влияние соотношения имеющейся в растворе и критической концентрации S^{2-} ионов на плотность сорбции химически закрепившегося собирателя Γ и физически сорбированного диксантогенида θ , а также на флотуемость γ пиритов (а) Зыряновского и Ачхатауского месторождений и халькопиритов (б) Зыряновского и Кафанского месторождений при различных концентрациях бутилового ксантогената в растворе (моль/л):

1 — $5,33 \cdot 10^{-6}$; 2 — $1,33 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2,66 \cdot 10^{-5}$; 4 — $5,33 \cdot 10^{-5}$; 5 — $1,33 \cdot 10^{-4}$; 6 — $2,66 \cdot 10^{-4}$; 7 — $5,33 \cdot 10^{-4}$



Сернистый натрий используется также как сульфидизатор всегда имеющихся в сульфидных рудах оксидов и окисленных с поверхности сульфидов меди, плохо извлекаемых в обычных условиях флотации.

Очевидно, что при постоянном его расходе концентрация сульфидных ионов в пульпе при флотации, вследствие неоднородности вещественного состава перерабатываемых руд, будет величиной переменной. Слишком низкая концентрация сульфидных ионов в пульпе не обеспечит необходимой сульфидизации оксидов и окисленных с поверхности сульфидных минералов меди, тогда как избыточная концентрация ионов S^{2-} приведет к некоторой депрессии этих минералов. Максимальное извлечение окисленных и сульфидных минералов меди при флотации может быть достигнуто только при оптимальной концентрации сульфидных ионов в пульпе.

Оптимизация флотации как сульфидных, так и окисленных минералов в присутствии сульфидизатора должна осуществляться в соответствии с одной и той же зависимостью между концентрациями сульфидных, водородных и ксантогенатных ионов в пульпе, например, при использовании бутилового ксантогената — в соответствии с уравнением (4.14).

Улучшению технологических показателей селективной флотации медных, медно-молибденовых (Дуденков и др., 1969) и других руд способствует применение различных фосфатов.

Наряду со способностью солей фосфора снижать в жидкой фазе (за счет образования труднорастворимых соединений) содержание солей жесткости, вредно влияющих на флотацию ряда минералов, оказывать пептизирующее, дефлокулирующее действие на частицы пустой породы, особенно шламистые, а также на частицы ряда сульфидов вследствие хемосорбции на их поверхности фосфатных ионов, изменять значение pH среды, особенно при больших концентрациях реагента, они могут также оказывать депрессирующее и активирующее действие на флотацию сульфидных минералов. Так, наряду со сведениями о депрессирующем действии конденсированных фосфатов, например, гексаметафосфата натрия на минералы пустой породы (Эйгелес, 1977) и тринатрийфосфата на сульфиды меди и железа, имеется информация, что гексаметафосфат натрия гидрофобизирует галенит, очищает поверхность пирита от известковой пленки, а дигидрофосфат активирует пирит (Эйгелес, 1977).

Результатами флотационных исследований (Абрамов и др., 1978 б) установлено, что все испытанные соли фосфора: дигидрофосфат (ДГФ), гидрофосфат (ГФ), тринатрийфосфат (ТНФ), триметафосфат натрия (ТМФ), тетранатрийпирофосфат (ТПФ) и гексаметафосфат (ГМФ), при малых концентрациях являются активаторами сульфидных минералов (рис. 5.13). Наиболее широкая зона активации наблюдается при флотации молибденита, гораздо уже она у халькопирита и пирита. Степень и глубина активирующего действия фосфатов существенно не отличаются (см. рис. 5.13), хотя и имеется определенная специфика в действии испытанных солей. Так, в ряду ортофосфатов худшие

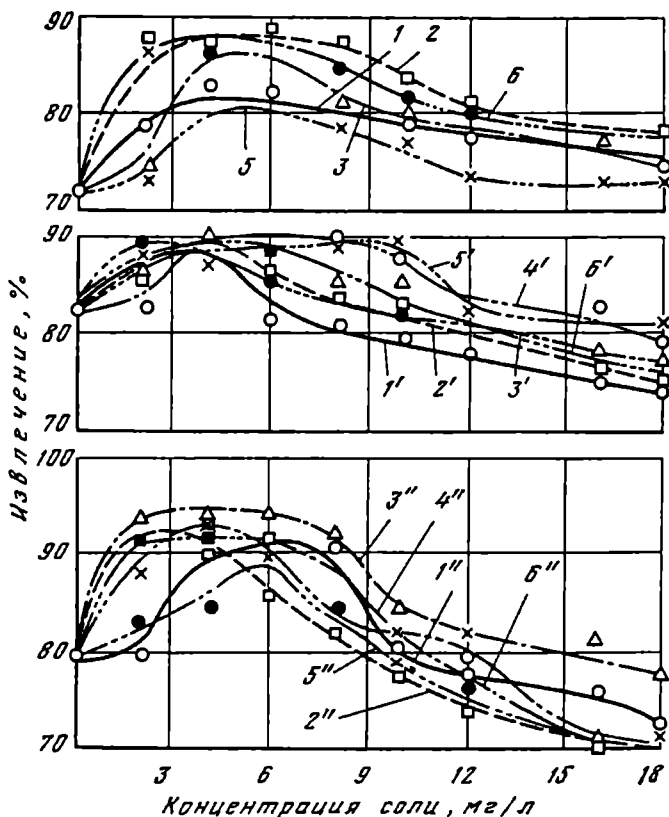


Рис. 5.13. Зависимость извлечения молибденита (1—3, 5, 6), халькопирита (1'—6') и пирита (1''—6'') от концентрации ДГФ (1, 1', 1''), ГФ (2, 2', 2'), ТНФ (3, 3', 3''), ТМФ (4, 4''), ГПФ (5, 5', 5''), ПМФ (6, 6', 6'')

результаты получены с ДГФ, ТМФ и ТПФ дали наименьший прирост выхода в пенный продукт молибденита, а ГМФ несколько хуже, чем другие соли, активизирует пирит (см. рис. 5.13), что связано как с природой солей, так и минералов. Оптимальный расход солей фосфора больше, если используются более простые по структуре реагенты (ДГФ, ТМФ, ТПФ).

При относительно высоких концентрациях (более 6—9 мг/л) испытанные соли фосфора депрессируют халькопирит и пирит, в то время как активирующее действие солей на молибденит хотя и снижается до минимума, однако депрессия данного минерала не наблюдается (см. рис. 5.13).

Можно полагать, что механизм депрессии сульфидов меди и железа в присутствии солей фосфора заключается в хемосорбции и образовании на их поверхности малорастворимых фосфатов. Проведенные расчеты (Абрамов и др., 1978) показали, что реакции с образованием, например, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 вполне возможны в реальных условиях флотации медно-молибденовых руд, учитывая высокие положительные значения Eh-потенциала и значения pH, равные 9—12. В свою очередь, результаты термодинамических расчетов подтверждают, что фосфатизация поверхности молибденита происходить не должна, что вполне согласуется с полученными результатами флотационных исследований (см. рис. 5.13). В то же время активирующее действие солей фосфора (при малых их расходах) на флотацию сульфидов объяснить с позиций химических превращений пока не представляется возможным.

Результаты исследований с измерением краевых углов на поверхности минералов в изучаемых растворах, адсорбции бутилового ксантогената (методом радиоактивных изотопов), иминоксилксантогената (методом ЭПР) показывают (рис. 5.14), что ход кривых изменения степени гидрофобности минералов, оцениваемой [по Г.С. Стрельцыну (1968)] величиной P , прироста адсорбции иминоксилксантогената, относительное увеличение иминоксилксантогенида и количества адсорбированного бутилового ксантогената на исследуемых сульфидах повторяет ход флотационных кривых (см. рис. 5.13). Это позволяет считать наблюдаемый эффект гидрофобизации минералов солями фосфора первичным, а увеличение адсорбции собирателей в зонах активации вторичным эффектом, т. е. следствием гидрофобизации минералов под действием солей фосфора. Последнее может быть обусловлено водоотнимающими свойствами

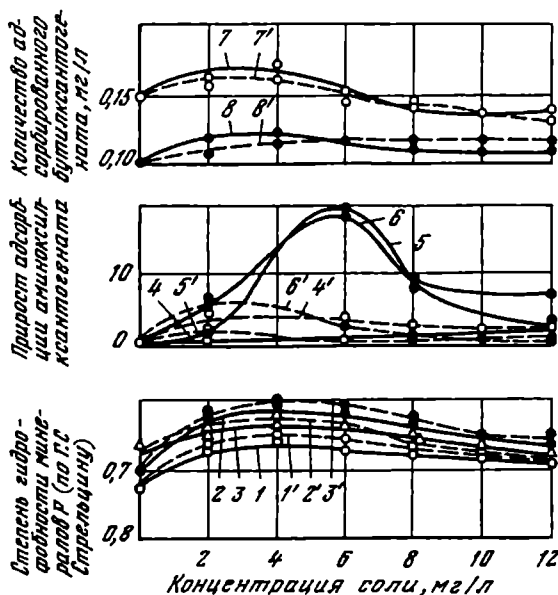


Рис. 5.14. Зависимость степени гидрофобности минералов P (1—3, 1'—3'), изменения адсорбции иминоксилксантогената (4—6, 4'—6'), количества адсорбированного бутилксантогената (7, 8, 7', 8') на поверхности молибденита (1, 1', 4, 4', 7, 7'), халькопирита (2, 2', 5, 5', 6, 6', 8, 8') и пирита (3, 3') от концентрации соли

фосфатных ионов, адсорбирующихся в диффузной части ДЭС, перестраивающих структуру гидратных оболочек, делая ее более рыхлой и тем самым повышая гидрофобность частиц.

При увеличении концентрации солей фосфора плотность фосфат-ионов в ДЭС и вероятность образования ионной пары «фосфатный ион — катион поверхности» возрастают, вызывая с определенного момента заметную хемосорбцию фосфатных ионов на минеральной поверхности.

Предлагаемый механизм действия солей фосфора подтверждается тем, что области активации флотации минералов отвечает коагуляция (флокуляция) частиц, а области депрессии — их пептизация (рис. 5.15). Причем зона активации флотации сульфидов меди и молибдена из руды (рис. 5.15, б) при использовании ГМФ сдвигается в сторону меньших расходов реагента по сравнению с ГФ. Увеличение степени измельчения руды вызывает увеличение оптимального расхода соли фосфора и рас-

ширение зоны активации. Оптимальные исходные концентрации соли фосфора при флотации руды несколько больше, а зоны активации шире (см. рис. 5.15, б), чем при флотации минералов (см. рис. 5.13). При расходах солей фосфора более 50—80 г/т медные минералы начинают депрессироваться, однако глубина их депрессии при флотации руды, естественно, меньше, чем при флотации минералов.

Таким образом, при малых расходах соли фосфора являются гидрофобизаторами сульфидных минералов и могут быть использованы в качестве активаторов при их коллективной

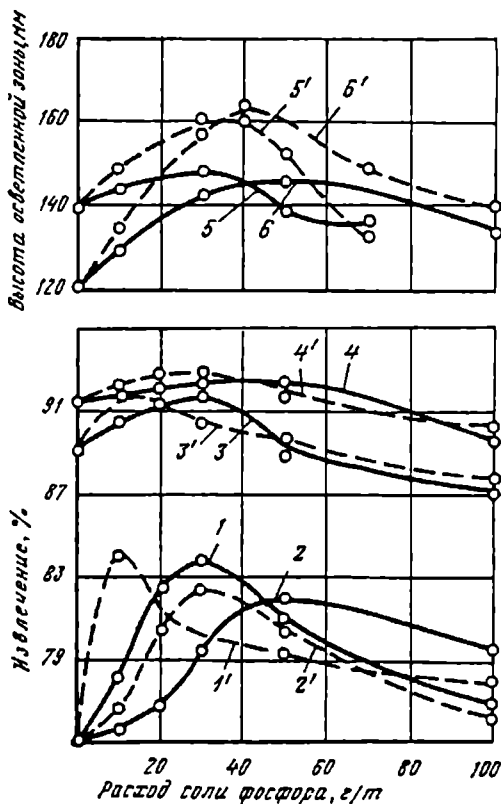


Рис. 5.15. Зависимость извлечения молибдена (1, 2, 1', 2'), меди (3, 4, 3', 4') из руды и высоты осветленной зоны при осаждении руды в цилиндрах (5, 6, 5', 6') от расхода ГФ (1—6) и ГМФ (1'—6') при измельчении руды 65 % —74 μ (1, 1', 3, 3', 5, 5') и 80 % —74 μ (2, 2', 4, 4', 6, 6')

флотации, а при больших расходах — в качестве депрессоров сульфидов меди и железа при селективной флотации медно-молибденовых и других руд.

Необходимость мер по депрессии флотации минералов породы, и особенно по снижению содержания кремнезема в концентратах, наиболее остро возникает при наличии в перерабатываемых рудах легко флотируемых слоистых алюмосиликатов. В большинстве случаев они представлены серицитом и хлоритом в виде так называемых серицит-хлоритовых сланцев.

В присутствии бутилового ксантогената калия (100 мг/л) серицит и хлорит (рис. 5.16) обладают сложной зависимостью их флотируемости от величины рН. Имеются ясно выраженные максимумы флотации в кислой среде (рН 3,0—3,5) и при зна-

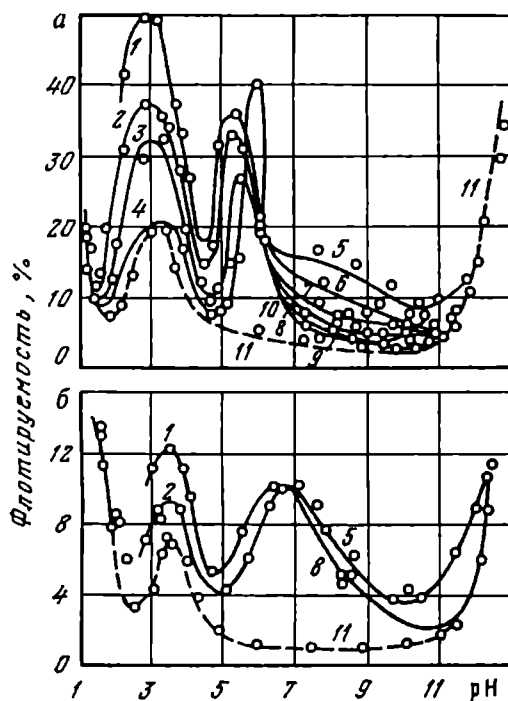


Рис. 5.16. Влияние величины рН, создаваемой CH_3COOH (7), HCl (2) H_2SO_4 (3), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (4), NaOH (5), Ca(OH)_2 (6), Na_2CO_3 (7), Na_2S (8), Na_2SiO_3 (9), NaCN (10), на флотацию серицита (а) и хлорита (б) бутиловым ксантогенатом калия (100 мг/л) и без собирателя (11)

чениях pH, близких к нейтральным. Величина максимумов флотируемости при этом в значительной степени зависит от вида реагента-регулятора концентрации водородных ионов. В кислой среде, например, наиболее интенсивная флотация обоих минералов отмечается в присутствии уксусной и соляной кислот. Флотируемость серицита и хлорита в сильноокислых ($\text{pH} < 2$) и сильнощелочных ($\text{pH} > 12$) средах резко возрастает даже при отсутствии собирателя. Во всех случаях серицит флотируется лучше хлорита.

Сложная зависимость флотируемости серицита и хлорита от величины pH пульпы подтверждается симбатностью изменения в пределах pH от 2,0—2,5 до 10,5—11 значений флотируемости минералов, сорбции собирателя и ξ -коэффициента, представляющего собой разность значений ξ -потенциалов минералов до и после введения собирателя и характеризующего изменение строения двойного электрического слоя на минеральной поверхности под действием собирателя (рис. 5.17).

Наблюдаемые закономерности гидрофобизации и флотации серицита и хлорита в присутствии ксантогенатов определяются в основном изменениями, происходящими на поверхности, и обусловлены кристаллохимическими особенностями рассматриваемых минералов (Абрамов, 1964 а; Абрамов и др., 1982).

Результаты исследований (Абрамов, 1964 б) показали (рис. 5.18), что эффективность депрессирующего действия наиболее часто используемых в практике обогащения жидкого стекла, гексаметафосфата, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и кремнефтористого натрия на флотируемость как серицита, так и хлорита в значительной степени зависит от значения pH среды. При этом наибольшая депрессия флотации обоих минералов наблюдается в области значений pH, равных от 3,5—4,0 до 7,0—7,5 и отвечающих максимальной устойчивости серицита и хлорита растворяющему действию реагентов-регуляторов pH и минимальному переходу катионов с минеральной поверхности в раствор, поскольку максимальное закрепление гидрофилизующих анионов жидкого стекла, кремнефтористого натрия и гексаметафосфата и должно отмечаться при тех значениях pH, когда на минеральной поверхности присутствует наибольшее количество катионов. Причем депрессирующее действие силиката, фосфата и кремнефтористого натрия на флотируемость серицита и хлорита объясняется, по-видимому, не только их

способностью гидрофилизировать поверхность при сорбции, но и тем, что загрузка таких реагентов приводит к повышению отрицательного заряда минералов. Последнее может существенно ухудшать условия закрепления ионов и молекул собирателя на минеральной поверхности.

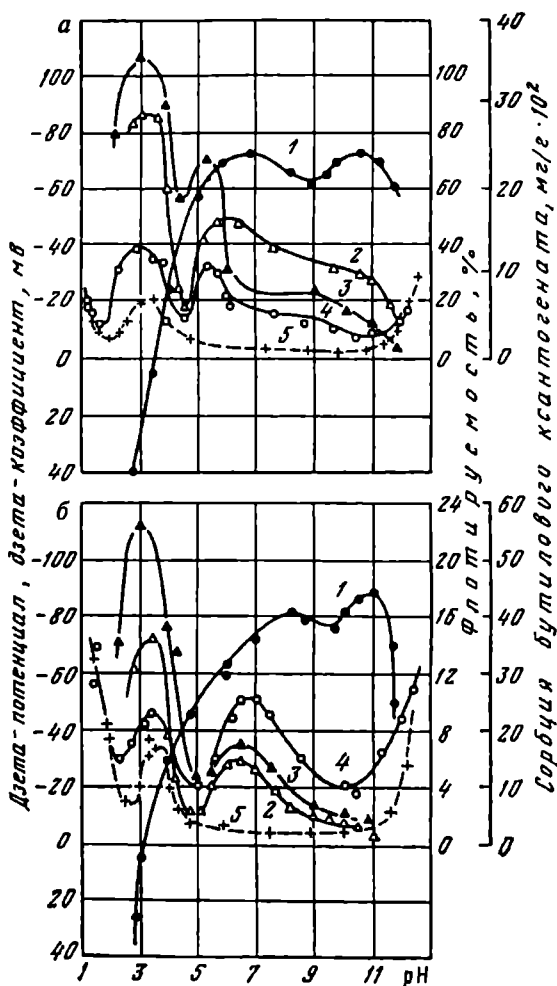


Рис. 5.17. Изменение дзета-потенциала (1) в отсутствие собирателя, дзета-коэффициента (2), флотуируемости (4) серицита (а) и хлорита (б), а также сорбции собирателя (3) на их поверхности в зависимости от pH, создаваемой HCl и NaOH

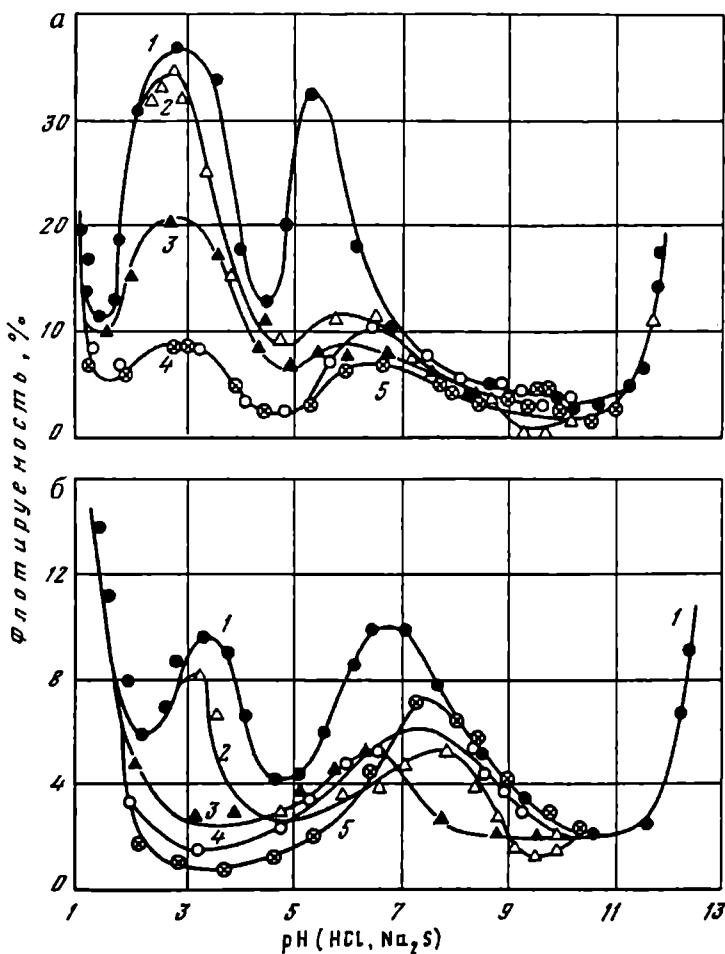


Рис. 5.18. Влияние pH на флотацию серицита и хлорита в присутствии бутилового ксантогената калия (100 мг/л) без реагентов-депрессоров (1) и на депрессирующее действие карбоксиметилцеллюлозы 25 мг/л (2), кремнефтористого натрия 25 мг/л (3), жидкого стекла 25 мг/л (4) и гексаметафосфата натрия 5 мг/л (5)

Депрессирующее действие КМЦ — высокогидрофильного анионного полимера, имеющего большое количество гидроксильных и карбоксильных групп (Абрамов и др., 1991 б), — возможно как за счет образования водородных связей между гидроксильными группами реагента и силикатной поверхности,

так и химического взаимодействия карбоксильных групп КМЦ с катионами торцовых участков серицита и хлорита. Такое предположение хорошо согласуется с результатами изучения методом инфракрасной спектроскопии вещества типа КМЦ, находящегося в адсорбированном состоянии (Абрамов и др., 1991 б), а также с выводами, полученными при изучении депрессирующего действия КМЦ на тальк (Абрамов и др., 1991 б), лишь незначительно отличающийся по своей кристаллической структуре от рассматриваемых минералов.

Очевидно, характер закрепления КМЦ (посредством образования водородных связей или в результате хемосорбции) будет определяться состоянием поверхности минералов и самого реагента. Можно полагать, например, что в области значений рН, соответствующих максимальному количеству катионов на минеральной поверхности (рН от 3,5—4,0 до 7,0—7,5), КМЦ закрепляется преимущественно карбоксильными группами. В свою очередь, при рН 9,2—9,8 основной причиной сорбции КМЦ на сериците и хлорите может служить образование водородных связей между гидроксильными группами реагента и минеральной поверхности. Сорбция КМЦ в данном случае, как и при сорбции на тальке (Абрамов и др., 1991 б), не должна существенно влиять на сорбцию ксантогената. Механизм гидрофилизации минеральной поверхности, по-видимому, аналогичен механизму, предложенному Г.С. Стрельцыным для объяснения депрессирующего действия жидкого стекла (Абрамов, 1993 а).

Значительное снижение депрессирующего действия КМЦ на флотируемость серицита и хлорита при $\text{pH} < 3,5\text{—}4,0$ (см. рис. 5.18, а, б) можно связать с сильной ассоциацией молекул КМЦ в этих условиях, приводящей к резкому снижению концентрации гидрофилизующих частиц реагента в жидкой фазе пульпы. Причиной малой эффективности испытанных реагентов-модификаторов в щелочной среде (см. рис. 5.18) может быть большой отрицательный заряд поверхности минералов (см. рис. 5.17), затрудняющий сорбцию одноименно заряженных ионов реагентов (Абрамов и др., 1982).

Результаты опытов по коллективной флотации всех сульфидов из руды показали, что флотируемость серицит-хлоритовых сланцев и серицитизированного кварца как в отсутствие депрессоров, так и при загрузке КМЦ, жидкого стекла и других реагентов хорошо согласуется с результатами опытов, проведенных на чистых минералах.

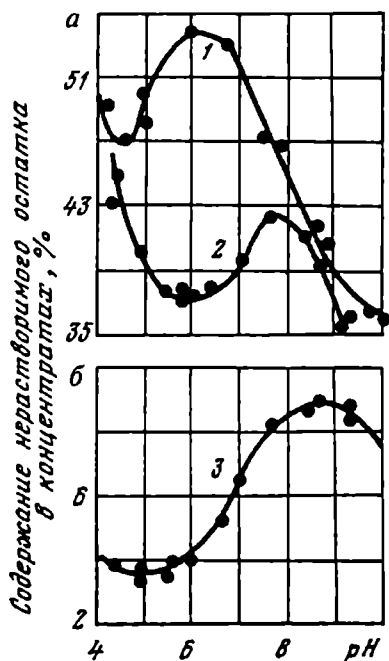


Рис. 5.19. Влияние рН на флотиремость серицит-хлоритовой породы и серицитизированного кварца без депрессора (1) и при загрузке карбоксилметилцеллюлозы 300 г/т (2), жидкого стекла 50 г/т (3) в концентрат основной коллективной флотации сульфидов (а) и концентрат третьей перекистки коллективного сульфидного концентрата (б)

Наиболее эффективное подавление флотиремости силикатных минералов пустой породы наблюдается в слабокислой среде (рис. 5.19). Последнее может быть использовано для получения богатых коллективных и одноименных сульфидных концентратов, содержащих 90—94 % полезных минералов (Абрамов, 1983; 1986 а).

Депрессия флотации мусковитовой слюды и талька может быть достигнута загрузкой неионогенных полиэтиленовых оксидов. Гидрофилизация поверхности минералов в этом случае обусловлена ориентацией углеводородных радикалов реагента к поверхности минерала, а гидрофильных этилатных групп — в сторону водной фазы (Pugh, 1991).

5.3. СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Наиболее легко поддаются обогащению с получением высоких технологических показателей чисто молибденитовые кварцевые руды с небольшим содержанием в них других сульфидов.

Учитывая характер вкрапленности сульфидных минералов в таких рудах, флотация проводится обычно при крупном измельчении с получением грубых молибденовых концентратов и

отвальных хвостов. Так, крупность первичного измельчения на фабрике «Клаймакс» составляет 43 % класса +0,15 мм, на фабрике «Урад» — 37 % класса +0,15 мм, на фабрике «Эндако» — 40 % класса -0,074 мм, на фабрике «Бос Маунтайн» — 55 % класса -0,074 мм.

Доизмельчение грубого концентрата, представляющего собой в основном сростки кварца с небольшими включениями молибденита, и его доводку осуществляют стадийно.

В цикле доизмельчения грубых молибденовых концентратов получило распространение галечное измельчение. С применением гали размером 63—75 мм достигается конечная крупность измельченного концентрата от 90 % класса -0,074 мм (например, на фабрике «Урад») до 95 % класса -0,074 мм (например, на фабрике «Эндако»). Даже очень тонкое измельчение галей не оказывает вредного влияния на флотуемость молибденита, тогда как измельчение стальными шарами понижает его извлечение в конечный концентрат. По этой причине, например, на фабрике «Клаймакс» только первая стадия доизмельчения осуществляется шарами, остальные (вторая, третья и четвертая) — галей.

Практика переработки молибденовых руд на фабриках «Клаймакс», «Урад», «Эндако» и других показывает, что применение галечного измельчения по сравнению с шаровым позволяет улучшить селективность флотационного процесса и получать более богатые молибденовые концентраты.

В качестве собирателя используют углеводородные масла (керосин, трансформаторное масло, машинные масла марок СУ и Л, солярое масло и др.) при расходе 100—300 г/т руды. Повышение эффективности их действия при флотации достигается посредством:

- учета влияния температуры, поскольку в холодных пульпах лучшие результаты дают менее вязкие масла, а в теплых — более вязкие;
- создания условий, обеспечивающих максимальное число столкновений минеральных частиц с капельками масла, за счет энергичного перемешивания пульпы с маслом. Это позволяет также (например, при энергии переноса 0,1—4,0 кВт · ч/м³) осуществить агрегацию тонких частиц, плохо флотирующихся в обычных условиях (Castro and Mayta, 1994), и/или адгезию (налипание) их на крупные частицы и за счет этого увеличить извлечение молибдена и меди (более чем на 2 %) (Rubio and de Brum, 1994);

- тонкого предварительного эмульгирования подаваемого углеводородного масла без стабилизаторов эмульсии, которые могут затруднять закрепление капелек масла на частичках молибденита. Небольшие добавки сульфированных моноглицеридов жирных кислот, известных под названием реагентов «Синтекс» (на молибденовых фабриках США и Канады), позволяют за счет лучшего эмульгирования углеводородных масел и улучшения пенообразования существенно повысить результаты обогащения молибденовых руд при снижении расхода соснового масла. В частности, применение их на фабрике «Клаймакс» привело к повышению извлечения молибдена на 2 % (Born et al., 1976);
- подбора пенообразователя, предотвращающего гашение пены в присутствии аполярных масел. В качестве таких пенообразователей наиболее широко применяют ОПСБ, Т-66, сосновое масло (Абрамов, 1983);
- предварительной загрузки в пульпу реагентов-пептизаторов (жидкого стекла, сульфат-целлюлозы, гексаметафосфата и др.), предотвращающих покрытие капелек масла тонкими шламами и тем самым обеспечивающих эффективное закрепление собирателя на поверхности флотируемых частиц молибденита.

Добавки ксантогената (5—30 г/т) при флотации молибденовых руд углеводородными собирателями повышают извлечение молибдена. Так, по данным Чуева (1960), при введении бутилового ксантогената в основную молибденовую флотацию извлечение молибдена повышается на 1,24—6,35 % как за счет улучшения флотируемости тонкоизмельченного молибденита, так и доизвлечения сростков молибденита с другими сульфидными минералами.

В цикле основной молибденовой флотации обычно применяют соду (рН 8—9). При обогащении руд, содержащих или образующих при измельчении относительно большое количество шламов, применяют жидкое стекло (20—40 г/т) или гексаметафосфат натрия. На фабрике «Бьют» для этих целей используют пиррофосфат (12 г/т). Их загрузкой в большинстве случаев удается также предотвратить (как, например, на фабрике «Клаймакс») вредное действие измельченного бетона, попадающего в руду в процессе горных работ. Добавки извести бы-

вают иногда необходимы для нейтрализации вредного влияния на флотацию глинистых пород. Однако известь в некоторых рудах вызывает коагуляцию шламов и налипание их на частицы молибденита, а также гетерокоагуляцию тонких частиц кварца и молибденита, что приводит к потере последнего в хвостах флотации (Raghavan and Hsu, 1984). Применение едкого натра (Абрамов, 1983) или операции ультразвукового кондиционирования перед флотацией (Raghavan and Hsu, 1984) в таких случаях улучшает извлечение молибденита.

В присутствии флавиевой и гуминовой кислот в технической воде они охотно адсорбируются на поверхности молибденита, вызывая понижение его гидрофобности и флотируемости (Laskowski and Yu, 1991; Lai et al., 1984). Для улучшения флотируемости молибденита рекомендуется предварительная аэрация воды или ее обработка активированным углем (Lai et al., 1984).

Повышению извлечения молибденита из руд с малым содержанием других сульфидов способствует предварительная обработка аполярным собирателем пенных продуктов основной и контрольной флотаций.

Повысить извлечение молибдена в черновой концентрат без снижения его качества в основном за счет более эффективного извлечения тонкодисперсных частиц молибдена можно иногда при использовании в качестве собирателя продукта переработки легкого газойля каталитического крекинга или аполярных ароматизированных реагентов (Митянин и др., 1987).

Концентрат основной флотации после одной-двух перечисток и доизмельчения с целью раскрытия сростков молибденита с другими минералами подвергают нескольким (от четырех до двенадцати) дополнительным перечисткам, чтобы получить окончательный молибденовый концентрат, содержащий около 50 % молибдена. Так, руду месторождения Макатика, содержащую от 0,05 до 0,15 % молибдена, после измельчения в шаровой мельнице до 70 % $-0,074$ мм кондиционируют с сернистым натрием и силикатом натрия, затем со смесью топливного масла и керосина с добавками «Синтекс-Л» и после введения пенообразователя МИБК направляют на черновую флотацию. Концентрат черновой флотации после стадийного доизмельчения подвергают пяти перечистным операциям флотации. В результате будут получать концентрат, содержащий 51 % молибдена при его извлечении 85 % (Deusic and Salatic, 1989).

Для депрессии сульфидов меди и железа используются в большинстве случаев сернистый натрий (15—20 кг/т концентрата), цианиды (0,3—3,0 кг/т концентрата) и известь.

Для оптимизации расхода извести и цианида могут быть использованы рассмотренные ранее системы автоматизации (см. рис. 3.34, б и 3.35, б). При этом заданием функциональному блоку 10 на регулирование расхода извести (см. рис. 3.34, б) являются уравнение (3.44) для пирита (при значении $\lg K = -15,2$) или уравнение (3.47) для халькопирита (при значении $\lg K = -17,0$). Заданием функциональному блоку 10 на регулирование расхода цианида (см. рис. 3.35, б) являются уравнение (3.53) для марказита (при значении $\lg K = +0,85$), требующего для депрессии своей флотации наибольшей концентрации цианидных ионов в пульпе (Абрамов, 1974).

Для оптимизации расхода сернистого натрия может быть использована система автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 5.20, а. Заданием функциональному блоку 6 в этом случае является уравнение (4.8) для марказита (при значении $\lg K = -12,85$) или уравнение (4.10) для халькозина (при значении $\lg K = -12,8$).

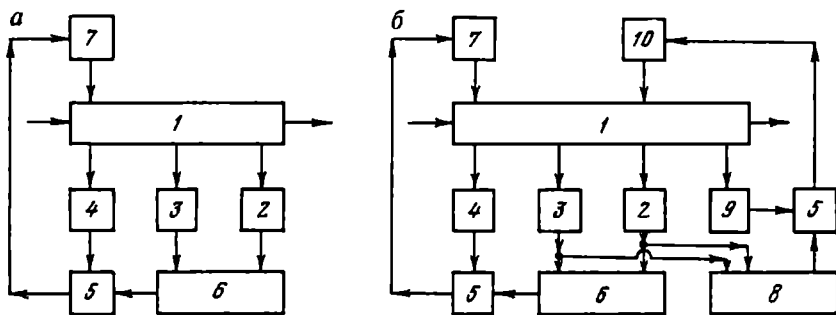


Рис. 5.20. Возможные принципиальные схемы систем автоматического контроля и регулирования расхода реагентов при разделении коллективных медно-молибденовых концентратов:

1 — флотация; 2 — датчик pH; 3 — датчик концентрации ионов Kx^- ; 4 — датчик концентрации S^{2-} ионов; 5 — регулятор; 6 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[S^{2-}] = f(pH, [Kx^-])$; 7 — дозатор сернистого натрия; 8 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $\lg ([Cu(CN)_2^-]/[CN^-]^2) = f(pH, [Kx^-])$; 9 — датчик значения $\lg ([Cu(CN)_2^-]/[CN^-]^2)$; 10 — дозатор цианида

При совместном применении сернистого натрия и цианида регулирование их расхода может быть осуществлено использованием системы автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 5.20, б. Данная схема отличается от предыдущей (см. рис. 5.20, а) наличием дополнительного контура контроля и регулирования расхода цианида. При этом заданием функциональному блоку 8, вырабатывающему зависимость $\lg ([\text{Cu}(\text{CN})_2]/[\text{CN}]^2) = f(p\text{H}, [\text{Kx}^-])$, является уравнение (3.53) для марказита (при значении $\lg K = +14,14$) или уравнение (3.55) для халькозина (при значении $\lg K = +0,85$).

Присутствие арсениопирита затрудняет получение кондиционных по мышьяку молибденовых концентратов. Это затруднение удастся устранить, применяя для депрессии сульфидов в перечистных операциях сернистый натрий, а затем цианид (Фишман и Соболев, 1961).

Для депрессии пирита на фабриках «Урад», «Эндако», «Ред Маунтин» и др.) применяют реагент «Ноукс», являющийся продуктом взаимодействия пентасернистого фосфора и едкого натра.

При незначительном содержании сульфидов меди и железа их депрессируют обычно в перечистных операциях.

При большом количестве сульфидов целесообразно основную массу сульфидов выделить из грубого молибденового концентрата перед его доизмельчением, поскольку тонкоизмельченные зерна труднее задепрессировать, чем крупные, и чтобы избежать переизмельчения основной части молибденита в процессе доизмельчения концентрата.

Доизвлечение молибдена из сульфидных хвостов осуществляется после их предварительного сгущения и иногда доизмельчения. Пенный продукт направляют в перечистки совместно с основным концентратом.

Большие затруднения в получении кондиционных молибденовых концентратов возникают при наличии в рудах легкофлотируемых алюмосиликатов в виде серицитовых, хлоритовых и оталькованных сланцев. Для их удаления используют обесшламливание концентрата после его доизмельчения, центрифугирование в тяжелой жидкости (растворе хлористого цинка), подают окислитель (например, хромпик) в перечистки концентрата, исключают загрузку соды в цикл основной операции (Фишман и Соболев, 1961). Однако наиболее эффективными являются перечистки черногого молибденового концентрата, загрязненного серицитом и серицитизированным квар-

цем, в слабокислой среде с применением жидкого стекла и других реагентов-депрессоров (см. рис. 5.18 и 5.19). Повысить качество оталькованных молибденовых продуктов можно с помощью использования сочетания (1:1) жидкого стекла с сульфатом аммония (Алгебраистова и др., 1990).

Трудной проблемой остается флотация молибденита из графитсодержащих руд. Использование керосина и других аполярных масел является неприемлемым в таких случаях (Jian et al., 1993). Удовлетворительные результаты были получены при использовании *n*-бутилового ксантогената калия в качестве собирателя и смеси нигрозина и FeCl_3 для депрессии графита и его сростков с кварцем (Jian et al., 1993).

При загрязнении молибденитового концентрата шунгитом (аморфным углеродом), углеродом истирающихся шаров или плава сернистого натрия углем лучшим способом повышения его качества является обжиг. При этом качество концентрата повышается как за счет полного сгорания углерода, так и превращения молибденита в триоксид молибдена.

Для удаления примесей других металлов и повышения качества молибденовых концентратов на некоторых фабриках они подвергаются специальной обработке. Так, на фабрике «Урад» для выщелачивания свинца и цинка концентрат обрабатывают горячим раствором хлорного железа. Извлечение свинца в раствор составляет при этом около 80 %, цинка — 50 %. На фабрике «Прейссак», перерабатывающей молибдено-висмутовые руды, коллективный молибдено-висмутовый концентрат подвергается автоклавному выщелачиванию.

При значительном ошламовании молибденита в цикле доводки целесообразна схема с выводом обогащенных хвостов доводки в качестве полупродукта для гидрометаллургической переработки, чтобы исключить безвозвратные потери молибдена. С этой же целью при содержании в руде значительного количества серицита из черногого концентрата выделяют шламы (15—20 мм).

Получаемые в процессе гидрометаллургической переработки полупродуктов обогатительных фабрик молибденовые концентраты в виде трисульфида молибдена содержат после их обжига при 450—500 °С не менее 53 % молибдена, а в виде молибдена кальция — не менее 40 % молибдена.

Схема с получением кондиционного молибденового концентрата и полупродукта для гидрометаллургического передела позволяет повысить извлечение молибдена также при переработке труднофлотируемых руд.

5.4. РЕЖИМЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Перерабатываемые на крупных фабриках медно-молибденовые порфиновые руды, содержащие 0,2—2,0 % меди и 0,008—0,1 % молибдена, характеризуются относительно крупной вкрапленностью основной массы сульфидных минералов в породе при тесном взаимном проращении части сульфидов между собой.

Этим особенностям вещественного состава медно-порфиновых руд отвечает применяемая практически на всех обогатительных фабриках, перерабатывающих медно-молибденовые руды, схема коллективной флотации сульфидов с последующим их разделением (рис. 5.21). Она включает циклы рудной флотации, доизмельчения черногового коллективного концентрата,

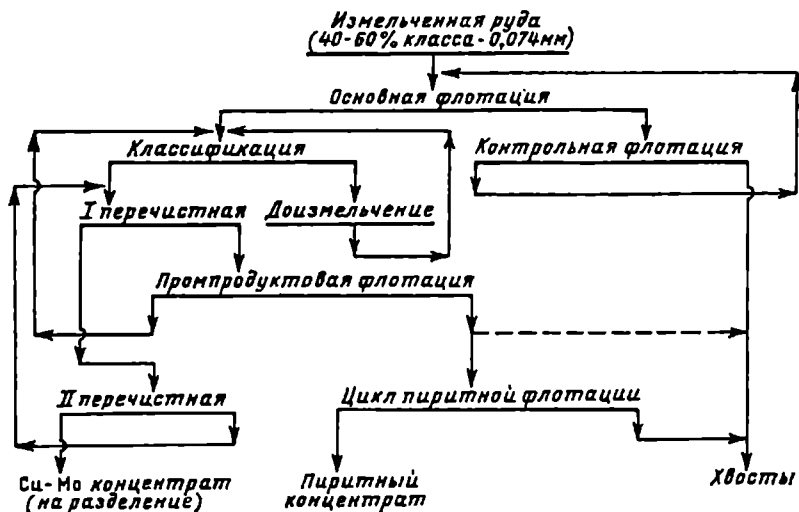


Рис. 5.21. Схема получения медно-молибденовых концентратов из медно-порфиновых руд

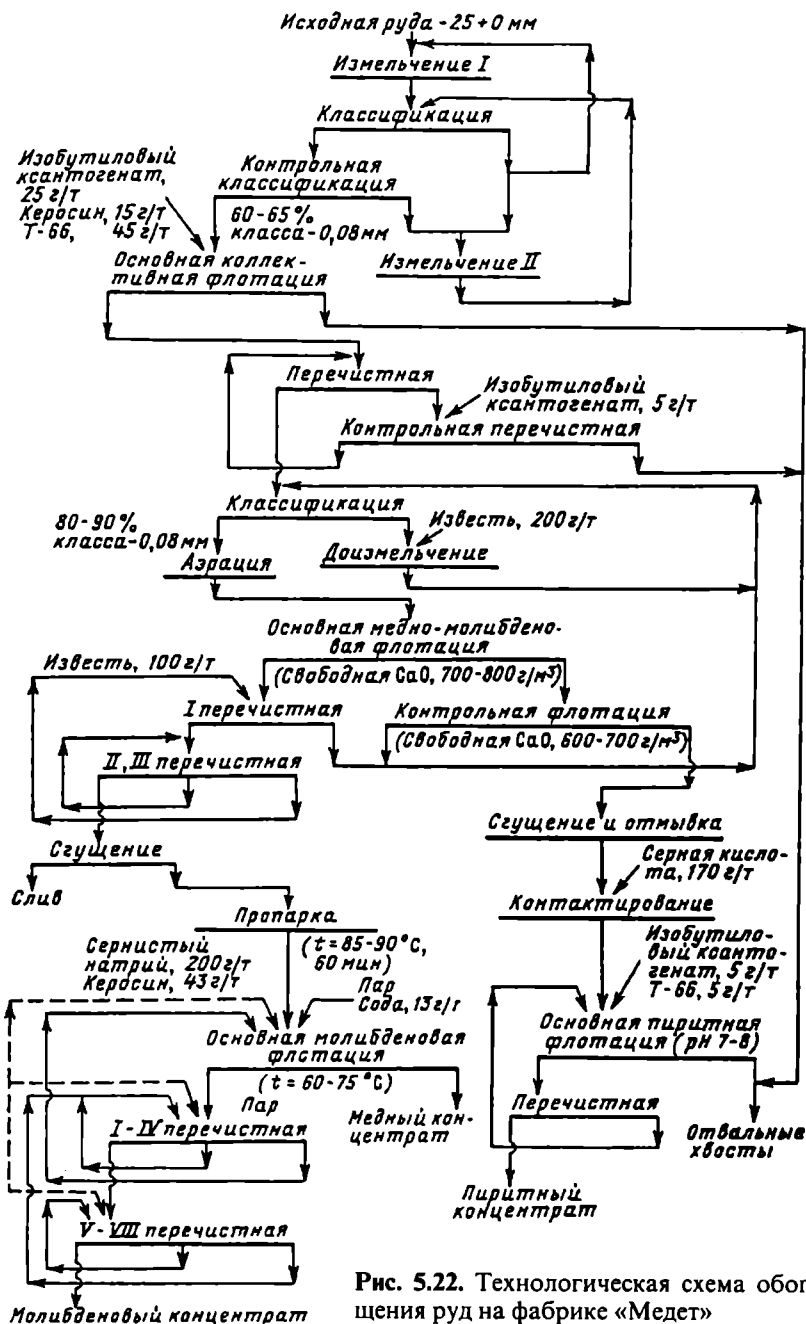


Рис. 5.22. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Медет»

получения медно-молибденового концентрата с выделением пирита в виде хвостов промпродуктового цикла и разделения медно-молибденового концентрата.

Основная и контрольная флотации с получением чернового коллективного концентрата и отвальных хвостов проводятся при крупном измельчении руды (45—55 % класса $-0,074$ мм), достаточном для высокого извлечения в концентрат свободных рудных минералов, их сростков между собой и с породой. На некоторых фабриках («Чуквикамата», «Медет» и др.) основная флотация проводится в открытом цикле (рис. 5.22). При сравнительно крупном измельчении руды и оптимальном реагентном режиме все это обеспечивает следующие технологические, экономические и эксплуатационные преимущества (Абрамов, 1986 а; Щирков и др., 1987, 1989):

- повышается производительность мельниц и снижается стоимость измельчения руды; уменьшается шламообразование и увеличивается извлечение металлов при снижении расхода реагентов, поскольку в основную флотацию не возвращаются промежуточные продукты, содержащие значительное количество первичных шламов, увеличивается плотность пульпы (до 40—50 % твердого), уменьшается ее объем, сокращается время и число флотомашин основной флотации;
- стабилизируется работа флотомашин по производительности и объему пульпы и создаются благоприятные условия для интенсификации процесса и автоматического его контроля и регулирования; получают более зернистые и плотные хвосты, требующие меньших площадей для сгущения (с целью водооборота) и более благоприятные для складирования (наращивание дамб) или использования их для закладки выработанных пространств подземных рудников.

Схема с открытым циклом позволила повысить, например, на фабрике «Елаците» извлечение меди на 1,5 % (Щирков и др., 1987). Переработке руд с высоким содержанием шламующихся минералов, например, на фабриках «Алмалыкская» (рис. 5.23), «Твин Бьютс» и других, способствует схема с раздельной флотацией песков и шламов или схема с грубым измельчением руды и дофлотацией сульфидных минералов из песковой части хвостов после ее доизмельчения (например, на

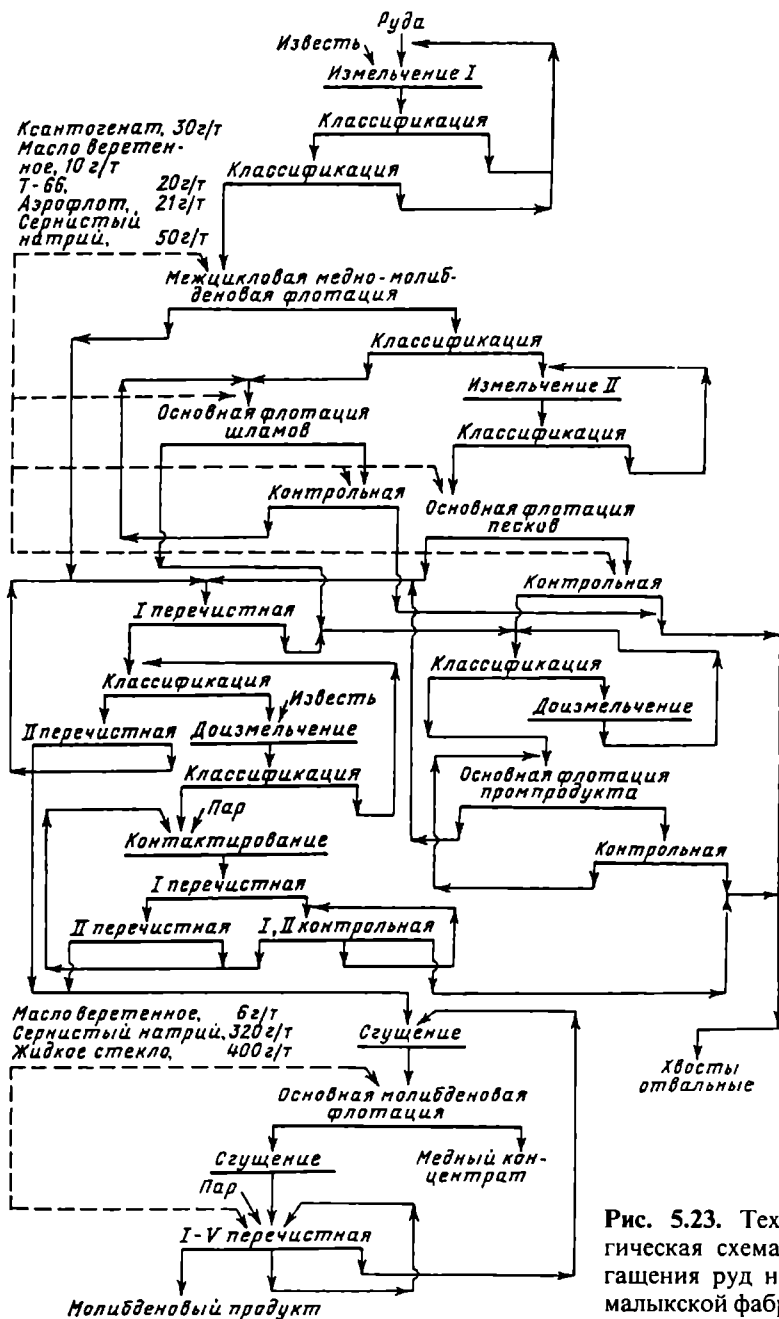


Рис. 5.23. Технологическая схема обогащения руд на Алмалыкской фабрике

фабриках «Магна», «Артур», «Эль Сальвадор» и др.) или без доизмельчения (рис. 5.24). Осуществление схемы с раздельной флотацией песков и шламов при обогащении руд Жирекенского месторождения позволило сократить потери молибдена с хвостами цикла коллективной флотации с 15,9 до 4,9 % (Столяров и др., 1993).

Из черногового коллективного концентрата после его доизмельчения обычно до 90—95 % класса $-0,074$ мм и 2—3 перемелывания получают медно-молибденовый концентрат, направляемый на разделение. Так, например, на фабрике «Сан-Мануэль» концентрат основной Cu-Mo флотации (9—12 % Cu) и промпродукт контрольной доизмельчаются до крупности 76—78 % класса -44 мкм и дважды переизмельчаются до 29,5 % Cu и 1 % Mo (Dayton, 1988). Доизмельчение черногового концентрата может осуществляться стадийно, как, например, на фабриках «Эскондида» (Skilling, 1988) или «Дексинг» (Chen and Li, 1990). Возможен также вариант открыто-циклового процесса с доизмельчением концентрата I переизмельчения, вместо основной флотации (Щирков и др., 1988).

Следует отметить, что схемы с перефлотацией промпродуктов в отдельном цикле и выводом пиритсодержащих хвостов в отвал или с выделением пирита предпочтительнее схем с возвратом промпродуктов в начало основной флотации, поскольку они позволяют предотвратить повышенную циркуляцию пирита, затрудняющую флотацию сульфидов меди и молибдена. Особенно они предпочтительны в случаях, когда основная рудная флотация ведется при невысоких значениях pH и с добавками сернистого натрия, а доводка концентрата после его доизмельчения осуществляется в сильнощелочной известковой среде (Абрамов, 1983). Вывод и переработка в отдельном цикле пенных продуктов контрольных операций флотации показали на Агаракской фабрике возможность повышения извлечения меди, молибдена и рения в коллективный концентрат на 0,8 % каждого металла (Глазунов и Оганесян, 1992).

Поскольку в медно-молибденовых рудах молибденит связан обычно не с пиритом, а с кварцем и основная масса пирита свободна, то при классификации в гидроциклонах грубого коллективного концентрата основная часть пирита выделяется в песковую часть с пониженным содержанием меди и молибдена

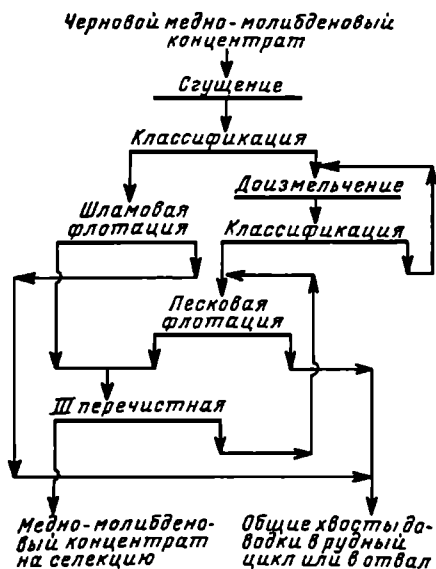


Рис. 5.25. Схема доводки черновых медно-молибденовых концентратов с раздельной флотацией шламов и доизмельченных песков

За последние годы возросло применение при коллективной медно-молибденовой флотации более селективных собирателей: содового азрофлота или этилового ксантогената обычно в сочетании с диксантогенидом, минерексом, тиоангидридом ксантогеновых кислот (например, СЦМ-2), тиоэфиром ксантогеновых кислот (например, реагентом 5-3302) или диалкилтионокарбаматом (например, реагентом Z-200). Такие сочетания, относительно слабофлотирующие пирит, позволяют увеличить извлечение молибдена в коллективный концентрат и обеспечивают более эффективное его последующее разделение на медный и молибденовый концентраты.

Так, например, применение аллилового эфира амилксантогеновой кислоты (реагента S-3302) на фабрике «Сан-Мануэль» повысило извлечение молибдена в коллективный концентрат на 10 %, а на фабрике «Токепала» — на 6 %. Исследованиями (Курочкина и др., 1975) показано, что аллиловый эфир бутилксантогеновой кислоты (АБ-1) при флотации медно-молибденовых руд более селективен, чем керосин, и его применение дает возможность не только улучшить показатели коллективной и селективной флотации, но и снизить расход сернистого на-

трия при разделении медно-молибденовых концентратов. Из тионокарбаматов для флотации медно-молибденовых руд наиболее перспективным (по данным Гинцветмета) оказался реагент ИТК (о-изопропил-N-метилтионокарбамат). Реагент Z-200, широко используемый при флотации сульфидных медных руд вследствие большей селективности его действия по сравнению с сульфгидрильными собирателями, при отделении медных сульфидов от пирита гораздо реже применяют при обогащении медно-молибденовых руд. Практика работы медно-молибденовых фабрик (например, фабрик «Лима», «Гибралтар») показала, что реагент Z-200 плохо флотирует крупные частицы, а также является слабым собирателем халькозина и окисленных с поверхности других сульфидов меди.

Тюрниковой и Наумовым (1980) предлагается также использовать в коллективном цикле флотации медно-молибденовых руд оксид этилена в сочетании с бутиловым ксантогенатом. Применение такого сочетания при флотации медно-молибденовых руд Армении повышает извлечение меди в коллективный концентрат на 1,3—3,5 % и молибдена — на 1,1—2,5 %, улучшает процесс разделения коллективного концентрата, снижает циркуляцию ценных компонентов с промежуточными продуктами.

Повышению извлечения меди и молибдена в коллективный концентрат при флотации способствует применение подавителей пустой породы (жидкого стекла, гексаметафосфата натрия и др.). Так, применение гидрофосфата (25—30 г/т) на потоке пульпы цикла двухстадиального измельчения на Алмалыкской фабрике позволило получить прирост извлечения меди на 1,4 %, молибдена — на 4,8 %, золота — на 2,5 %, серебра — на 2,6 %. Использование гексаметафосфата в качестве активатора также позволило повысить извлечение меди на 1 %, молибдена — на 5 %, золота — на 0,6 %, серебра — на 2,8 %. Качество коллективного концентрата в обоих случаях не ухудшалось, а даже несколько улучшалось (Абрамов и др., 1977 б, 1978 б). Положительное воздействие на извлечение меди на фабрике «Асарел» оказывает триполифосфат натрия (Ботева, 1992).

Применение жидкого стекла и гексаметафосфата обычно повышает селективность не только коллективной флотации, но и операций перечистки коллективного концентрата (Эйгелес,

1977). Активная флотация молибденита в перемешивающих операциях достигается в ряде случаев посредством небольших добавок медного купороса.

Извлечение меди и молибдена в коллективный концентрат за счет селективной флокуляции тонких частиц сульфидов без ухудшения технологических показателей последующей селекции коллективного концентрата может быть повышено в результате применения полиакриламида (Абрамов, 1986). Промышленные испытания его на Балхашской обогатительной фабрике в цикле коллективной медно-молибденовой флотации показали возможность повышения извлечения меди в коллективный концентрат на 0,85 %, молибдена — на 3,28 %.

Коллективная флотация всех сульфидов меди, молибдена и железа осуществляется в нейтральной или слабощелочной среде, создаваемой или содой, или небольшими загрузками сернистого натрия (0,1—0,3 кг/т), подаваемого для активации флотации окисленных медных минералов, пептизации шламов и улучшения физических свойств пульпы. Загрузка сернистого натрия оказывается особенно полезной при флотации шламистых руд с высоким содержанием в них каолинита и монтмориллонита. Взаимодействуя с поверхностью шламистых частиц, он препятствует последующей адсорбции на них собирателей, что приводит не только к сокращению расхода последних, но и повышению извлечения металлов.

Коллективную медно-молибденовую флотацию и доводку коллективных медно-молибденовых концентратов проводят обычно в щелочной среде, создаваемой известью при pH 8,5—11,5. Дальнейшее увеличение pH может вызвать депрессию флотации молибденита и сульфидов меди. В последнее время делаются попытки сократить расход извести за счет применения новых, более селективных реагентов, использования предварительной азрации пульпы, применения реагентов-окислителей и непосредственного химического окисления для селективной гидрофилизации пирита (Ball and Rickard, 1976), а также небольших добавок собирателя S-701 («Моликоп») и 1 % метанола в пульпу, обеспечивающих глубокую депрессию пирита и повышение извлечения молибдена при сохранении извлечения меди (Alvares and Castro, 1995).

Важнейшими задачами при получении и доводке медно-молибденовых концентратов являются обеспечение эффективной депрессии флотации сульфидов железа и доизвлечение в

концентрат всегда присутствующих в сульфидных рудах оксидов и окисленных с поверхности сульфидов меди. Для этого необходима оптимизация расходов извести, как депрессора сульфидов железа, и сернистого натрия, как сульфидизатора медных минералов, вследствие неоднородности вещественного состава перерабатываемых руд и разной их поглотительной способности по отношению к реагентам (Абрамов и Михайлова, 1979).

Так, например, в пульпе межцикловой медно-молибденовой флотации Алмалыкской фабрики (см. рис. 5.23) концентрация ионов кальция колеблется в очень широких пределах (240—700 мг/л) и при высоких ее значениях (около 700 мг/л) приводит к депрессии флотируемых сульфидных минералов меди, молибдена и свободного золота. Кроме того, наблюдаются потери окисленной меди в хвостах флотации как за счет избыточной, так и слишком низкой концентрации сульфидных ионов в пульпе.

Выше показано (см. рис. 4.5), что оптимальные условия сульфидизации и флотации минералов меди описываются уравнением (4.14). Достоверность его подтверждается результатами исследований, проведенных в лабораторных условиях на смешанных рудах Снегиревского месторождения (рис. 5.26, кривая 2) и в промышленных условиях на Алмалыкской фабрике при переработке руд Кальмакырского и Сары-Чекинского месторождений, характеризующихся отсутствием четких границ между зонами окисленных и сульфидных руд и сложным сочетанием их сортов в рудах, поступающих на фабрику (см. рис. 5.26, кривые 3 и 1). Максимальное извлечение общей (кривые 2 и 3) и окисленной (кривая 7) меди из руд разных месторождений (Снегиревского, Кальмакырского, Сары-Чекинского) достигается, когда имеющаяся $[S^{2-}]$ в пульпе равна необходимой, рассчитанной по уравнению (4.14). Избыток и недостаток $[S^{2-}]$, по сравнению с необходимой, приводит к значительному ухудшению флотируемости минералов меди (см. рис. 5.26).

Следует учитывать, что необходимая $[S^{2-}]$, обеспечивающая оптимальные условия сульфидизации и флотации медных минералов, и критическая концентрация ионов S^{2-} при флотации пирита практически одинаковы, поскольку зависимости $[S^{2-}] = f([Kx], pH)$ в обоих случаях имеют одинаковый вид и

1977). Активная флотация молибденита в перемешивающих операциях достигается в ряде случаев посредством небольших добавок медного купороса.

Извлечение меди и молибдена в коллективный концентрат за счет селективной флокуляции тонких частиц сульфидов без ухудшения технологических показателей последующей селекции коллективного концентрата может быть повышено в результате применения полиакриламида (Абрамов, 1986). Промышленные испытания его на Балхашской обогатительной фабрике в цикле коллективной медно-молибденовой флотации показали возможность повышения извлечения меди в коллективный концентрат на 0,85 %, молибдена — на 3,28 %.

Коллективная флотация всех сульфидов меди, молибдена и железа осуществляется в нейтральной или слабощелочной среде, создаваемой или содой, или небольшими загрузками сернистого натрия (0,1—0,3 кг/т), подаваемого для активации флотации окисленных медных минералов, пептизации шламов и улучшения физических свойств пульпы. Загрузка сернистого натрия оказывается особенно полезной при флотации шламистых руд с высоким содержанием в них каолинита и монтмориллонита. Взаимодействуя с поверхностью шламистых частиц, он препятствует последующей адсорбции на них собирателей, что приводит не только к сокращению расхода последних, но и повышению извлечения металлов.

Коллективную медно-молибденовую флотацию и доводку коллективных медно-молибденовых концентратов проводят обычно в щелочной среде, создаваемой известью при pH 8,5—11,5. Дальнейшее увеличение pH может вызвать депрессию флотации молибденита и сульфидов меди. В последнее время делаются попытки сократить расход извести за счет применения новых, более селективных реагентов, использования предварительной аэрации пульпы, применения реагентов-окислителей и непосредственного химического окисления для селективной гидрофилизации пирита (Ball and Rickard, 1976), а также небольших добавок собирателя S-701 («Моликоп») и 1 % метанола в пульпу, обеспечивающих глубокую депрессию пирита и повышение извлечения молибдена при сохранении извлечения меди (Alvares and Castro, 1995).

Важнейшими задачами при получении и доводке медно-молибденовых концентратов являются обеспечение эффективной депрессии флотации сульфидов железа и доизвлечение в

концентрат всегда присутствующих в сульфидных рудах оксидов и окисленных с поверхности сульфидов меди. Для этого необходима оптимизация расходов извести, как депрессора сульфидов железа, и сернистого натрия, как сульфидизатора медных минералов, вследствие неоднородности вещественного состава перерабатываемых руд и разной их поглотительной способности по отношению к реагентам (Абрамов и Михайлова, 1979).

Так, например, в пульпе межцикловой медно-молибденовой флотации Алмалыкской фабрики (см. рис. 5.23) концентрация ионов кальция колеблется в очень широких пределах (240—700 мг/л) и при высоких ее значениях (около 700 мг/л) приводит к депрессии флотируемых сульфидных минералов меди, молибдена и свободного золота. Кроме того, наблюдаются потери окисленной меди в хвостах флотации как за счет избыточной, так и слишком низкой концентрации сульфидных ионов в пульпе.

Выше показано (см. рис. 4.5), что оптимальные условия сульфидизации и флотации минералов меди описываются уравнением (4.14). Достоверность его подтверждается результатами исследований, проведенных в лабораторных условиях на смешанных рудах Снегиревского месторождения (рис. 5.26, кривая 2) и в промышленных условиях на Алмалыкской фабрике при переработке руд Кальмакырского и Сары-Чекинского месторождений, характеризующихся отсутствием четких границ между зонами окисленных и сульфидных руд и сложным сочетанием их сортов в рудах, поступающих на фабрику (см. рис. 5.26, кривые 3 и 1). Максимальное извлечение общей (кривые 2 и 3) и окисленной (кривая 7) меди из руд разных месторождений (Снегиревского, Кальмакырского, Сары-Чекинского) достигается, когда имеющаяся $[S^{2-}]$ в пульпе равна необходимой, рассчитанной по уравнению (4.14). Избыток и недостаток $[S^{2-}]$, по сравнению с необходимой, приводит к значительному ухудшению флотируемости минералов меди (см. рис. 5.26).

Следует учитывать, что необходимая $[S^{2-}]$, обеспечивающая оптимальные условия сульфидизации и флотации медных минералов, и критическая концентрация ионов S^{2-} при флотации пирита практически одинаковы, поскольку зависимости $[S^{2-}] = f([Kx], pH)$ в обоих случаях имеют одинаковый вид и

численные значения свободного члена в уравнениях отличаются только на 0,05 [см. уравнения (4.14) и (4.7)]. При равенстве имеющейся и критической (равной оптимальной для минералов меди) концентраций S^{2-} ионов в пульпе межциклового коллективного медно-молибденового флотации Алмалыкской фабрики наблюдалась максимальная флотируемость не только минералов меди (см. рис. 5.26), но и пирита (рис. 5.27).

Возможная депрессия пирита при дальнейшем повышении концентрации сульфидных ионов (см. рис. 5.27) не может быть осуществлена, поскольку она будет сопровождаться одновременной депрессией флотации минералов меди (см. рис. 5.26). Поэтому на практике для депрессии сульфидов железа используется известь, в присутствии которой их флотация или депрессия определяется соотношением концентраций Kx^+ , H^+ и $Ca(OH)^+$ ионов в пульпе, описываемым уравнением (3.44).

Результаты экспериментальной проверки в промышленных условиях Алмалыкской медной фабрики расчетного уравнения (3.44) подтвердили его достоверность и приведены на рис.

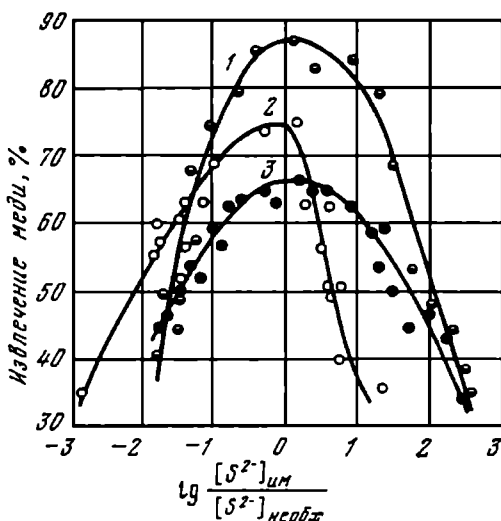


Рис. 5.26. Влияние соотношения имеющейся $[S^{2-}]_{ум}$ и необходимой $[S^{2-}]_{необх}$ концентраций сульфидных ионов в пульпе на извлечение общей (3) и окисленной (1) меди в коллективный медно-молибденовый концентрат межциклового флотации Алмалыкской фабрики и общей меди (2) из смешанных руд Снегиревского месторождения

5.28. Как и в работе (Абрамов и Стацура, 1970), значение $\lg K$ полной депрессии пирита составляет $-15,2$ а значение $\lg K$, отвечающее условию максимального извлечения пирита в медно-молибденовый концентрат, составляет $-11,8$. Разброс экспериментальных данных между граничными значениями $\lg K$ вполне закономерен и обусловлен некоторым различием физико-химических характеристик, например степенью окисления поверхности отдельных зерен сульфидов железа в этих условиях (Абрамов и Стацура, 1970).

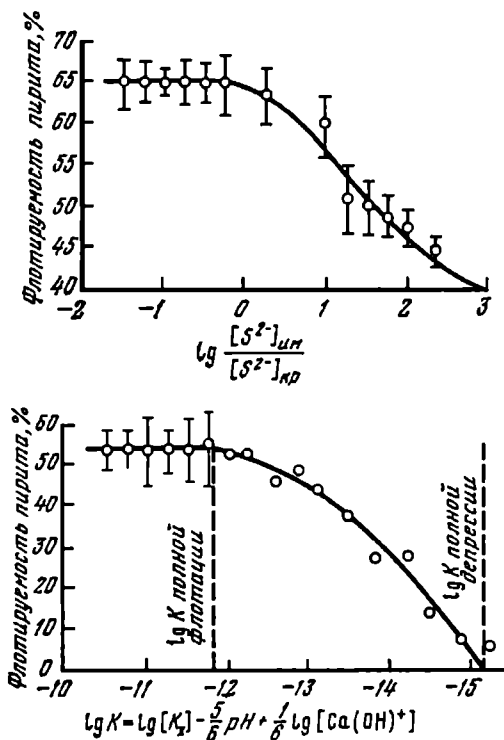


Рис. 5.27. Влияние соотношения имеющейся $[S^{2-}]_{\text{им}}$ и критической $[S^{2-}]_{\text{кр}}$ концентраций сульфидных ионов в пульпе на флотуемость пирита в межцикловой коллективной медно-молибденовой флотации Алмалыкской медной фабрики

Рис. 5.28. Влияние соотношения концентраций ионных компонентов на флотуемость пирита в межцикловой коллективной медно-молибденовой флотации Алмалыкской медной фабрики

Результаты проведенных исследований на Алмалыкской медной фабрике показали также, что уравнение (3.44) может быть использовано для регулирования условий флотации или депрессии флотации сульфидов железа известью при переработке медных и медно-молибденовых руд только при поддержании оптимальных для сульфидизации и флотации медных минералов значений $[S^{2-}]$ в пульпе. Превышение их вызывает вытеснение кальцийсодержащих ионов с поверхности сульфидов железа и нарушение их эффективной депрессии известью (Абрамов и Михайлова, 1979).

Таким образом, оптимальные условия селективной флотации, описываемые зависимостями [уравнения (4.14) и (3.44)] между необходимыми концентрациями сульфидных, кальцийсодержащих, ксантогенатных и водородных ионов, могут быть обеспечены только при осуществлении в промышленных условиях необходимой системы автоматического контроля и регулирования.

Возможная принципиальная блок-схема такой системы автоматического контроля и регулирования расходов собирателя, сульфидизатора и извести приведена на рис. 5.29. Контроль

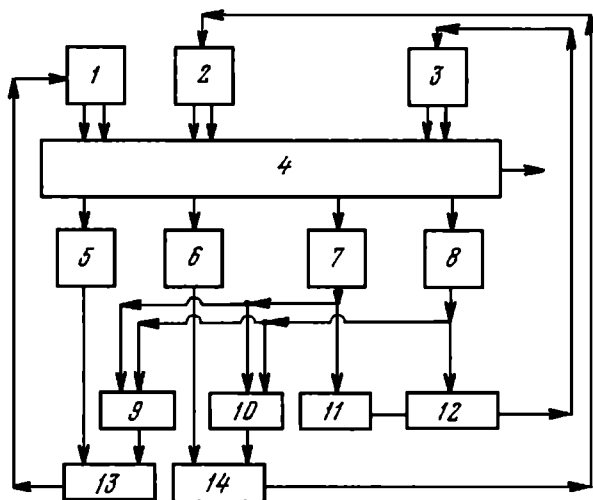


Рис. 5.29. Принципиальная блок-схема автоматического контроля и регулирования расхода реагентов при селективной флотации медных и медно-молибденовых руд

и регулирование процесса флотации 4 осуществляют с использованием датчиков концентрации сульфидных 6, кальцийсодержащих 5, ксантогенатных 8 ионов и рН пульпы 7.

При работе системы сигнал датчика рН пульпы 7 направляется в функциональный блок 11, где вырабатывается для данного рН значение $[Kx]$, необходимое для полной флотации халькопирита [уравнение (3.35)], поскольку из всех медных минералов халькопирит требует для своей флотации наибольшей концентрации ксантогената в пульпе (Абрамов, 1978). Полученное значение $[Kx]$ сопоставляется в регуляторе 12 с текущим значением $[Kx]$, измеряемым датчиком 8. В зависимости от знака рассогласования регулятор 12 воздействует на дозатор ксантогената 3 таким образом, чтобы это рассогласование стало равным нулю.

Регулятор 14 управляет работой дозатора сернистого натрия 2. В регуляторе 14 сравниваются текущие значения $[S^{2-}]$ в пульпе, поступающей на флотацию (сигнал датчиков 6), со значением необходимой $[S^{2-}]$, которое формируется функциональным блоком 10, на основании сигналов датчиков 7 и 8 по уравнению (4.14).

Сигналы датчиков $[Kx]$ 8 и рН пульпы 7 поступают также в функциональный блок 9, вырабатывающий зависимость $\lg C_{Ca} = f([Kx], \text{pH})$. В качестве задания функциональному блоку используется уравнение (3.44) с соответствующим значением $\lg K (-15,2)$, при котором обеспечивается полная депрессия флотации сульфидов железа. Сигналы функционального блока 9 и датчик концентрации кальцийсодержащих ионов 5 алгебраически суммируются в регуляторе 13 и в зависимости от знака рассогласования осуществляется изменение расхода извести дозатором 1 в процессе флотации 4 таким образом, чтобы это рассогласование стало равным нулю.

Рассматриваемая принципиальная схема автоматического контроля и регулирования условий флотации медных минералов и депрессии флотации сульфидов железа является многоконтурной связанной схемой. Осуществление ее на медных и медно-молибденовых фабриках позволит повысить технологические показатели обогащения при снижении расхода реагентов.

Расход реагентов в цикле получения коллективного медно-молибденового концентрата составляет (г/т): ксантогенатов — 7—60, Z-200 — 15—25, метилизобутилкарбинола — 15—35, из-

вести — 550—1250, соснового масла и дауфроса-250 — около 20—25. Благодаря загрузке почти на всех фабриках некоторого количества собирателей и извести в мельницы рудного измельчения, отпадает необходимость кондиционирования пульпы с реагентами перед основной флотацией.

В условиях водооборота возможно резкое ухудшение показателей флотации в результате образования на его поверхности сульфидов гидрофильных и пассивирующих соединений, снижающих сорбционную и каталитическую способность сульфидов. Предотвратить вредное влияние оборотных вод можно за счет применения сульфида или хлорида натрия, разрушающих такие соединения на поверхности сульфидных минералов и способствующих увеличению сорбции собирателя на их поверхности (Абрамов и др., 1989 а; Abramov et al., 1991 с, 1992).

Получаемый коллективный медно-молибденовый концентрат содержит около 10—30 % меди и 0,1—0,9 % молибдена. Перед разделением он обычно сгущается.

5.5. РЕЖИМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Для разделения коллективных медно-молибденовых концентратов используются методы, основанные на депрессии как молибденита, так и сульфидов меди и железа. На большинстве фабрик они основаны на депрессии сульфидов меди и флотации молибденита (Абрамов, 1983; 1993 а; Абрамов и Дзугкоева, 1975).

Цикл медно-молибденового разделения включает обычно основную и контрольную флотации, 1—2 операции доизмельчения, 6—11 перечисток концентрата. Основная и контрольная флотации проводятся в плотных пульпах, иногда до 40 % твердого, а перечистки молибденового концентрата — в разбавленных.

Получаемый в основной операции разделения молибденитовый концентрат содержит от 3 до 30 % молибдена. Доводка его до кондиционного в перечистных операциях, сопровождающихся доизмельчением, с целью раскрытия сростков минералов выполняется обычно с использованием тех же реагентов, что и в основной операции.

Выбор режима депрессии зависит от вещественного состава коллективного концентрата, типа собирателя в коллективном цикле и флотоактивности минералов. Так, если в цикле коллективной флотации используют слабые собиратели (Z-200, этиловый ксантогенат), то депрессия сульфидов меди и железа часто достигается после длительной пропарки медно-молибденового концентрата острым паром. Молибденит после такой обработки хорошо флотирует с нейтральным маслом. Если же в коллективном цикле флотации применяли сильные собиратели (высокомолекулярные ксантогенаты и дитиофосфаты), то для депрессии флотации сульфидов меди и железа при разделении коллективных концентратов необходимо использовать специальные реагенты, в качестве которых могут быть использованы сульфиды щелочных металлов, цианиды и ферроцианиды, соли фосфора, мышьяка и сурьмы, диметилполисилоксан или силиконовое масло (Абрамов, 1983).

Чем больше меди в концентрате представлено вторичными сульфидами, выше степень окисленности минералов, больше сильного собирателя на поверхности минералов исходного концентрата, тем труднее получить хорошие технологические показатели.

За редким исключением высокая эффективность разделения медно-молибденовых концентратов по любому из способов достигается только после предварительного удаления с поверхности минералов или разрушения большей части собирателя. Для этого обычно используют: десорбцию собирателя сульфидными ионами; различные виды пропарок сгущенного концентрата; такие окислители, как озон, перекись водорода (0,5—1,0 кг/т) с гипохлоритом (около 2 кг/т) или перманганат натрия (до 10 кг/т концентрата); низкотемпературный обжиг (Абрамов, 1993 а).

На большинстве фабрик в настоящее время используются десорбция собирателя и пропарка, поскольку применение окислителей сильно усложняет процесс, а обжиг является неудобной и дорогостоящей операцией.

Пропарка заключается в нагреве пульпы до температуры более 85 °С в присутствии едкого натра, соды или извести, приводящем к вытеснению собирателя с поверхности сульфидов меди и железа и разложению его. В присутствии извести и при

максимальной температуре пульпы 95 °С разрушение собирателя происходит с образованием сероуглерода, с последующим гидролизом его и вытеснением ксантогенатных ионов из сульфидно-ксантогенатных соединений на поверхности минералов. Вытеснение, окисление и разрушение ксантогенатов сопровождаются одновременным окислением и гидрофилизацией поверхности диспергируемых сульфидов меди и железа. Шоршер (1975) предполагает, что углеводороды, закрепившиеся на минералах в процессе коллективной флотации, и углеводороды, находящиеся в жидкой фазе пульпы, поглощаются при этом гидроксидами поливалентных металлов, которые образуются в пульпе при окислении сульфидных минералов в процессе щелочной пропарки. Флокулы гидроксидов гидрофильны и не нарушают процесс селекции. Часть углеводородов может закрепляться на гидрофобной поверхности молибденита, и поэтому пропарка в щелочной среде может улучшать флотируемость данного минерала.

Окислительная пропарка с известью может использоваться не только для подготовки коллективных медно-молибденовых концентратов к разделению, но и как основной метод их разделения. Для этого медно-молибденовый концентрат сгущают при загрузке извести до pH 11,5, обеспечивая десорбцию и удаление значительной части собирателя, а затем длительное время перемешивают, обрабатывая пульпу острым паром при температуре кипения и в ряде случаев азрируя ее. После разбавления пульпы водой флотируют молибденит. Совместное применение ультразвука и перегретого пара интенсифицирует деструкцию сульфгидрильного собирателя на поверхности сульфидов меди и железа, причем продукты его разрушения коллективными свойствами не обладают (Малахов и др., 1990).

Окислительная пропарка в известковой среде приводит к практически полной депрессии окисленных медных минералов и достаточно полной депрессии флотации халькопирита и пирита (на 91—95 %). Хуже депрессируются вторичные сульфиды меди, требуя для своей полной депрессии значительного усложнения технологии. Так, например, на фабрике «Майами», перерабатывающей руды, медь в которых представлена в основном халькозином, полученный медно-молибденовый концентрат перед разделением обрабатывают известью до pH 8,5—8,8, сгущают до 50—60 % твердого, перемешивают 2 ч с

известью при рН 11,6, пропаривают 4 ч острым паром при температуре, близкой к кипению, азрируют, охлаждают и разбавляют водой до 20 % твердого. Флотацию молибденита после этого проводят при рН 8,5—8,8 с добавками углеводородного масла (Абрамов, 1983).

В большинстве случаев пропарка используется только для подготовки коллективного концентрата к разделению, выбор режима которого зависит в основном от характера минералов меди.

При обогащении руд, в которых медь представлена в основном халькопиритом, разделение медно-молибденовых концентратов проводится обычно с применением сульфида или гидросульфида натрия. Разделение осуществляется в сильно-щелочной среде (рН 11—12) при высоких расходах реагента (2—20 кг/т коллективного концентрата), обеспечивающих высокую концентрацию сульфидных ионов в пульпе. Благодаря этому достигается десорбция собирателя с поверхности сульфидов меди и железа и депрессия их флотации. Для депрессии минералов породы подают жидкое стекло. Так, например, на Сорской фабрике разделение полученного с бутиловым ксантогенатом (3 г/т) и аполярным маслом (60 г/т) медно-молибденового концентрата обеспечивается загрузкой только сернистого натрия (470 г/т) с небольшой добавкой жидкого стекла (25 г/т).

На фабриках используют в основном гидросульфид натрия, позволяющий создать высокую концентрацию сульфидных ионов без значительного увеличения рН пульпы. Реагент является достаточно сильным депрессором сульфидов меди и позволяет получать на фабриках, перерабатывающих халькопиритовые руды (например, «Пима», «Твин Бьютс», «Бренда», «Айленд Коппер», «Гибралтар»), высококачественные молибденовые концентраты. На некоторых фабриках (например, «Бренда», «Елаците» и др.) применение гидросульфида позволило исключить предварительную пропарку медно-молибденового концентрата с последующим его разделением с применением реагента «Ноукс».

Для повышения эффективности разделения на фабрике «Айленд Коппер» сгущенный коллективный концентрат в течение суток выдерживают в буферных емкостях, чтобы усреднить его состав и добиться некоторого разложения реагентов, а за-

тем, после оттирки в специальных машинах в присутствии гидросульфида натрия, концентрат направляют на разделение. На фабрике «Гибралтар» с целью предварительной десорбции собирателя с поверхности сульфидных минералов меди и железа в операцию сгущения коллективного медно-молибденового концентрата подают сульфид аммония. Сгущенный продукт закачивают в чан, где проводится его кондиционирование с топливным маслом и гидросульфидом натрия перед основной молибденовой флотацией. В перечистные операции добавляют цианид, жидкое стекло и топливное масло (Абрамов, 1983).

На фабрике «Мишен» разделение сульфидов меди и молибдена основано на использовании в качестве депрессора медных минералов смеси сульфида и гидросульфида натрия (по 1,8 кг/т концентрата). Собирателем в основной молибденовой флотации служит эмульсия углеводородного масла (27 г/т концентрата).

При разделении медно-молибденовых концентратов с сернистым натрием применяют сгущение и фильтрацию промежуточных концентратов для удаления избытка или продуктов разложения реагентов с последующей перечисткой их в свежем растворе сернистого натрия, пропарку репульпированного кека после фильтрации при 80—85 °С или до фильтрации, после которой кек доизмельчают и перечищают с сернистым натрием.

Из всех вариантов технологии разделения медно-молибденовых концентратов с сульфидом или гидросульфидом натрия наиболее совершенной представляется технология с использованием азота вместо воздуха при флотации и так называемой «паровой» флотации, используемые на Балхашской (см. рис. 5.24), Алмалыкской (см. рис. 5.23), нескольких болгарских (см. рис. 5.22) и других фабриках. Применение их позволило исключить операцию предварительной окислительной пропарки коллективного концентрата с известью перед его разделением.

Технология «паровой» флотации основана на совмещении пропарки и селективной флотации с использованием сернистого натрия. При этом пульпа подогревается до 70—80 °С острым паром в каждой камере флотационной машины. Флотация зерен молибденита осуществляется на пузырьках пара. Тепловая обработка пульпы в присутствии сернистого натрия, обеспечивая достаточно полную десорбцию ксантогената с поверхности

сульфидов меди и железа и увеличивая степень гидролиза его в объеме пульпы при 80 °С в 20 раз, по сравнению с обычной температурой, в то же время уменьшает скорость окисления сернистого натрия за счет уменьшения растворимости кислорода в жидкой фазе пульпы при ее подогреве. Применение технологии «паровой» флотации, например, на Балхашской фабрике позволило снизить расход сернистого натрия с 20,8 до 2,77 кг/т коллективного концентрата при некотором улучшении технологических показателей разделения медно-молибденовых концентратов. Удельный расход пара составил 0,07 мг·ккал/т концентрата (при вводе струи пара по касательной к импеллеру, параллельно струе пульпы, исходящей от статора). Себестоимость единицы продукции уменьшилась почти в 10 раз (Плакса и Десятов, 1988).

Использование азота вместо воздуха при разделении медно-молибденовых концентратов оказывается обычно экономичнее «паровой» флотации. При этом исключаются расходы на получение острого пара, можно дополнительно уменьшить расход сульфида или гидросульфида натрия на 27—44 % (Еропкии и др., 1987; Селютин и др., 1986) и повысить извлечение молибдена в концентрат (Селютин и др., 1987; Nagaraj, 1991). Использование азота стало практически возможным благодаря оснащению флотационных машин устройствами, обеспечивающими сохранение и рециркуляцию газовой фазы (Onstott and Person, 1984), а также получению азота в качестве побочного продукта на кислородных станциях металлургических заводов. Невысокие требования к газовой фазе при флотации в колонных машинах позволяют использовать азот и в этом случае (Мартин и др., 1988).

Существенно понизить расход сульфида или гидросульфида натрия при разделении медно-молибденовых концентратов (на 40—45 %) можно также при использовании короткоцепочечных антиоксидов, образующих комплексные соединения с катионами металлов, при их расходе до 150 г/т (Богданов и др., 1991).

Эффективность разделения медно-молибденовых концентратов в присутствии сульфида или гидросульфида натрия зависит от того, насколько концентрация сульфидных ионов в пульпе близка к оптимальной, так как слишком высокая их

концентрация вызывает ухудшение флотуемости и молибденита, а недостаточная $[S^{2-}]$ в пульпе не обеспечивает полной депрессии флотации сульфидных минералов меди и железа.

Возможная принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования расхода сернистого натрия при разделении коллективного медно-молибденового концентрата изображена на рис. 5.20, а.

Поскольку из всех сульфидов меди и железа наибольшей $[S^{2-}]$ для своей депрессии требует халькозин [см. уравнения (4.10)—(4.13)], использование в качестве задания функциональному блоку системы расчетного уравнения $[S^{2-}] = f(pH, [Kx])$ для данного минерала [уравнение (4.10)] обеспечивает эффективную депрессию всех сульфидов меди и железа. В то же время задаваемая $[S^{2-}]$ не будет вызывать заметного ухудшения флотации молибденита, и это обеспечивает возможность эффективного разделения медно-молибденового концентрата при сравнительно небольшом расходе сернистого натрия.

При более или менее стабильной концентрации ксантогенатных и водородных ионов в пульпе эффективным средством управления процессом может оказаться регулирование расхода сульфида или гидросульфида натрия по потенциалу сульфид-серебряного электрода (Nagaraj, 1991) или другим электрохимическим методом (Berglund and Forssberg, 1988).

Расход сернистого натрия зависит от состава концентратов и продолжительности флотации молибденита. При наличии в коллективном концентрате окисленных соединений меди расход сернистого натрия возрастает до 20 кг/т концентрата. В таких случаях может оказаться экономичным введение перед основным циклом селективной флотации с сернистым натрием операции пропарки коллективного концентрата с известью с целью разрушения основной массы собирателя и снижения за счет этого необходимой $[S^{2-}]$ [см. уравнения (4.10)—(4.13)]. Пропарку рекомендуется вести при 85—90 °С в течение 2 ч при расходе извести 0,8—1,2 кг/т концентрата. При этом часто возникает необходимость подачи в пропарку кислорода или воздуха.

Например, на Каджаранской фабрике полученный медно-молибденовый концентрат сгущают, доизмельчают до 65—70 % класса $-0,074$ мм и подвергают пропарке в известковой среде. Флотацию молибденита после некоторого разбавления и охла-

ждения пульпы проводят с добавками керосина и жидкого стекла при депрессии сульфидов меди и железа сернистым натрием (450 г/т). Из хвостов молибденового цикла после их сгущения флотируют минералы меди.

Следует отметить, что скорость разложения сернистого натрия, применяемого в качестве депрессора при разделении медно-молибденовых концентратов, увеличивается с повышением температуры пульпы и степени ее аэрации при флотации. Некоторое ограничение количества воздуха, поступающего во флотомашину, может привести в связи с этим к сокращению необходимого расхода сернистого натрия.

На фабриках, перерабатывающих халькозинсодержащие руды, депрессия сульфидов меди достигается посредством применения реагентов «Ноукс» и «Анимол-Д».

Реагент «Ноукс» представляет собой продукт взаимодействия P_2S_5 с $NaOH$, и при загрузке его в пульпу образуются ионы S^{2-} и PO_4^{3-} . Механизм депрессирующего действия сульфидных ионов при этом дополняется гидрофилизующим действием фосфатных ионов при закреплении их на поверхности депрессируемых минералов. На возможность сокращения расхода сернистого натрия при добавлении фосфатов (например, тринатрийфосфата) указывал Дуденков (1967). Средний расход реагента «Ноукс» составляет около 5 кг/т коллективного концентрата, а значение рН при разделении — 8,0—10,5.

Удовлетворительная депрессия сульфидов меди и железа реагентом «Ноукс» достигалась на одних фабриках без предварительной пропарки (фабрики «Мак Гилл», «Эль Тениенте»), на других — после пропарки сгущенного медно-молибденового концентрата при температуре 85—93 °С и последующей репульпации его до 15—20 % твердого (фабрики «Чино», «Сипалей»). На фабрике «Сипалей» дополнительно к реагенту «Ноукс» подают сернистый натрий.

Небезопасность синтеза реагента «Ноукс», необходимость обработки медного концентрата перед металлургическим переделом серной кислотой и загрязнение молибденового концентрата фосфором (до 0,015 %) послужили причиной отказа от применения реагента «Ноукс» и замены его реагентом «Анимол-Д» (9—10 кг/т коллективного концентрата) на фабриках «Эль

Сальвадор» и «Чуквикамата». При этом на последней удалось исключить операцию предварительной пропарки коллективного концентрата.

Реагент «Анимол-Д» представляет собой продукт взаимодействия As_2O_3 с Na_2S и загрузка его в пульпу приводит к появлению в ней сульфидных и арсенатных ионов. Механизм депрессирующего действия данного реагента аналогичен действию реагента «Ноукс». Поэтому и оптимизация расхода обоих реагентов может быть осуществлена с использованием того же расчетного уравнения $[\text{S}^{2-}] = f(\text{pH}, [\text{Kx}^-])$ и той же схемы системы автоматизации, что и при оптимизации расхода Na_2S или NaHS [см. уравнение (4.10) и рис. 5.20, а].

Для разделения медно-молибденовых концентратов, основным медным минералом в которых является борнит (как, например, на фабрике «Лорнекс»), реагент «Анимол-Д» применяется в сочетании с цианидом натрия. Добавки цианида натрия используются также на фабрике «Пинто Велли» для усиления депрессии активированных сульфидных минералов железа и меди с применением сульфида аммония и реагента «Ноукс». В таких случаях система оптимизации концентрации сульфидных ионов в пульпе (см. рис. 5.20, а) должна быть дополнена контуром оптимизации концентрации цианидных ионов в пульпе. В качестве задания функциональному блоку системы могут быть заданы в зависимости от конкретных условий расчетное уравнение соотношения концентраций ионных компонентов в присутствии цианидных ионов в пульпе, обеспечивающего или полную депрессию сульфидов меди и железа [см. уравнения (3.52)—(3.58)], или деактивацию и предотвращение активации сульфидов железа солями меди [см. уравнения (3.69), (3.70)]. Возможная принципиальная схема системы автоматизации в этом случае изображена на рис. 5.20, б.

Если для депрессии сульфидов меди и железа при разделении медно-молибденовых концентратов применяется только цианид (как, например, на фабрике «Гаспе»), то система автоматизации будет включать только контур оптимизации расхода цианида (см. рис. 3.35, б или в). Заданием функциональному блоку 10 (см. рис. 3.35) в этом случае является уравнение (3.55) для халькозина при $\lg K = +0,85$.

Эффективная депрессия сульфидов меди ферро- и феррицианидами при разделении медно-молибденовых концентратов достигается, если медь в них представлена в основном халькозином или минералы меди в достаточной степени окислены, а значения рН пульпы не превышают 7,6—7,8 (см. рис. 5.6).

На фабрике «Моренси» депрессия сульфидов меди, представленных в основном халькозином, обеспечивается применением ферроцианида (375 г/т концентрата) при значении рН 7,5 без предварительной пропарки коллективного концентрата. Особенности цикла молибденовой флотации на фабрике являются обезвоживание до 55 % твердого и репульпация коллективного концентрата перед его разделением свежей водой для устранения избыточной концентрации пенообразователей и собирателей в пульпе, тщательная регулировка плотности и значения рН пульпы, обеспечивающих наиболее эффективное депрессирующее действие ферроцианида натрия, дробная подача ферроцианида с целью обеспечения постоянной депрессии флотации сульфидов меди и железа по всему фронту флотации при минимальном расходе реагента, проведение последней (девятой) перечистки молибденового концентрата в присутствии сильного депрессора — цианида натрия (245 г/т концентрата).

Разделению коллективного медно-молибденового концентрата с применением ферроцианида натрия (18 г/т) на фабрике «Эсперанца» предшествует его обработка острым паром. Возможность получения хороших результатов разделения с ферроцианидом калия (100—500 г/т концентрата) при подогреве пульпы острым паром до 85—90 °С по всему фронту флотации и введении бикарбоната натрия (200 г/т концентрата) для повышения извлечения молибдена установлена также и для Балхашских медно-молибденовых концентратов, основным медным минералом в которых является халькозин (Абрамов, 1983).

Если медь в коллективных концентратах представлена главным образом халькопиритом (как, например, на фабриках «Токепала» и «Сан-Мануэль»), то применение ферро- и феррицианидов для их разделения сопровождается одновременным применением и реагентов-окислителей (гипохлорита, перекиси водорода и др.), чтобы обеспечить необходимую для эффективного депрессирующего действия ферроцианида степень окисления сульфидов меди и железа (см. рис. 5.5).

Например, на фабрике «Токепала» сгущенный до 55—60 % твердого коллективный концентрат перемешивается с аполярным маслом (20—250 г/т) и смесью гипохлорита (450—900 г/т) с ферроцианидом (450—1200 г/т) натрия в течение 10—15 мин для окисления изопропилового ксантогената поверхности сульфидов меди и железа и частичного окисления ферроцианида в феррицианид. Флотацию молибденита проводят после понижения рН пульпы серной кислотой до 7,0—8,0 с добавками смеси (1 : 2) соснового масла с метилизобутилкарбинолом. Концентрат основной флотации перечищают с добавками в первые три перечистки ферроцианида натрия (по 20—120 г/т) и аполярного масла (20—50 г/т), в следующие три перечистки цианида натрия (по 180 г/т), цинкового купороса (по 90 г/т) и регуляторов пенообразования («Эксфоум-636», «Дауфрос-9»), в седьмую и восьмую перечистки — жидкого стекла (10—50 г/т).

На фабрике «Сан-Мануэль» освоен процесс разделения с заменой гипохлорита перекисью водорода. Коллективный концентрат после сгущения до 40 % твердого перемешивают сначала с цианидом (150 г/т концентрата) и цинковым купоросом (75 г/т концентрата), а затем с перекисью водорода (680 г/т концентрата) при значении рН 6, регулируемого загрузками серной кислоты. Основную молибденовую флотацию проводят с аполярным маслом (230 г/т концентрата) и метилизобутилкарбинолом (15 г/т концентрата). Во все операции флотации (рН 6,0—7,8) подают ферроцианид натрия (общий расход 1000 г/т концентрата). Во вторую перечистку дополнительно загружают гипохлорит натрия (около 1800 г/т концентрата) до рН 7 в последней камере перечистки. Кроме того, во вторую, четвертую, пятую и шестую перечистки для регулировки пенообразования подают (с общим расходом 200 г/т концентрата) пеногаситель «Эксфоум-636», содержащий около 50 % керосина и некоторое количество полигликолей. Наименьший расход перекиси водорода на фабрике наблюдается при оптимальном значении рН 6 и плотности пульпы около 40 % твердого.

Проведены исследования по депрессии первичных и вторичных сульфидов меди озоном и разработана технологическая схема разделения медно-молибденовых концентратов с применением озонирования на стадии основной молибденовой флотации в течение 2 мин, на стадии перечистой флотации в течение 3 мин,

на стадии контрольной флотации — 1 мин. В результате из коллективного медно-молибденового концентрата, содержащего 0,25 % Мо, был получен молибденовый концентрат с содержанием Мо 26 % и извлечением 98,9 % при общем расходе озона 0,72 кг/т коллективного концентрата. При осуществлении второй перечистой флотации с дополнительным озонным кондиционированием возможно получение молибденового концентрата с содержанием молибдена 52 % (Ye et al., 1990).

Оптимизация процесса разделения медно-молибденовых концентратов с применением ферро- или феррицианидов и реагентов-окислителей должна включать контроль и регулирование значений pH и окислительно-восстановительного потенциала пульпы.

В России разработан способ разделения медно-молибденовых концентратов с применением органического депрессора сульфидов меди и железа («реагента МФТК»), обеспечивающего повышение технико-экономических показателей при разделении концентратов, получаемых из руд месторождений Балхашского, Каунрадского, Эрдэнэт, Сорского, Каджаранского, Кальмакырского (Десятов и др., 1989). Депрессирующий эффект МФТК достигается не замещением предварительно сорбированного собирателя, а адсорбцией МФТК на свободных от собирателя центрах (Глембоцкий и др., 1988). При этом сорбция МФТК на молибдените на порядок ниже, чем на минералах меди и пирита (Десятов и др., 1989). Оптимальные значения pH при флотации находятся в пределах 8—10 (Кондратьева и др., 1993). Новая технология включает флотацию молибденита кerosином при депрессии сульфидов меди и пирита реагентом МФТК (100—150 г/т) с получением отвальных по молибдену хвостов, перечистку пенного продукта с сернистым натрием (камерный направляют в медный концентрат) и флотацию минералов меди сульфгидрильным собирателем из хвостов молибденовой флотации в известковой среде (Десятов и др., 1989).

Для депрессии сульфидов меди и железа при флотации молибденита предложены также полиокситиокарбонаты (Kimble et al., 1987).

Помимо рассмотренных, к настоящему времени разработан так называемый «сульфитный» метод разделения медно-молибденовых концентратов, по которому (после десорбции ксантогената с поверхности минералов коллективного концен-

трата путем пропарки или обработки сернистым натрием с последующей промывкой) флотируют молибденит при депрессии всех остальных сульфидов смесью сульфита натрия с медным купоросом, при расходе каждого из депрессоров около 3 кг/т коллективного концентрата (Абрамов, 1983; Vetejska, 1992).

Распространенная технология извлечения сульфидов меди и железа из хвостов молибденовой флотации включает их обесшламливание, аэрацию и флотацию сульфидов меди в известковой среде, флотацию сульфидов железа после их активации серной кислотой (Абрамов, 1983; Щирков и др., 1987; Chen and Li, 1990). Однако последовательная селективная флотация сульфидов молибдена, меди и железа экономически эффективна только для коллективных концентратов с относительно низким содержанием пирита. При отношении сера : медь в руде более 2 : 1 наиболее эффективной является схема с глубокой депрессией пирита и извлечением его в цикле получения медно-молибденового концентрата (Щирков и др., 1989).

Процесс разделения медно-молибденового концентрата, основанный на депрессии молибденита декстрином и активной флотации сульфидных медных минералов, применяется только на фабриках «Артур», «Магна» и «Силвер Белл».

На фабрике «Силвер Белл» коллективный концентрат после сгущения и репульпации до 20 % твердого обрабатывают декстрином (1,6 кг/т концентрата) для депрессии молибденита и в известковой среде при pH 11,5—12,0 подвергают флотации с получением высококачественного медного концентрата, представленного в основном халькозином. Хвосты флотации сгущают, флотируют и обжигают при температуре примерно 300 °С, чтобы разрушить пленку декстрина на молибдените. После репульпации из продукта обжига флотируют с аполярным маслом и спиртовым пенообразователем молибденит, добавляя для депрессии сульфидов меди и железа известь в основную флотацию и цианид (680 г/т) — в перечистки молибденового концентрата (Абрамов, 1983).

На фабриках «Магна» и «Артур» молибденит извлекают из концентратов основного, промпродуктового циклов и цикла дообогащения хвостов. В начале технологической схемы концентрат основного цикла, составляющий 90 % всех медных продуктов, перемешивается с декстрином (230 г/т концентрата) для депрессии молибденита и флотационных минералов поро-

ды, после чего осуществляется флотация медных минералов с этиловым ксантогенатом и метилизобутилкарбинолом. Концентраты промпродуктового цикла и дообогащения хвостов, полученные с использованием топливного масла, не обрабатывают декстрином, а объединяют с молибденсодержащими хвостами флотации концентрата основного цикла и после сгущения и фильтрации подвергают обжигу в течение 30 мин при температуре 246—284 °С. Целью обжига являются разрушение органических реагентов, адсорбированных на минералах, активация флотоактивных минералов породы и депрессия флотации сульфидов меди и железа. После обжига и репульпации с использованием метилизобутилкарбинола и добавок извести при pH 7 проводят флотацию минералов породы. В пенный продукт частично переходят сульфиды меди, и поэтому его присоединяют к медному концентрату. Флотацию молибденита из камерного продукта осуществляют с помощью топливного масла, при этом минералы породы депрессируются жидким стеклом, а сульфиды меди и железа — реагентом «Ноукс» и известью при pH 10—11. Получаемый молибденовый концентрат содержит более 90 % молибденита. Камерный продукт присоединяют к медному концентрату (Абрамов, 1983).

При малом содержании молибдена в коллективном концентрате (0,03—0,05 %) на некоторых фабриках часто ограничиваются получением некондиционного концентрата для переработки его на молибдат кальция. Однако в подобных случаях бывает целесообразно из полученного некондиционного концентрата выделить флотацией часть молибдена в виде кондиционного концентрата, а остальную часть отправить на гидрометаллургический передел.

Вследствие высоких требований, предъявляемых к качеству молибденового концентрата, на ряде фабрик молибденовый концентрат подвергают дополнительной доводке — выщелачиванию цианидом натрия (фабрики «Чуквикамата» и «Эль Сальвадор», «Колон», «Артур» и «Магна») или горячим раствором хлоридов кальция и железа (фабрики «Сиеррита», «Бренда»). Так, на фабрике «Эль Сальвадор» выщелачивание меди цианидом натрия проводится в течение нескольких часов в четырех чанах при непрерывном перемешивании и температуре 85 °С, создаваемой подогретым паром. Содержание меди при этом в молибденовом концентрате понижается до 0,2 %. На

фабрике «Бренда» выщелачивание горячими растворами хлоридов кальция и железа позволило снизить содержание меди в молибденовом концентрате с 0,3 до 0,1 %, железа — с 0,5 до 0,05 %, кремнезема — до 1 % и менее.

Получение богатых молибденовых концентратов на фабрике «Твин Бьютс» достигается их перефлотацией при депрессии молибденита лигносульфонатом (побочным продуктом бумажной промышленности) в известковой среде при pH 11,9 и удаление в пенный продукт оталькованных и глинистых минералов, загрязняющих концентрат.

При сравнительно высоком содержании талька (свыше 1 %) в концентрате возможна как предварительная флотация талька легкими спиртовыми пенообразователями (типа метилизобутилкарбинола) при депрессии молибденита лигносульфонатами, так и депрессия талька сульфатом алюминия, реагентом «Ягуар» или длинноцепочечными анионными полимерами («Депрамин») при флотации молибденита. В частности, при использовании сульфата алюминия в качестве подавителя флотации талька в пульпу подают также жидкое стекло и флотацию молибденита проводят при pH 9.

5.6. СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОКИСЛЕННЫХ И СМЕШАННЫХ РУД

Трудности переработки окисленных и смешанных молибденовых руд объясняются:

- низким содержанием молибдена;
- легкой шламуемостью окисленных молибденовых минералов при измельчении вследствие их рыхлой, аморфной структуры;
- близостью флотационных свойств минералов окисленного молибдена и породы: повеллита — с кальциевыми минералами (апатитом, кальцитом, флюоритом), а ферри-молибдита — с оксидами и гидроксидами железа, всегда присутствующими в рудах;

- неоднородностью состава молибденовых минералов в зоне окисления, имеющих различные физико-химические свойства, что осложняет выбор оптимального технологического режима.

В настоящее время в промышленных условиях окисленный молибден извлекают из окисленных и сульфидно-окисленных руд, представленных только повеллитом. Технология обогащения ферримолибденовых руд до сих пор еще не разработана, хотя в связи со значительными их запасами ведутся разработки как флотационных, так и гидрометаллургических и комбинированных схем извлечения молибдена из таких руд.

Флотация повеллита из *молибденито-повеллитовых руд* впервые была осуществлена на Балхашской молибденовой фабрике из хвостов сульфидной флотации, содержащих 0,01—0,02 % молибдена, из которых около 60 % приходится на долю повеллита, а остальная часть — на повеллитизированный молибденит.

Разработанный для цикла «окисленной» флотации режим предусматривает применение в качестве собирателя водорастворимого олеата натрия (120 г/т) в сочетании с алкилсульфатом натрия (10 г/т) и керосином (около 200 г/т) и добавками соды (300 г/т). Получаемый окисленный молибденовый полупродукт в виде пенного продукта IV перемешки подвергают пропарке с сернистым натрием при концентрации его в пульпе 2,8—3,2 °С и температуре 80—90 °С в течение 1 ч, а затем направляют на перемешку в цикл доводки сульфидного молибденового концентрата. В результате получают готовый сульфидно-окисленный концентрат с содержанием 47—49 % молибдена.

Разрабатываемые флотационные схемы обогащения *ферримолибдитовых руд* предусматривают как непосредственную флотацию ферримолибдита жирными кислотами в щелочной среде, так и предварительное выщелачивание его кислотой или щелочью с последующей флотацией осажденных молибдатов щелочно-земельных металлов.

Тесная связь ферримолибдита с лимонитом и железными охрами, тонкая вкрапленность и хрупкость минерала — причины низких показателей при флотационном обогащении ферримолибдитовых руд. Получить кондиционные концентраты флотационным способом не удастся. При флотации ферримо-

либдитовых руд в щелочной среде в пенный продукт извлекают оксиды железа с осажденным на них молибденом, а не сам ферримолибдит. При этом до 10 % молибдена переходит в раствор в основном за счет растворения ферримолибдита, не покрытого пленкой оксидов железа и других компонентов. Лабораторными исследованиями показана принципиальная возможность осаждения растворенного молибдена солями щелочно-земельных металлов и последующей флотации полученных молибдатов при реагентном режиме, применяемом при повеллитовой флотации.

Отсутствие в настоящее время экономически эффективной флотационной технологии обогащения ферримолибдитовых руд предопределило разработку *гидрометаллургических способов* извлечения окисленного молибдена.

В России извлекают молибден из отвальных окисленных руд Сорского месторождения методом кучного выщелачивания растворами серной кислоты с последующей сорбцией растворенного молибдена ионообменными смолами. При использовании раствора серной кислоты с начальной концентрацией 43,7 % через 7 суток выщелачивания извлечение молибдена составило 91,7 %. Разработана также и в полупромышленном масштабе проверена бесфильтрационно-сорбционная технология переработки ферримолибдитовых руд, которая обеспечивает непосредственное извлечение молибдена из пульп высокой плотности после выщелачивания в реакторах в течение 4 ч при температуре 85 °С и остаточном содержании серной кислоты 20—25 г/л.

На молибденовой фабрике «Клаймакс» установка для извлечения окисленного молибдена была введена в действие в 1966 г. Питанием установки служат хвосты флотации сульфидно-окисленных руд верхних горизонтов месторождения, имеющие крупность около 30 % класса $-0,04$ мм и содержащие 0,12—0,14 % молибдена. Поскольку окисленный молибден в них находится в основном в тонких классах, исходный материал подвергают двукратной протирке (в машинах «Вемко») и трехстадиальному обесшламливанию (рис. 5.30).

Выделенные шламы (95 % класса $-0,04$ мм) после сгущения до 50 % твердого подвергают чановому выщелачиванию в течение 12 ч серной кислотой и сернистым газом (10—12 г/л) при

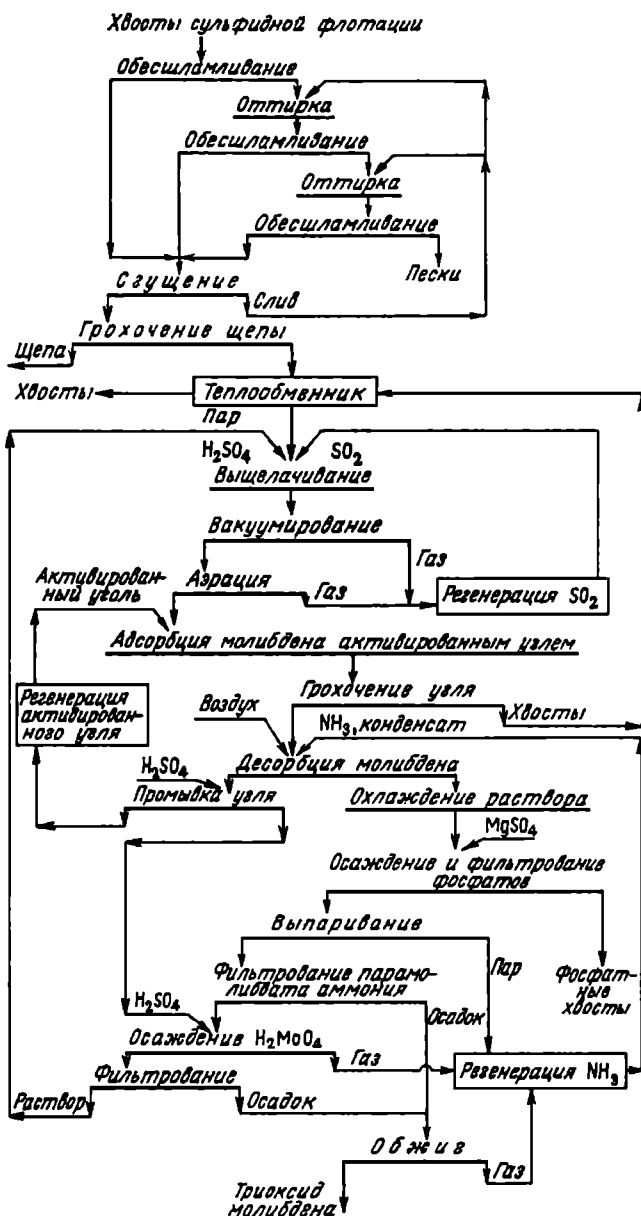


Рис. 5.30. Технологическая схема извлечения окисленного молибдена из хвостов сульфидной флотации на фабрике «Клаймакс»

pH 1,2 и температуре 60 °С. Непрореагировавший сернистый газ удаляют из пульпы вакуумированием, а остатки его окисляют и выдувают в процессе аэрации. Извлечение молибдена в раствор в этих условиях достигает 95 %. Последующая обработка пульпы активированным углем (40 кг/м³ пульпы) обеспечивает адсорбцию на его поверхности до 96 % перешедшего в раствор молибдена. Уголь отделяют от пульпы на вибрационном грохоте и направляют в реакционные колонки для растворения адсорбированного на его поверхности молибдена воздушно-аммиачной смесью (при расходе аммиака 0,9 кг/кг молибдена) и конденсатом, а затем после промывки кислотой для удаления остатков аммония и регенерации возвращают снова в процесс.

Для поддержания активности угля часть его от каждого цикла восстанавливают в многоподовых печах при температуре 800 °С в течение 30 мин. Получаемый в реакционных колонках раствор, содержащий около 70 г/л молибдена (в виде молибдата аммония), после осаждения фосфатов сульфатом магния (в виде фосфорно-кислых солей) и фильтрования осадка поступает в испарители-кристаллизаторы. Образующиеся в процессе выпаривания парамолибдат аммония и в результате осаждения в кислой среде — молибденовую кислоту прокаливают в обжиговой печи при температуре 570 °С с получением товарного триоксида молибдена.

По данной технологии экономически рентабельна переработка руд и материалов, содержащих более 0,135 % молибдена.

На фабрике «Чуквикамата» перерабатывают окисленную медно-молибденовую руду с содержанием 0,05 % молибдена, представленного брошантитом. Извлечение окисленного молибдена и меди осуществляют кучным выщелачиванием слабым раствором серной кислоты. Из получаемых растворов молибден осаждают в виде молибдата кальция и отделяют фильтрованием или центрифугированием, после чего медьсодержащий раствор поступает на электролиз. Отработанный электролит возвращают вновь на выщелачивание.

5.7. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ

Из медно-молибденовых руд с преобладанием халькопирита и содержанием меди в руде 0,2—0,68 % получают медные концентраты, содержащие 21—29 % меди при извлечении ее 75—90 %, а из руд с преобладанием халькозина и содержанием меди 0,43—1,6 % — медные концентраты, содержащие 29—50 % меди при извлечении 83—92 %.

Из сравнительно богатых медно-молибденовых руд с содержанием молибдена 0,01—0,09 % получают молибденовые концентраты с содержанием молибдена 40—57 % при извлечении 27—78,5 %. Извлечение молибдена из молибденовых руд в концентрат, содержащий 90 % MoS_2 , на зарубежных фабриках находится в пределах 85—90 %.

Примером комплексного использования сложной молибденовой руды с получением пяти концентратов — молибденового, пиритного, монацитового, вольфрамитового и оловянного, является фабрика «Клаймакс». По технологической схеме (рис. 5.31) из хвостов молибденовой флотации после их сгущения и обесшламливания на винтовых сепараторах выделяют тяжелую фракцию, обогащенную пиритом, вольфрамитом и касситеритом. Пиритный концентрат получают в результате ее флотации в кислой среде (pH 4—5) с применением бутилового ксантогената. Из камерного продукта пиритной флотации на концентрационных столах выделяют оловянно-монацитово-вольфрамовый концентрат. Полученный концентрат подвергается флотации с катионным собирателем в сильноокислой среде (pH 1), создаваемой серной кислотой, с извлечением в пенный продукт монацита. Камерный продукт подвергают магнитной сепарации, выделяя в магнитную фракцию вольфрамовый концентрат, а немагнитную фракцию перетищают на концентрационных столах с получением оловянного концентрата.

Возможность использования безотходной технологии при обогащении медно-молибденовых руд показана в ряде работ (Абрамов, 1983). Например, Кокорин и Ивина (1978) показали, что из руд Сорского месторождения помимо медного и молибденового концентратов можно получить: пиритный концентрат с содержанием 42 % серы и выходом 1,35 %; магнетитовый кон-

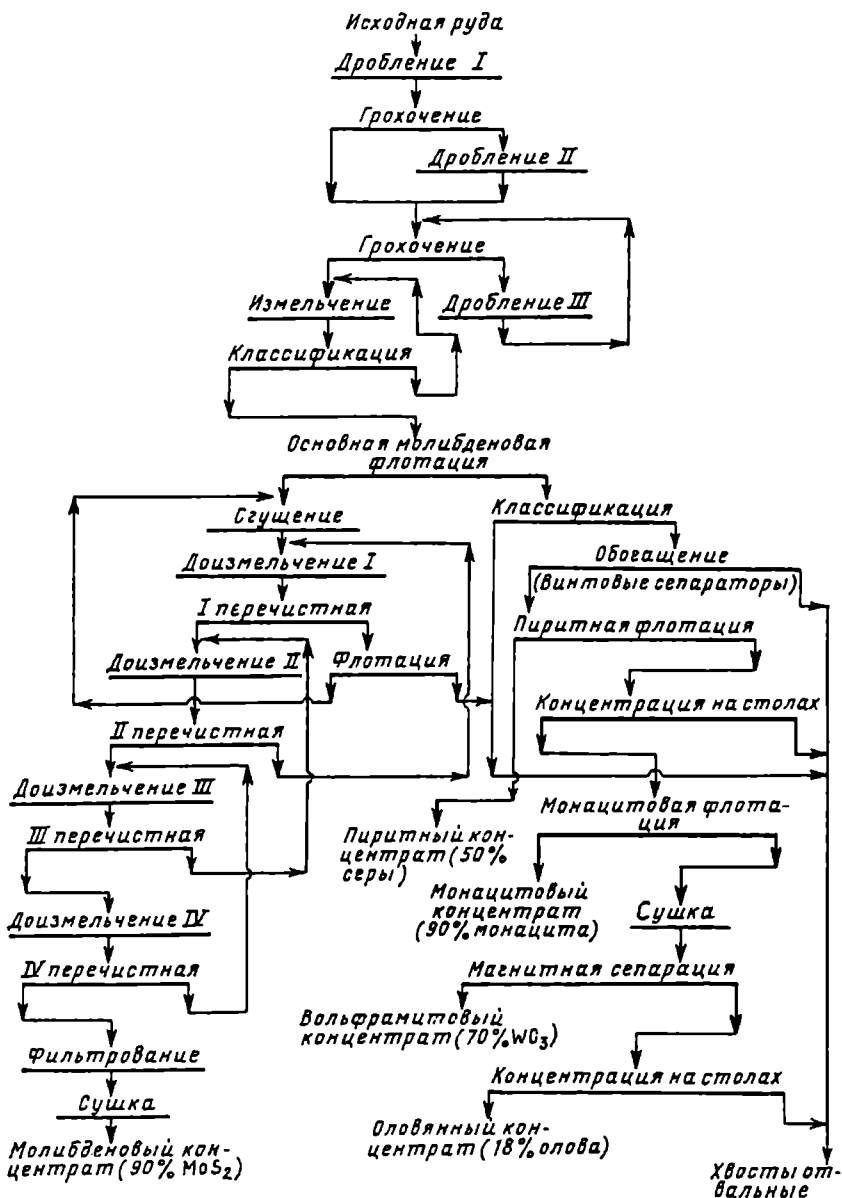


Рис. 5.31. Принципиальная технологическая схема обогащения руд на фабрике «Клаймакс»

центрат с содержанием железа 63 % и выходом 0,4 %; полевошпатовый концентрат марки Ш-2М с калиевым модулем 3,6—4,0 для электроизоляционной, абразивной, электродной промышленности с выходом 13—16 %; полевошпатовый концентрат марки ПСХ-3 для стекольной промышленности с выходом 20 %; кварцевый продукт для строительной промышленности с выходом 12—13 %. Флотационные хвосты Каджаранской и других фабрик могут быть переработаны на строительные материалы и глинозем, использованы в керамическом производстве.

Одна из принципиально возможных схем безотходной переработки медно-молибденовых руд приведена на рис. 5.32.

По такой схеме из руды, содержащей 0,083 % молибдена, 0,06 % меди, 0,015 % висмута, 0,079 % триоксида вольфрама, около 1,5 % пирита, 0,1 % магнетита, 36 % кварца, 32,5 % полевого шпата, 17,5 % биотита, 9,5 % мусковит-серицита и 0,6 % флюорита были получены: молибденовый концентрат первого сорта при извлечении 84—85 % сульфидного молибдена; медный концентрат, содержащий 12 % меди, при извлечении ее 50 %; висмутовый продукт, содержащий 70 % висмута при извлечении 57 %; вольфрамитовый продукт, содержащий 19,7 % триоксида вольфрама при извлечении 46 %; пиритный концентрат, содержащий 40—41 % серы с выходом 1 %; магнетитовый концентрат, содержащий 64,7 % железа с выходом 0,06 %; слюдяной концентрат с выходом около 10 %; флюоритовый продукт; полевошпатовый концентрат для стекольной промышленности и кварцевый продукт для строительной техники (Кокорин и Ивина, 1978).

Пиритные концентраты при флотации медно-молибденовых руд на фабриках обычно получают из хвостов перечистки коллективного медно-молибденового концентрата. Если полученные пиритные концентраты содержат заметные количества свободных минералов кобальта (линнеита, кобальтина, смальтина и др.), то их можно сфлотировать, депрессируя сульфиды железа сернистым натрием при перефлотации пиритных концентратов. Контроль и регулирование процесса могут осуществляться при этом по принципиальной схеме, изображенной на рис. 5.20, а.

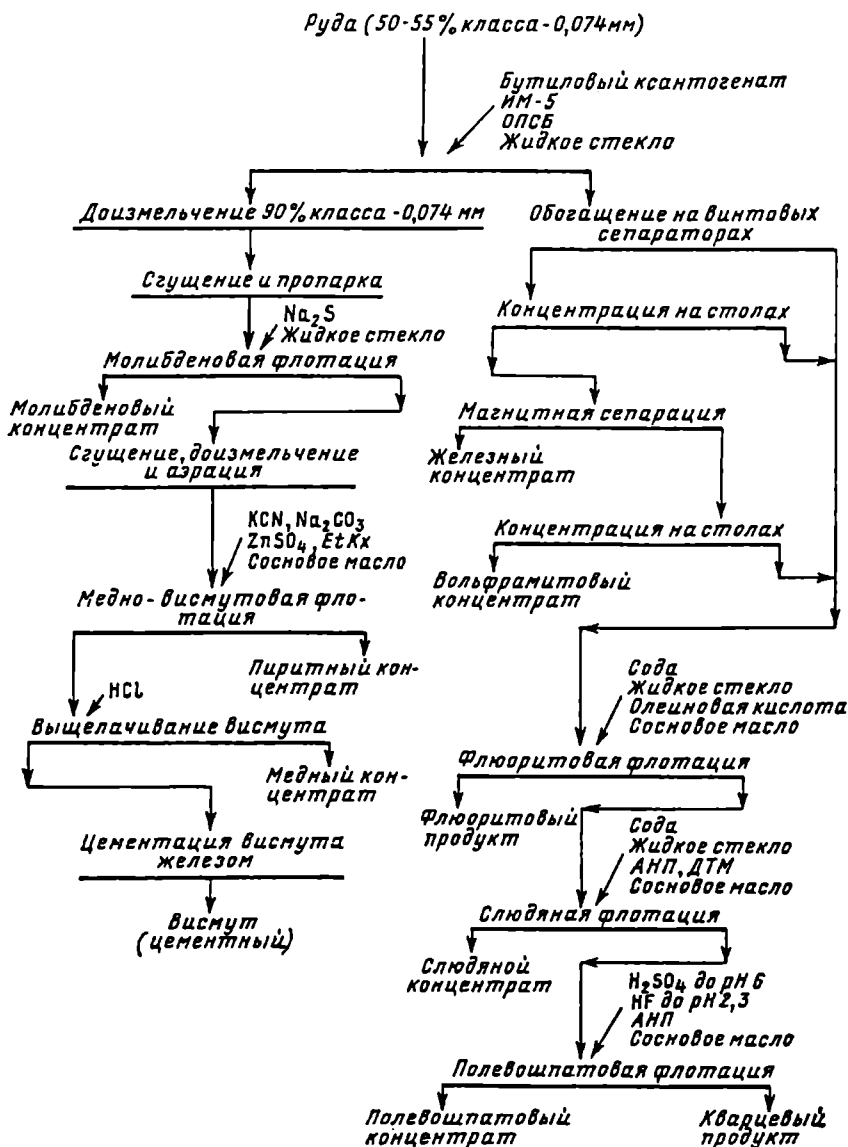


Рис. 5.32. Принципиальная технологическая схема безотходной переработки медно-молибденовых руд

В молибденосодержащих рудах в качестве сопутствующих компонентов часто присутствуют висмут и рений. Если рений обычно находится в виде изоморфной примеси в молибдените, то висмут представлен его сульфидными формами (например, висмутином Bi_2S_3) и самородным висмутом, легко флотируемые сульфгидрильными и аполярными собирателями и переходящими в коллективный медно-молибденовый концентрат. Поскольку сернистый натрий или сульфитные соединения (сульфит натрия или кальция) в сочетании с медным купоросом, применяемые при разделении медно-молибденовых концентратов, депрессируют флотацию висмутсодержащих минералов, то они переходят в камерный продукт селекции, представленный обычно сульфидами меди и железа. Получение отдельного висмутового продукта из него возможно и осуществляется по технологическим режимам селективной флотации, рассмотренным ниже (см. главу 12) с катионными собирателями (Абрамов и Курсакова, 1973).

Для улавливания и выделения «свободного» золота в различных точках технологической схемы используются гравитационные методы. Применение их позволяет снизить потери золота, обусловленные, с одной стороны, переизмельчением его в замкнутых циклах тонкого измельчения руды и доизмельчения продуктов обогащения, а с другой стороны, неблагоприятными для золота условиями флотации при высокой концентрации извести (до 800 мг/л) и сернистого натрия в пульпе при доводке коллективных медно-молибденовых концентратов и их разделении.

Гравитационная схема выделения золота с использованием сочетания короткоконусного гидроциклона и центробежного сепаратора обеспечивает более высокую степень концентрации и извлечения «свободного» золота из тонкоизмельченных продуктов, чем схемы с применением щелевых концентратов и отсадочных машин. Из тонкоизмельченных материалов медно-молибденовых фабрик получают богатые золотосодержащие концентраты с содержанием общего золота до 1000—1500 г/т. Опыт работы фабрик «Артур» и «Магна» показывает, что гравитационное извлечение золота может быть осуществлено также на шлюзовых поверхностях в линии самотечного транспорта хвостов в хвостохранилище.

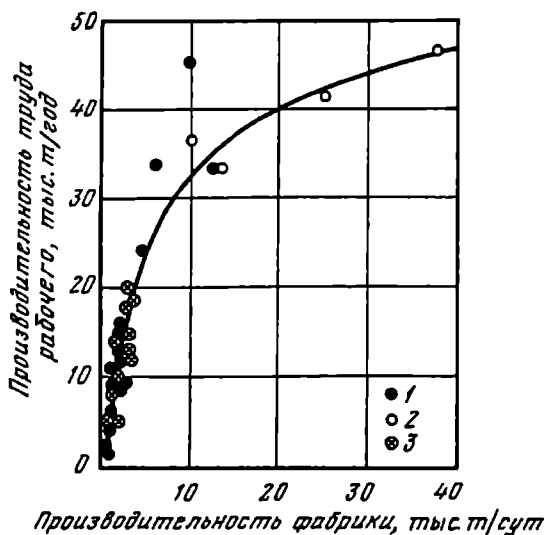


Рис. 5.33. Зависимость между производительностью труда рабочего q и производительностью фабрики Q на медных (1), медно-молибденовых (2) и медно-цинковых (3) фабриках

Медные и медно-молибденовые обогатительные фабрики характеризуются наиболее высокой производительностью труда рабочего в год. Зависимость ее от производительности фабрики приведена на рис. 5.33. Себестоимость обогащения 1 т руды на фабриках составляет 0,9—1,1 долл.

МЕДНО- ЦИНКОВЫЕ РУДЫ

6.1

Минеральный состав.
Технологические особенности руд

6.2

Действие применяемых реагентов

6.3

Схемы обогащения

6.4

Режимы флотации

6.5

Повышение качества цинковых
и пиритных концентратов

6.6

Переработка и обогащение
труднообогатимых руд
и коллективных концентратов

6.7

Комплексность
использования сырья

ГЛАВА 6

6.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

Медно-цинковые руды зон первичного и вторичного обогащения представляют собой сложный комплекс сульфидов меди, цинка, железа и минералов вмещающих пород. Сульфиды меди в них представлены обычно халькопиритом, халькозином, ковеллином, борнитом, теннантитом и тетраэдритом; сульфиды железа — пиритом, марказитом и пирротинном; сульфиды цинка — различными разновидностями сфалерита (цинковой обманки), например клейофаном (без примесей), марматитом (с примесью железа), вюртцитом (с примесью марганца), пришибрамитом (богатым кадмием). Минералами породы в рудах могут быть кварц, кальцит, хлорит, серицит, тальк, гранат, флюорит, апатит и многие другие.

В рудах присутствует обычно несколько генераций сульфидов, обладающих различными физико-химическими и флотационными свойствами. Генерации имеют неодинаковую плотность, микротвердость, содержат различные микропримеси. Некоторые генерации легко переизмельчаются. Наиболее существенно различаются пириты и халькопириты различных генераций по содержанию кобальта, никеля, мышьяка, марганца, а сфалерита — по содержанию железа, кадмия, марганца, меди. Отмечается наличие различных генераций сульфидов с характерными изоморфными микропримесями и различной твердостью в одном и том же месторождении (Бочаров и Рыскин, 1993).

Медно-цинковые руды могут содержать в различных (обычно небольших) количествах примеси галенита, арсенопирита, стибнита, касситерита и некоторых других минералов цветных металлов. В них довольно часто содержатся благородные металлы (золото, серебро) и редкие элементы (кадмий, германий, индий и др.). Многочисленными исследованиями установлена изоморфная взаимосвязь значительной части благородных металлов, редких и рассеянных элементов с пиритом.

В зависимости от содержания пирита и других сульфидов железа различают сплошные и вкрапленные медно-цинковые руды.

Медно-цинковые руды разных месторождений и даже различных участков одного и того же месторождения могут существенно различаться по вещественному составу и технологическим свойствам вследствие различия в генезисе и степени последующего их метаморфизма.

Наиболее распространены первичные медно-цинковые руды, главным минералом меди в которых является халькопирит. При этом для скандинавских стран характерно наличие колчеданных руд сплошной текстуры. Содержание серы в них больше, чем в канадских и японских рудах (Томова и Бочаров, 1989). В России, наоборот, большинство медно-цинковых руд затронуто процессами метаморфизма и вторичного обогащения, в результате которых медь в них представлена значительными количествами вторичных сульфидов меди (Бочаров и Рыскин, 1993).

В зависимости от стадии метаморфизма различают три технологических типа медно-цинковых руд (Поспелов и Бочаров, 1981):

I — характеризуется скрытокристаллическим строением (например, руды Блявинского, Комсомольского, Николаевского и других месторождений). Селективная флотация руд этого типа весьма затруднена или практически невозможна. Для их переработки рекомендуется получать коллективные медно-цинковые концентраты с последующей переработкой их одним из известных способов пиро- или гидрометаллургии (автоклавной гидроселекцией, методом КИВЦЭТ, плавкой в жидкой ванне и т. д.);

II — характеризуется наличием явно кристаллического строения и высокой окисляемостью (например, руды Гайского, Сибайского, Учалинского и других месторождений). Для переработки руд этой группы месторождений применяют развитые схемы прямой селективной или коллективно-селективной флотации;

III — характеризуется плотным строением и типичной сильно развитой трещиноватостью в результате динамометаморфизма (например, руды Дегтярского, Кировоградского и Карабашских месторождений). При обогащении руд этой группы применяется развитая технология коллективно-селек-

тивной флотации с использованием трех возможных вариантов проведения коллективного цикла флотации: в слабокислой, слабощелочной и сильнощелочной средах.

Ценными компонентами, представляющими промышленный интерес в медно-цинковых рудах, являются медь, цинк, сера, железо, благородные и редкие металлы, рассеянные элементы и иногда несulfидные минералы-спутники.

Основные задачи при обогащении медно-цинковых руд связаны с получением высококачественных медных, цинковых и пиритных концентратов с высоким извлечением в них соответственно меди, цинка и пиритной серы. При этом цинковые концентраты должны содержать 40—56 % цинка, не более 5—18 % железа и 1,0—3,5 % меди. Благородные, редкие металлы и рассеянные элементы распределяются в концентратах (медном, цинковом и пиритном) пропорционально их выходам в соответствии с характером минерализации, взаимосвязью и формами нахождения элементов в отдельных типах руд. Минералы-спутники выделяются в отдельные концентраты.

Медно-цинковые руды относятся к наиболее сложным типам руд. При этом сплошные (массивные) руды, содержащие более 70 % сульфидов, являются более труднообогатимыми по сравнению с вкрапленными рудами, содержание сульфидов в которых менее 50 % (Бочаров и Рыскин, 1993).

Трудности обогащения медно-цинковых руд обусловлены:

- сложным и довольно тесным взаимопроращением части сульфидов, для раскрытия которых требуется очень тонкое измельчение. Например, для вкрапленных сульфидных руд Урала необходимая крупность измельчения составляет 90—96 % класса $-0,074$ мм, а для сплошных колчеданных руд — 90—94 % класса $-0,043$ мм. Многообразие медьсодержащих минералов, обладающих различной измельчаемостью, также предопределяет некоторые трудности в выборе схемы измельчения и классификации. При существующей технике измельчения половина потерь меди и цинка в хвостах и разноименных концентратах приходится на сrostки, тогда как другая половина потерь сульфидов этих металлов обусловлена их переизмельчением (рис. 6.1). Недостаточная степень раскрытия сrostков сульфидных минералов при переизмельчении части их на некоторых фабриках обусловлена также многосортностью и перемен-

ным составом смеси перерабатываемых руд, отличающихся своими физическими свойствами и измельчаемостью. Необходимость сокращения потерь требует дальнейшего совершенствования измельчительных и классифицирующих аппаратов и режимов их работы, развития стадийности схем измельчения и флотации (учитывая полидисперсную вкрапленность минералов меди, цинка, пирита и наличие различных их генераций), совершенствования и оптимизации селективной флотации тонкоизмельченных материалов;

- близостью флотационных свойств сульфидов меди и активированных ионами меди сульфидов цинка. В обоих случаях на поверхности образуются медьсодержащие соединения собирателя. Избирательное разрушение и предотвращение образования таких соединений на сульфидах цинка в условиях селективной флотации требует тщательной регулировки соотношения концентраций реагентов в пульпе;
- неодинаковой флотируемостью различных сульфидов меди и цинка (рис. 6.2). Вторичные сульфиды меди (ковелин, борнит, халькозин), не затронутые процессами окис-

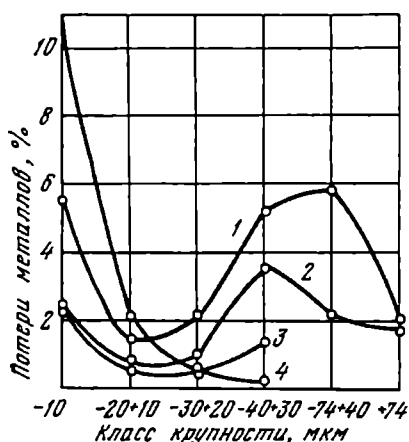


Рис. 6.1. Потери меди (1) и цинка (2) в хвостах, меди в цинковом (3) и цинка в медном (4) концентратах по классам крупности (по данным В.А. Бочарова, М.Я. Рыскина, В.Н. Филимонова и др.)

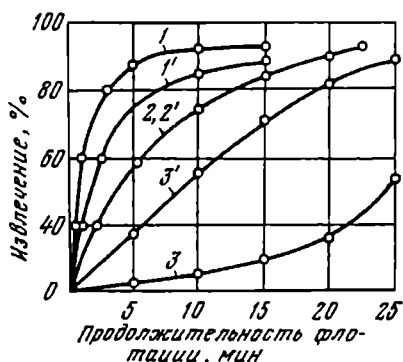


Рис. 6.2. Естественная флотируемость минералов цинка (1—3) и меди (1'—3') из медно-цинковых руд различных месторождений (по данным В.А. Бочарова, М. Я. Рыскина, В.Н. Филимонова и др.)

ления, обладают обычно более высокой флотационной способностью, чем халькопирит, который, в свою очередь, флотируется лучше, чем теннантит или тетраэдрит. Причиной неодинаковой флотуемости разных сульфидов меди являются различия в природе их поверхности, способности к окислению и в значениях необходимой концентрации собирателя при флотации. Одной из причин неодинаковой флотуемости разновидностей сфалерита является различное содержание в них изоморфной примеси железа (от 0 до 20 %), кадмия (до 2,5 %), индия, галлия. Например, возрастание содержания изоморфного железа в сфалерите увеличивает его чувствительность к депрессирующему действию извести. Так как сфалерит активируется не только при загрузке медного купороса, но и под действием катионов тяжелых металлов, находящихся в равновесии с продуктами окисления или растворения других сульфидов, то различная степень «природной» активации сульфидов цинка в различных участках одного и того же месторождения также может послужить причиной неодинаковой флотуемости сфалерита. Особенно сильная активация его наблюдается в присутствии вторичных сульфидов и окисленных минералов меди, что является основной причиной особых трудностей флотационного разделения сульфидов меди и цинка при переработке руд зоны вторичного обогащения (Абрамов, 1983). Легкая окисляемость вторичных сульфидов меди при этом и наличие растворимых минералов меди в некоторых типах руд приводят к активации не только сульфидов цинка, но и сульфидов железа, что еще более осложняет селективную флотацию сульфидных минералов;

- непостоянством вещественного состава руд по содержанию основных металлов, сульфидов и вторичных минералов меди, создающим при отсутствии усреднительных и шихтовальных складов и систем автоматизации значительные трудности при регулировании технологического процесса и управлении им на обогатительных фабриках (Бочаров и Рыскин, 1993).

Отмеченные особенности вещественного состава являются причиной недостаточно высоких показателей обогащения некоторых медно-цинковых руд и преодолеваются посредством разработки развитых технологических схем с использованием

эффективных реагентных режимов селективной флотации, учитывающих особенности флотационных свойств разделяемых минералов (Абрамов, 1983).

6.2. ДЕЙСТВИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ РЕАГЕНТОВ

В качестве реагентов при селективной флотации медно-цинковых руд в зависимости от конкретных особенностей их вещественного состава используются различные сульфгидрильные собиратели и сочетания цианида, сернистого натрия, сульфоксидных соединений, ферроцианида, цинкового или железного купороса, соды или извести, серной кислоты и некоторых других неорганических и органических соединений. Важнейшей задачей при этом является регулирование флотационных свойств сфалерита, что в промышленных условиях достигается посредством регулирования процесса активации его солями тяжелых металлов или дезактивации под действием реагентов модификаторов (Абрамов, 1983; Боcharов и Рыскин, 1993).

Без предварительной активации солями тяжелых металлов сфалерит флотируется с ксантогенатами плохо (Gaudin, 1957; Митрофанов, 1967; Абрамов, 1978). Область максимальной флотируемости неактивированного клейофана для всех концентраций ксантогената находится в нейтральной и слабощелочной средах (рН 7—8), а неактивированного марматита — в слабокислой среде (рН 5,5—6,5). Максимальное извлечение их, равное 86—96 %, достигается только при концентрации ксантогената (500—1000 мг/л), которая в десятки и сотни раз превышает наблюдаемую на обогатительных фабриках (рис. 6.3). Основное гидрофобизирующее действие собирателя при флотации неактивированного сфалерита в этих условиях (рН < 9) обусловлено образованием гидроксоксантогената на его поверхности (Palsson and Forssberg, 1989). При наличии в решетке сфалерита изоморфной примеси железа возможно также образование гидроксоксантогенатов трехвалентного железа (Palsson and Forssberg, 1989).

Используя методы ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и беспенной флотации было установлено (Abramov et al., 1991), что плохая флотируемость неактивированного сфалерита, несмотря на значительную сорбцию ксанто-

гената на его поверхности (Абрамов, 1978; Богданов и др., 1990), является следствием отсутствия диксантогенита (Kx_2) — продукта окисления ксантогената (Kx) — в сорбционном слое собирателя (Абрамов, 1978, Абрамов и др., 1977 а). Предварительная активация солями меди, приводящая не только к хемосорбции ксантогената, но и к образованию диксантогенита, обеспечивает эффективную флотацию сфалерита при общей плотности адсорбции собирателя, составляющей доли условного монослоя (Абрамов, 1978; Богданов и др., 1990). Различие в скорости флотации активированных сфалеритов определяется в основном различием в количестве диксантогенита на их поверхности (Подвиженский и Бондаренко, 1987). В связи с этим становится понятной способность высших ксантогенатов, легкоокисляющихся на поверхности до диксантогенита, флотировать сульфиды цинка без предварительной их активации (Gaudin, 1957), а также повышение флотируемости сульфидов цинка при добавках небольших количеств углеводородов или аполярных масел (Митрофанов, 1967).

На основании современных концепций электронной теории катализа на полупроводниках (Волькенштейн, 1973) и физики полупроводниковых соединений (Волькенштейн, 1973;

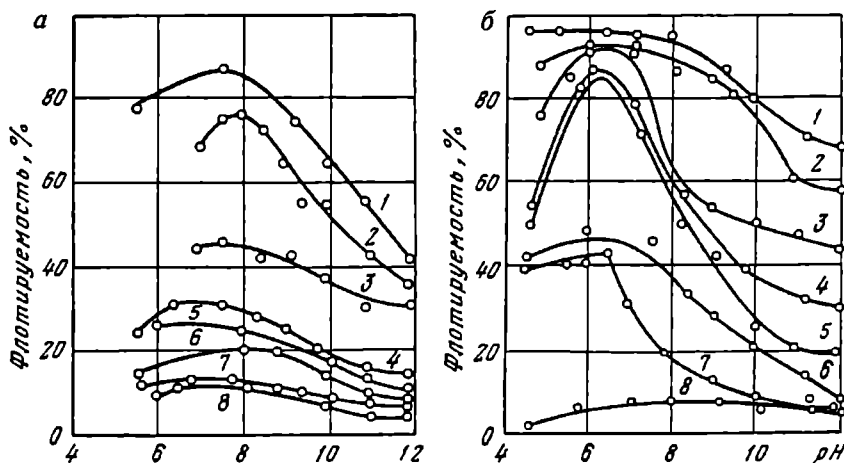


Рис. 6.3. Влияние pH на флотацию неактивированных клейофана (а) и марматита (б) при различных концентрациях изопропилового ксантогената (моль/л):

1 — $7 \cdot 10^{-3}$; 2 — $3,5 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2,1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $7,0 \cdot 10^{-4}$; 5 — $3,5 \cdot 10^{-4}$; 6 — $7,0 \cdot 10^{-5}$; 7 — $7,0 \cdot 10^{-6}$; 8 — без собирателя

«Физика и химия соединений A^{IV} », 1970) ксантогенат, адсорбированный на поверхности сульфида цинка, можно рассматривать как окислительно-восстановительную пару Kx^-/Kx_2 , в которой Kx^- — является восстановленной, а Kx_2 — окисленной формой. Данная пара имеет энергетический уровень E_{Kx^-/Kx_2} (рис. 6.4), определяющий возможность обмена электронами между парой Kx^-/Kx_2 и твердым телом. Заполненный уровень отвечает — Kx^- , свободный — Kx_2 . Переход из состояния Kx^- в состояние Kx_2 сопровождается переносом электронов с энергией E_{Kx^-/Kx_2} в направлении кристаллической решетки сульфида цинка.

Сульфид цинка («Физика и химия соединений A^{IV} », 1970) в отличие от большинства других сульфидов является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны ($E_d = 3,7$ эВ), низкой проводимостью и расположением уровня Ферми в верхней части запрещенной зоны (см. рис. 6.4), что предопределяет при взаимодействии с реагентами инертность протекающих электронных процессов и слабые электрокаталитические свойства поверхности (Buckley et al., 1989; Finkelstein and Allison, 1976). Поэтому в отсутствие активатора не обеспечивается необходимое окисление части сорбированного ксантогената до диксантогенида, образование сорбционного слоя собирателя оптимального состава и эффективная флотация неактивированного сфалерита. Для этого необходимо понизить уровень Ферми ниже уровня энергии E_{Kx^-/Kx_2} .

Положение уровня Ферми E_F определяется зависимостью

$$E_F = (1/2)E_g - (1/2)kT \ln(n_p/n_e),$$

где E_g — ширина запрещенной зоны; n_p — концентрация свободных дырок; n_e — концентрация свободных электронов.

Из нее следует, что регулирование положения уровня Ферми E_F возможно за счет изменения ширины запрещенной зоны E_g и соотношения концентраций свободных носителей заряда — электронов и дырок n_p/n_e , определяемого непосредственно числом и соотношением донорных и акцепторных дефектов, в том числе примесей изоморфного замещения.

Зонная структура сульфида цинка с примесными уровнями (Бьюб, 1962) приведена на рис. 6.5.

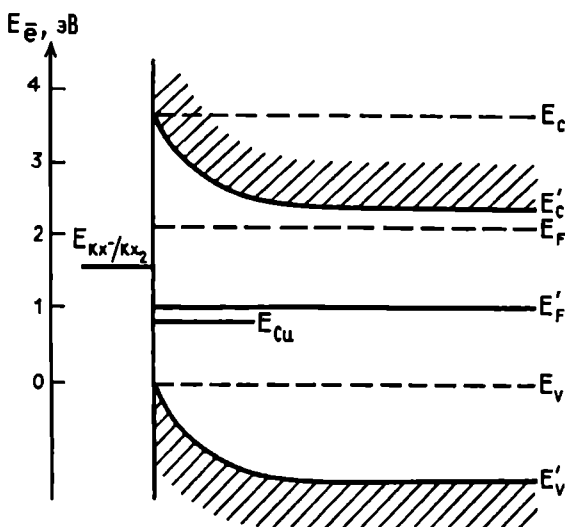


Рис. 6.4. Зонная схема поверхностной области сульфида цинка в присутствии ксантогената до (пунктирные линии) и после (сплошные линии) активации медью:

E_c и E'_c — дно зоны проводимости; E_F и E'_F — уровень Ферми; E_v и E'_v — потолок валентной зоны

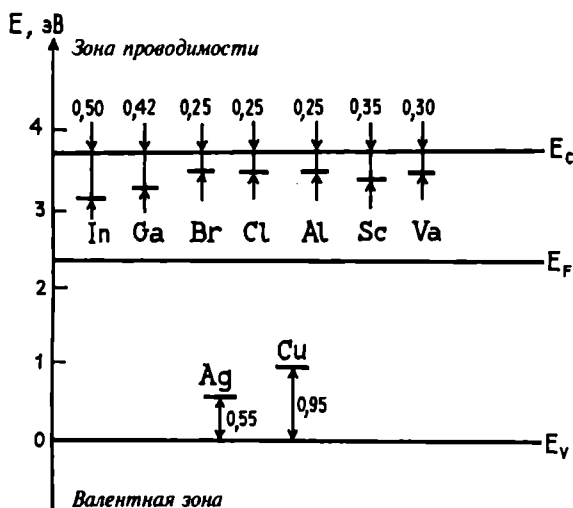


Рис. 6.5. Расположение энергетических уровней дефектов кристаллической решетки сульфида цинка — примесей замещения и анионных вакансий — в его зонной схеме (по данным Р. Бьюба, 1962)

Донорные дефекты — анионные вакансии и донорные примеси замещения (которыми в сульфиде цинка являются алюминий, галлий, индий, таллий, скандий, бром, хлор, йод), увеличивающие соотношение n/n_p , повышают значение уровня Ферми, что должно приводить к предотвращению окисления, например, ксантогената на поверхности до диксантогената и ухудшению флотуемости минерала. В значительной мере донорными функциями примеси железа в сульфиде цинка может быть объяснено ухудшение активации и флотации данного минерала по мере перехода от клейофана к марматиту. Железо в сульфидах цинка присутствует в $3d^5$ -конфигурации и действует как ловушка для дырок. Подобно железу создают уровни-ловушки в запрещенной зоне также примеси кобальта и никеля.

Акцепторные дефекты — катионные вакансии и акцепторные примеси замещения (которыми в сульфиде цинка являются медь, серебро, золото, литий, натрий, мышьяк, сурьма, висмут), уменьшающие значение n/n_p , понижают значение уровня Ферми, обеспечивая окисление части ксантогената до диксантогената, образование оптимального сорбционного слоя собирателя на минерале и резкое улучшение его флотации. Активационный эффект замещения цинка кадмием и ртутью обусловлен, в свою очередь, уменьшением ширины запрещенной зоны минерала (Бьюб, 1962; Morrison, 1980).

Адсорбция катионов железа, наоборот, ухудшает флотуемость сульфидов цинка. Так, например, при взаимодействии дробящей стальной среды и сульфидов цинка в цикле измельчения образуется гальваническая пара, в которой на поверхности стали — анода — происходит растворение железа, а на поверхности минерала — катода — восстановление кислорода. Образующиеся катионы железа, закрепляясь на поверхности сульфидов цинка, резко ухудшают их флотуемость (с 87—95,5 до 25—53 %), ухудшают адсорбцию активатора и собирателя (Yelloji and Natarajan, 1989; Vathsala and Natarajan, 1989).

Наиболее широко в промышленных условиях для активации флотации сульфидов цинка используется медный купорос. Непосредственное исследование распределения сорбированной меди на поверхности сфалерита методом масс-спектро스코пии вторичных ионов (Абрамов и Айрапетов, 1987 b; Abramov et al., 1992) показывает, что с увеличением глубины от поверхности концентрация меди резко падает (рис. 6.6, кривая 1), содержание цинка возрастает (см. рис. 6.6, кривая 2).

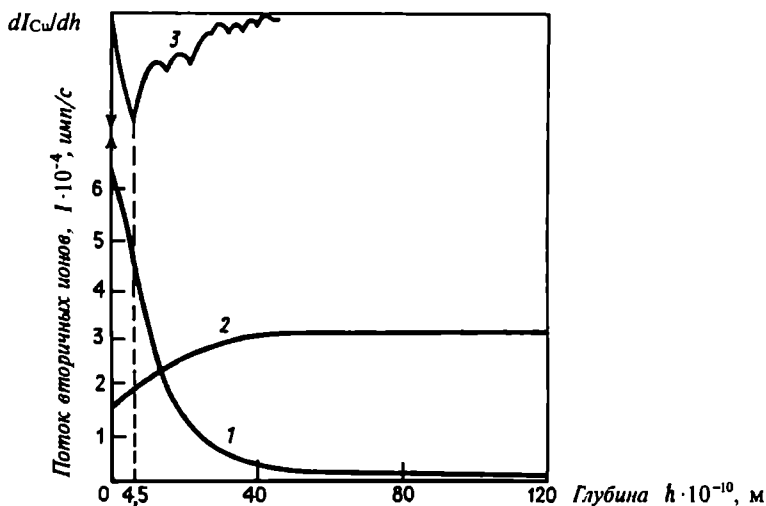


Рис. 6.6. Профилограмма поверхностной области сфалерита, активированного медью:

1 — поток вторичных ионов меди; 2 — поток вторичных ионов цинка; 3 — производная потока вторичных ионов меди dI_{Cu}/dh по глубине h

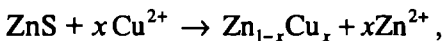
В результате исходной шероховатости измеренный концентрационный профиль оказывается растянутым вглубь по сравнению с реальным профилем («Электронная и ионная спектроскопия твердых тел», 1981). Поэтому фактическую глубину присутствия меди можно оценить по падению интенсивности потока ионов меди, отвечающему полному стравливанию медьсодержащего поверхностного слоя сульфида цинка на участках поверхности, доступных в начальный момент времени первичному ионному пучку.

Рассчитанная с этой целью производная величины вторичного потока ионов меди (см. рис. 6.6, кривая 3) указывает на значение фактической глубины расположения меди ($4,5 \cdot 10^{-10}$ м), что не превышает значение параметра элементарной кристаллической ячейки сульфида цинка ($5,1 \cdot 10^{-10}$ м) (Околович и Фигуркова, 1977). Следовательно, замещение цинка медью в кристаллической решетке сульфида цинка в результате ионообменной реакции ограничивается его крайней кристаллографической плоскостью.

Полученные результаты позволяют:

- понять причины наблюдаемой Годеном (1959) ограниченной (не превышающей монослоя) плотности сорбции катионов меди на поверхности сфалерита;
- объяснить ухудшение флотуемости сульфидов цинка при излишней концентрации ксантогената в пульпе обоганительных фабрик (Абрамов, 1983) дезактивацией их за счет образования нормального ксантогената меди, теряющей связь с кристаллической решеткой минерала;
- признать целесообразность более широкого использования процессов оттирки в плотной пульпе в специальных аппаратах или в мельницах доизмельчения при некатакстном режиме их работы для повышения эффективности дезактивации сульфидов цинка, особенно перед разделением коллективных цинксодержащих концентратов.

Результаты экспериментальных исследований влияния плотности сорбции меди (определенной радиометрическим методом) на активацию флотуемости сульфида цинка показывают (рис. 6.7), что активационный эффект обеспечивается уже при плотности сорбции меди, составляющей всего 1 % условного монослоя. В этих условиях не может образовываться самостоятельная фаза сульфида меди и продукт замещения катионов цинка катионами меди можно рассматривать как поверхностно-примесный дефект, образующийся без изменения кристаллической решетки сульфида цинка (Maust and Richardson, 1976; Абрамов и Айрапетов, 1987 b; Abramov et al., 1992). На ранних стадиях активации ионы меди из объема раствора замещают ионы цинка в кристаллической решетке минерала (Buckley et al., 1989):



образуя смешанный сульфид без значительного нарушения кристаллической структуры поверхности. О возможности этого свидетельствует близость ионных радиусов катионов меди ($0,8 \cdot 10^{-10}$ м) и цинка ($0,83 \cdot 10^{-10}$ м). Нельзя отрицать, однако, что при высоких плотностях сорбции меди активирующие соединения могут создавать самостоятельные кластерные образования на поверхности сульфида цинка (Абрамов, 1978, 1983), а избыточная концентрация сульфата меди в растворе приведет к налипанию осадков гидратокарбоната или гидроксида меди на поверхности сфалерита (Абрамов, 1978, 1983; Кирбитова и Елисеев, 1987; Wang et al., 1989).

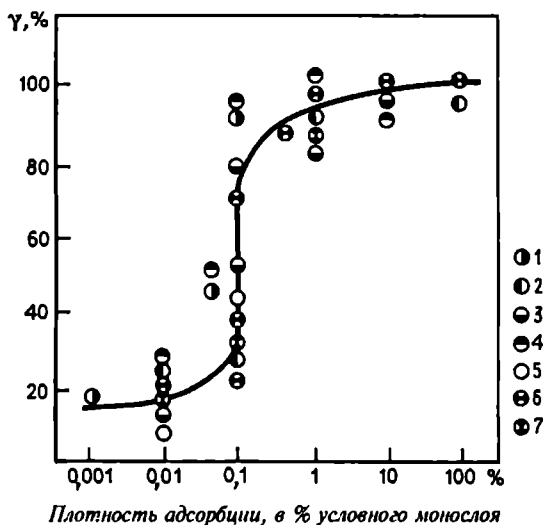


Рис. 6.7. Зависимость флотуемости сульфида цинка от плотности сорбции меди на его поверхности (кривая 1 — при pH 6; 2 — 7; 3 — 8; 4 — 9; 5 — 10; 6 — 11; 7 — 12)

Образование поверхностно-примесных дефектов меди, имеющих акцепторный характер (Бьюб, 1962), на поверхности сульфида цинка приведет к существенным изменениям электронных и сорбционных свойств поверхностной области и, как следствие, к изменению характера взаимодействия активированной цинковой обманки с флотационными реагентами.

В результате локализации свободных электронов на акцепторном уровне меди (E_{Cu}), расположенном на 0,95 эВ выше потолка валентной зоны (см. рис. 6.5), уровень Ферми сместится вниз относительно краев энергетических зон кристалла (Волькенштейн, 1973; Моррисон, 1980), что вызывает сдвиг электродного потенциала сфалерита в положительную сторону (рис. 6.8).

При этом уровень Ферми может оказаться расположенным ниже уровня энергии $E_{K_{K-}/K_{K_2}}$ (см. рис. 6.4). Реакция окисления

ксантогената с переносом электрона в направлении сульфида цинка становится возможной, и в сорбционном слое собирателя на поверхности активированных медью сульфидов цинка образуется диксантогенид (Абрамов, 1978; Абрамов и др., 1977 а), обеспечивающий эффективную флотацию минерала.

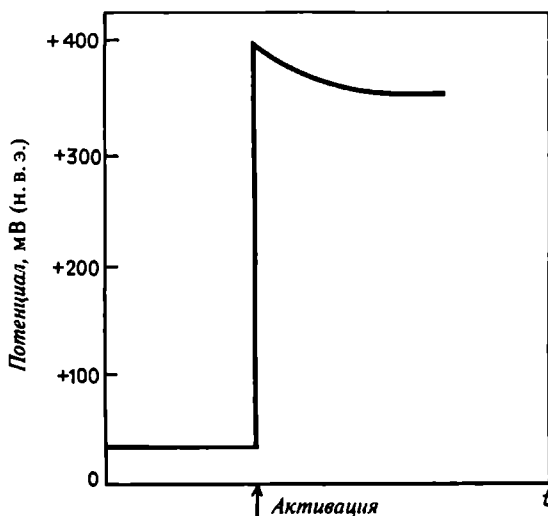


Рис. 6.8. Изменение электродного потенциала поверхности сфалерита при активации его медным купоросом (10^{-4} моль/л)

Изменение электродного потенциала поверхности сфалерита в положительную сторону происходит также под действием гамма-облучения (Леонов и др., 1989). Наблюдаемое увеличение скорости флотации при этом сопровождается повышением извлечения цинка (на 4,9 %).

Процесс окисления ксантогената на поверхности сульфидных минералов будет сопровождаться одновременным протеканием процесса восстановления сорбированного из раствора кислорода до гидроксильных ионов (Абрамов и Айрапетов, 1987 а; Abramov et al., 1992).

Медь на поверхности активированного сульфида цинка в результате захвата свободного электрона становится активным центром сорбции растворенного в воде кислорода (Волькенштейн, 1973), поэтому скорость сорбции кислорода на поверхности сфалерита после его активации резко возрастает (Markwell and Pratt, 1984; Абрамов, 1993 а). Хемосорбированный кислород, являясь в таком состоянии сильнейшим акцептором («Физика и химия соединений $A^{II}B^{IV}$ », 1970), будет восстанавливаться с образованием гидроксогрупп, окисляя при этом центр сорбции. Последующая локализация свободного электрона на акцепторном уровне меди вновь приведет к хемосорбции ки-

слорода и т. д. В результате одновременного протекания процессов окисления ксантогената и восстановления кислорода на активационных центрах создается впечатление о промежуточной валентности катиона меди на поверхности и что в условиях максимальной флотуемости сфалерита состояние сульфида меди отвечает структуре жеерита ($\text{Cu}_{1,6}\text{S}$) (Goble et al., 1988).

Интенсивность процесса сорбции и восстановления кислорода будет определяться его концентрацией в растворе и числом центров, занятых медью на поверхности сульфида цинка. Например, в работе (Bushell et al., 1961) показано, что оживление цинковой флотации в обескислороженных условиях при продувке пульпы азотом наблюдается лишь после дополнительной подачи медного купороса. При флотации в обычных условиях воздухом и достаточном времени кондиционирования пульпы, активация сфалерита достигается при незначительном количестве центров меди на его поверхности (см. рис. 6.7). Для интенсификации процесса восстановления кислорода поверхностью сульфидов цинка и их флотации в промышленных условиях используются, помимо некоторого увеличения расхода медного купороса и продолжительности кондиционирования пульпы, дополнительная аэрация ее и подогрев в холодное время (Абрамов, 1983; Бочаров и Рыскин, 1993). Необходимо отметить, что сульфиды цинка могут активироваться в процессе окисления (Finkelstein and Allison, 1976; Fuerstenau and Han, 1988) и под действием гамма-облучения (Леонов и др., 1989).

Граничные условия активизации сульфида цинка можно установить на основе экспериментально подтвержденной эквивалентности замещения ионов цинка ионами меди (Богданов и др., 1990; Baldwin et al., 1979; Finkelstein and Allison, 1976; Fuerstenau and Han, 1988; Ralston and Healy, 1980).

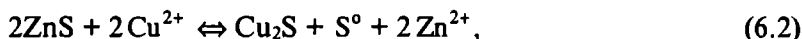
Наиболее часто в качестве возможных продуктов активации сульфидов цинка солями меди предлагаются сульфиды двухвалентной (Finkelstein and Allison, 1976; Абрамов, 1978; Secile, 1985; и др.) и одновалентной (Perry et al., 1984; и др.) меди. Достоверность образования каждого из них на поверхности сульфида цинка может быть оценена сопоставлением результатов термодинамического анализа и экспериментальных исследований граничных условий активации.

Условие активации сульфида цинка с образованием на его поверхности CuS можно описать на основании реакции (6.1) уравнением (VI.1). Аналогично на основании реакций (6.2) —

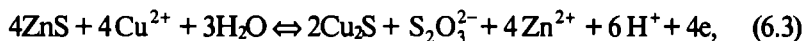
(6.5) можно найти условие активации сульфида цинка с образованием на его поверхности Cu_2S при окислении серы минерала до S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} [уравнения VI.2— VI.5]:



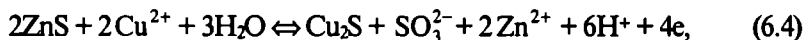
$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -11,0 + \lg [\text{Zn}^{2+}], \quad (\text{VI.1})$$



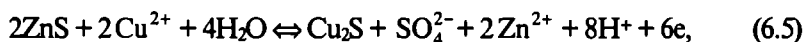
$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -9,98 + \lg [\text{Zn}^{2+}], \quad (\text{VI.2})$$



$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -2,12 - E/0,059 + 1/4 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + \lg [\text{Zn}^{2+}] - 3/2\text{pH}, \quad (\text{VI.3})$$



$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 9,81 - 2E/0,059 + 1/2 \lg [\text{SO}_3^{2-}] + \lg [\text{Zn}^{2+}] - 3\text{pH}, \quad (\text{VI.4})$$



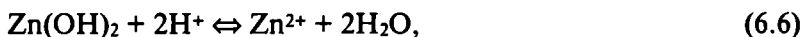
$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 8,14 - 3E/0,059 + 1/2 \lg [\text{SO}_4^{2-}] + \lg [\text{Zn}^{2+}] - 4/3\text{pH}. \quad (\text{VI.5})$$

Концентрация ионов Zn^{2+} при этом будет определяться произведением растворимости продуктов окисления сульфида цинка (Абрамов, 1978).

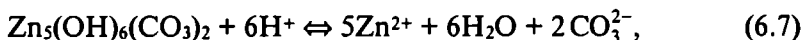
В результате термодинамических расчетов и экспериментальных исследований (Абрамов и Коржова, 1975; Абрамов и Айрапетов, 1986; Авдохин и Абрамов, 1989) установлено, что состав продуктов окисления сульфида цинка не зависит от степени окисления серы минерала. Щелочная область ($\text{pH} > 9,0$) характеризуется существованием гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$; слабкокислая, нейтральная и слабощелочная области — наличием соединений типа $n\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot m\text{ZnCO}_3$, наиболее вероятным из которых является гидроцинкит $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (Абрамов и Айрапетов, 1986; Polsson and Forssberg, 1989). Сопоставление расчетных и экспериментальных данных указывает на то, что окисление сульфидной серы при окислении сульфидов цинка проис-

ходит до образования метастабильных ионов SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Образование элементарной серы на поверхности сульфида цинка возможно при потенциалах не выше +176 мВ для сфалерита и +106 мВ для вюртцита. Потенциалы начала окисления сфалерита и вюртцита различаются незначительно: на 17 мВ при окислении серы минерала до SO_4^{2-} , на 24 мВ при окислении до SO_3^{2-} и на 36 мВ при окислении до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Поскольку концентрация ионов Zn^{2+} будет контролироваться произведением растворимости гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 9$ и гидратокарбоната цинка $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ при $\text{pH} < 9$, то, подставляя в уравнения (VI.1) — (VI.5) вместо $[\text{Zn}^{2+}]$ его значение из уравнений (VI.6) и (VI.7) на основании реакций (6.6) и (6.7), получим расчетные уравнения теоретически необходимой концентрации ионов меди для образования на поверхности сульфида цинка CuS [уравнения (VI.8) и (VI.9)] и Cu_2S при окислении серы минерала до S^0 [уравнения (VI.10) и (VI.11)], до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [уравнения (VI.12) и (VI.13)], до SO_3^{2-} [уравнения (VI.14) и (VI.15)], до SO_4^{2-} [уравнения (VI.16) и (VI.17)].



$$\lg [\text{Zn}^{2+}] = 11,7 - 2\text{pH}, \quad (\text{VI.6})$$



$$\lg [\text{Zn}^{2+}] = 1,95 - 6/5\text{pH} - 2/5\lg [\text{CO}_3^{2-}], \quad (\text{VI.7})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 0,7 - 2\text{pH}, \quad (\text{VI.8})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -9,05 - 6/5\text{pH} - 2/5\lg [\text{CO}_3^{2-}], \quad (\text{VI.9})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 1,72 - 2\text{pH}, \quad (\text{VI.10})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -8,03 - 6/5\text{pH} - 2/5\lg [\text{CO}_3^{2-}], \quad (\text{VI.11})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 9,58 - E/0,059 + 1/4\lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 7/2\text{pH}, \quad (\text{VI.12})$$

$$\begin{aligned} \lg [\text{Cu}^{2+}] = & -0,17 - E/0,059 + 1/4\lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - \\ & - 2/5\lg [\text{CO}_3^{2-}] - 27/10\text{pH}, \end{aligned} \quad (\text{VI.13})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 21,51 - 2E/0,059 + 1/2 \lg [\text{SO}_3^{2-}] - 5\text{pH}, \quad (\text{VI.14})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 11,76 - 2E/0,059 + 1/2 \lg [\text{SO}_3^{2-}] - \\ - 2/5 \lg [\text{CO}_3^{2-}] - 21/5 \text{pH}, \quad (\text{VI.15})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 19,84 - 3E/0,059 + 1/2 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 6\text{pH}, \quad (\text{VI.16})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 10,09 - 3E/0,059 + 1/2 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - \\ - 2/5 \lg [\text{CO}_3^{2-}] - 26/5 \text{pH}. \quad (\text{VI.17})$$

Сопоставление (рис. 6.9, а) расчетных и экспериментальных значений $\lg [\text{Cu}^{2+}]$, характеризующих прекращение адсорбции ионов меди на поверхности сфалерита, свидетельствует о протекании процесса активации в граничных условиях реакции (6.1), описываемых уравнениями (VI.8) и (VI.9), полученными из уравнения (VI.1).

Так, результаты исследований с применением радиоактивных изотопов меди показывают (рис. 6.9, б), что экспериментальные значения $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ прекращения сорбции меди на сфалерите, равные $-8,4$ при $\text{pH} = 4$, практически совпадают с расчетным значением $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ (см. рис. 6.9, а) в граничных условиях образования поверхностного CuS при данном pH и значительно отличаются от расчетных значений $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ образования Cu_2S при любой степени окисления сульфидной серы (см. рис. 6.9, а, б).

Насыщение наступает обычно при плотности сорбции меди, отвечающей образованию $1,0\text{—}1,5$ условного монослоя (Годен, 1959; Богданов и др., 1990; Абрамов, 1978). Хемосорбция меди на сфалерите практически необратима (Богданов и др., 1990; Finkelstein and Allison, 1976).

Состав продуктов на поверхности активированного сфалерита после взаимодействия ее с ксантогенатом примерно такой же, как и на поверхности ковеллина и халькозина (Абрамов, 1978; Абрамов и др., 1977 а), т. е. представлен в основном CuKx и Kx_2 и их образование протекает кинетически быстро (Роров and Vicinic, 1990).

Активация сульфидов цинка солями меди приводит не только к образованию необходимого для их эффективной флотации сорбционного слоя собирателя на поверхности, но и позволяет резко снизить необходимую концентрацию собирателя при флотации (Абрамов, 1978, 1983; Митрофанов, 1967).

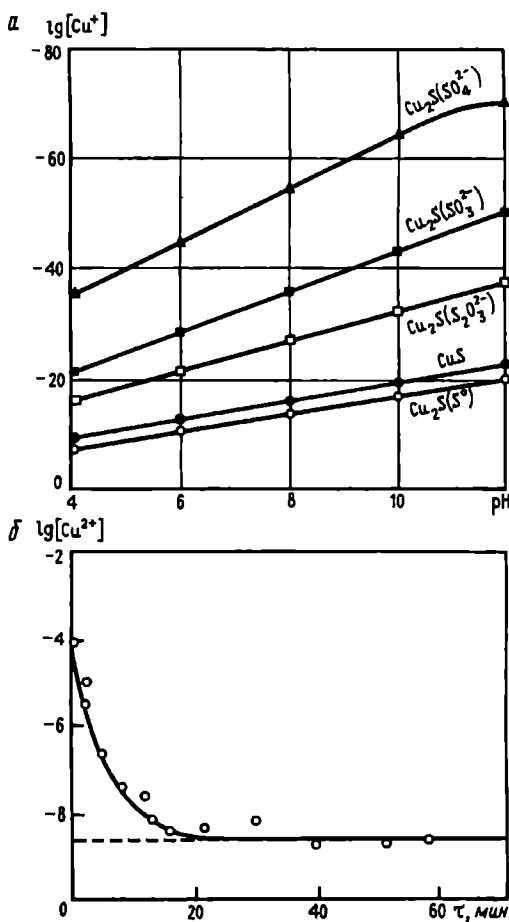
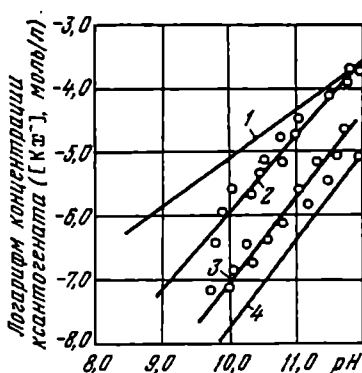


Рис. 6.9. Расчетные значения $\lg [Cu^{2+}]$ в граничных условиях образования CuS и Cu_2S на поверхности сульфида цинка (а) и влияние продолжительности обработки τ сфалерита раствором медного купороса (с исходной концентрацией меди 10^{-4} моль/л) при $pH = 4$ на остаточную концентрацию ионов меди $[Cu^{2+}]$ в растворе (б)

Рис. 6.10. Влияние pH на необходимую концентрацию бутилового ксантогената при флотации пирита (1), марматита (2), клейофана (3) и ковеллина (4)



Результаты флотационных исследований показывают (рис. 6.10), что необходимая концентрация ксантогенатных $[Kx]$ ионов при флотации активированного сфалерита зависит от изоморфной примеси железа в кристаллической решетке данного минерала. Она меньше для клейофана (кривая 3) и значительно больше для марматита (кривая 2). В то же время для обоих разновидностей сфалерита наблюдается одинаковая закономерность изменения необходимой $[Kx]$ с изменением pH пульпы при флотации. По своему наклону полученные зависимости $[Kx] = f(pH)$ для обоих разновидностей сфалерита (см. рис. 6.10, кривые 2 и 3) совпадают с таковой для ковеллина (кривая 4). Это свидетельствует о близости состава сульфидной поверхности активированного сфалерита и ковеллина. Разница в значениях необходимой $[Kx]$ при флотации ковеллина, клейофана и марматита (см. рис. 6.10) обусловлена влиянием подкладки сульфида цинка и содержащейся в нем изоморфной примеси железа на термодинамические характеристики активирующего «слоя» сульфида меди, взаимодействующего с собирателем. Однако при всех значениях pH необходимая $[Kx]$ при флотации даже весьма богатого железом марматита (см. рис. 6.10, кривая 2) меньше $[Kx]$, необходимой для полной флотации пирита (см. рис. 6.10, кривая 1), хотя и близка к ней, особенно при высоких значениях pH пульпы. Худшая флотируемость железистых разновидностей сфалерита по сравнению с клейофаном отмечается в работах (Богданов и др. 1990; Околович и Фигуркова 1977; Веремеенко и др., 1986) и других исследователей, хотя они в ряде случаев и обладают большей поглотительной способностью по отношению к сульфгидрильным собирателям, чем светлые разновидности сфалерита (Околович и Фигуркова, 1977).

Полученные экспериментально (см. рис. 6.10) и теоретически обоснованные (Айрапетов, 1987) зависимости необходимой концентрации ксантогената (обеспечивающей максимальную флотируемость сфалерита) от значения pH подтверждены результатами промышленных исследований на Зырянской, Белоусовской и Алмалыкской фабриках (Абрамов и Айрапетов, 1987).

На фабриках, чтобы полнее учесть особенности вещественного состава руд и разделяемых минералов, используют широкий ассортимент сульфгидрильных собирателей, но при минимальном расходе их, чтобы облегчить проведение селективной флотации руд. Так, американская практика флотации

медно-цинковых руд характеризуется применением таких собирателей, как этиловый (около 160 г/т), изопропиловый (около 65 г/т), вторичный бутиловый (около 14 г/т) ксантогенаты, сочетание этилового аэрофлота и меркаптобензотиазола (при общем расходе около 77 г/т) (Клебанов и др., 1974). Наиболее распространенным собирателем на фабриках Финляндии и Канады является амиловый ксантогенат и иногда аэрофлоты. Причем «Аэрофлот-208» (смесь 1 : 1 диэтил- и дибутилдитиофосфата натрия) на канадских фабриках используют в основном в цикле цинковой флотации, а амиловый ксантогенат (часто в смеси с аэрофлотом) — в цикле медной флотации при расходе их до 30—35 г/т (Клебанов и др., 1974). Гораздо реже применяют этиловый, изопропиловый, вторичный бутиловый ксантогенаты и минерек. На японских медно-цинковых фабриках используют амиловый, вторичный бутиловый, этиловый, гексиловый ксантогенаты, реагенты Z-200, SHS (натриевый гексадецилсульфат), «Аэропромотер-3501» и -3477, «Аэрофлот-208» и -211. Находит также применение сочетание собирателей (например, на японских фабриках «Хитачи», «Осаридзава», «Микохата») (Неваева, 1976).

Основным собирателем при флотации медно-цинково-пиритных руд в России и других странах бывшего СССР является бутиловый и иногда изопропиловый ксантогенаты при значительных их расходах (до 200 г/т). На некоторых фабриках (например, Гайской, Карабашской) используют сочетание бутилового и изопропилового ксантогенатов, что способствовало повышению извлечения меди на Гайской фабрике примерно на 0,5 %. Используемый на многих фабриках бутиловый аэрофлот служит также для регуляции пенообразования.

В качестве пенообразователей на фабриках применяют в основном метилизобутилкарбинол (примерно, 75 г/т), сосновое масло (примерно, 25 г/т) и реже дауфрос, ТЭБ; в странах бывшего СССР используют главным образом Т-66 и тяжелые масла (Клебанов и др., 1974).

Уравнения (VI.8) и (VI.9) [или исходное уравнение (6.1)], описывающие граничные условия активации сульфида цинка могут быть использованы как для анализа условий активации, так и для управления расходом реагентов в процессах не только активации, но и дезактивации сульфидов цинка при селективной флотации руд.

В обычных условиях (при концентрации в пульпе растворенной углекислоты воздуха 10^{-5} моль/л и сульфоксидных ионов около 10^{-3} моль/л) выпадающие при загрузке медного купороса медьсодержащие осадки и продукты окисления сульфидов меди до pH 9 представлены гидратокарбонатом меди, а при pH 9—12 — гидроксидом двухвалентной меди (Абрамов, 1978). Произведением растворимости этих соединений, очевидно, и будет контролироваться концентрация «активирующих» ионов Cu^{2+} в жидкой фазе пульпы. Имеющуюся концентрацию ионов меди при этом можно рассчитать для значений pH < 9 на основании реакции (3.16) по уравнению (3.18), после подстановки в него выражения для $[\text{CO}_3^{2-}]$ и для значений pH > 9 — на основании реакции (3.19) по уравнению (3.20). В свою очередь, численные значения необходимой для активации сульфидов цинка концентрации ионов меди определяются из уравнений (VI.8) и (VI.9), полученных после подстановки в уравнение (VI.1) значения $\lg [\text{Zn}^{2+}]$ из уравнений (VI.6) и (VI.7).

Результаты проведенных расчетов соотношения имеющейся и необходимой для активации сфалерита концентраций ионов меди при различных значениях pH показывают (рис. 6.11, кривая 1), что в рассматриваемых условиях присутствие минералов меди или загрузка медного купороса должны вызывать сильную активацию флотации сфалерита, что и наблюдается на практике (Абрамов, 1978, 1983; Finch and Labonte, 1990; Yelloji and Natarajan, 1990; Gidowski et al., 1991).

Сопоставление результатов термодинамической оценки вероятности активации ZnS ионами меди (см. рис. 6.11, кривая 1) и экспериментальных определений плотности сорбции ее (см. рис. 6.11, кривые 3—6) по данным работ (Митрофанов, 1967; Околович и Фигуркова, 1977) показывает, что значение превышения имеющейся концентрации ионов меди над необходимой еще не определяет закономерностей сорбции меди на сфалерите.

По результатам исследований (Богданов и др., 1990) сорбция ионов меди на этом минерале подчиняется уравнению Лангмюра, и поэтому скорость сорбции или за определенный промежуток времени — плотность сорбции меди (см. рис. 6.11, кривые 3—6) вполне закономерно уменьшается в связи с резким понижением концентрации ионов меди в растворе (см. рис. 6.11, кривая 2) при увеличении pH. Наличие изоморфной примеси железа в сфалерите может изменить значение плотности

сорбции (см. рис. 6.11, кривые 3—6), но не оказывает влияния на закономерности сорбции ионов меди на его поверхности (Богданов и др., 1990).

Несмотря на снижение концентрации ионов меди в растворе, при всех значениях pH имеющаяся их концентрация (см. рис. 6.11, кривая 1) превышает необходимую для активации сфалеритов в несколько раз, и активация цинковой обманки проходит вполне успешно. Это подтверждается и практикой флотации сульфидов цинка. Однако вследствие уменьшения $[Cu^{2+}]$ в пульпе при увеличении pH необходимое время активации в промышленных условиях также увеличивается и достигает на некоторых фабриках 20—40 мин (Соболев и Фишман, 1960).

Активация поверхности сфалерита ионами меди повышает ее электропроводность (Абрамов, 1978; Абрамов и Айрапетов, 1987; Bessiere et al., 1989; Yoon et al., 1995). Результаты измерения поверхностной проводимости порошка сфалерита в процессе его активации (величины, пропорциональной плотности сорбции меди на поверхности минерала) показали (рис. 6.12),

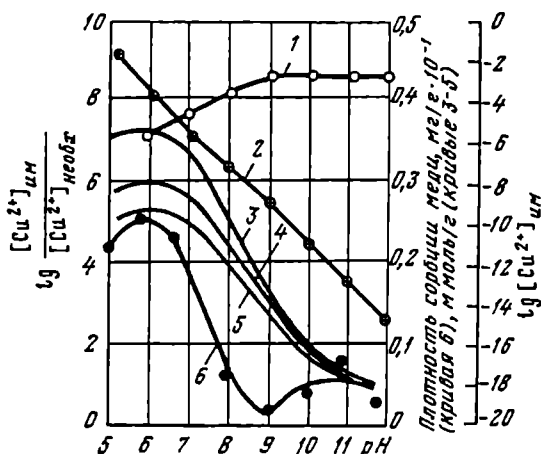


Рис. 6.11. Влияние pH на соотношение имеющейся в растворе $[Cu^{2+}]_{им}$ и необходимой для активации $[Cu^{2+}]_{необх}$ концентраций ионов меди (7), концентрацию имеющихся в растворе ионов меди (2), находящихся в равновесии с гидатокарбонатом (pH < 9) и гидроксидом (pH > 9) меди, и плотность их сорбции на поверхности сфалеритов с содержанием железа: 16,37 % (3); 10,9 % (4), 4,02 % (5) по данным работы (Околович и Фигуркова, 1977) и на поверхности клейофана (6) по данным работы (Митрофанов, 1967)

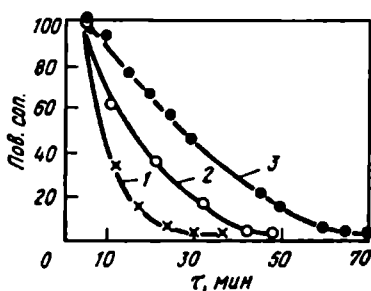


Рис. 6.12. Влияние pH на кинетику изменения поверхностной проводимости сфалерита при его обработке раствором сульфата меди (10^{-4} моль/л): кривые 1, 2 и 3 — при значениях pH соответственно 3,3; 6,4 и 9,4; пов. соп. — поверхностное сопротивление, в % от исходного сопротивления

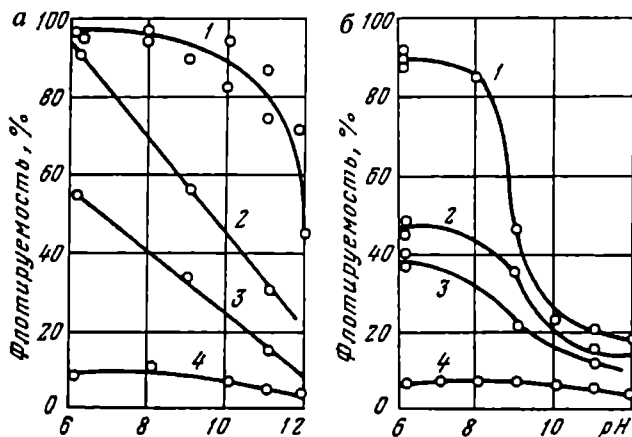


Рис. 6.13. Влияние pH на флотирруемость сфалеритов: клейофана (а) и марматита (б), активированных в растворах, находящихся в контакте с солями меди (1), халькозином (2), халькопиритом (3), и без предварительной активации (4) при концентрации изопропилового ксантогената $0,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л

что увеличение значения pH на каждые 3 единицы требует увеличения продолжительности активации примерно в 2 раза для получения одинаковой плотности сорбции и поверхностной проводимости сфалерита.

Эффективность процесса активации сульфидов цинка солями меди возрастает, а предотвращение активации или дезактивация их затрудняется при осуществлении процесса в слабнокислой или нейтральных средах, когда медь в растворе представлена в основном двухвалентными катионами.

Результаты исследований, приведенные на рис. 6.13, показывают, что как маложелезистая разность сфалерита — клейо-

фан, так и сильножелезистая его разность — марматит могут быть активированы в растворе, находящемся в контакте с халькозином и халькопиритом, что подтверждается также работами (Finch and Labonte, 1990; Yelloji and Natarajan, 1990; Gidowski et al., 1991; Бочаров и Рыскин, 1993).

Меньшие значения флотуемости активированных таким образом образцов сульфидов цинка (кривые 2 и 3) по сравнению с их флотуемостью после активации раствором, находящимся в контакте с солями меди (кривая 1), обусловлены кинетическими причинами.

Концентрация ионов меди в растворе, находящемся в контакте с осадками солей меди, порошками халькозина и халькопирита, при достаточном времени контакта практически одинакова и составляет $(0,78—1,88) \cdot 10^{-6}$ моль/л. Однако время достижения данной концентрации меди в растворе для различных материалов различно. Наиболее быстро она достигается в контакте с тонкодисперсными соединениями меди, получаемыми при загрузке медного купороса, и наиболее долго — при контакте с халькопиритом; поэтому при одинаковом времени предварительной активизации лучшие результаты по флотации сульфидов цинка достигаются после активации их солями меди и более низкие — раствором, находящимся в контакте с халькопиритом. Однако и при активации сульфидов цинка в растворе, находящемся в контакте с халькопиритом, можно существенно повысить их извлечение, если увеличить время предварительной активации, о чем свидетельствуют результаты исследований, приведенные на рис. 6.14.

Для успешной флотации маложелезистых сфалеритов в практических условиях достаточна незначительная степень активации их поверхности ионами меди, отвечающая примерно 22—28 % условного моно-

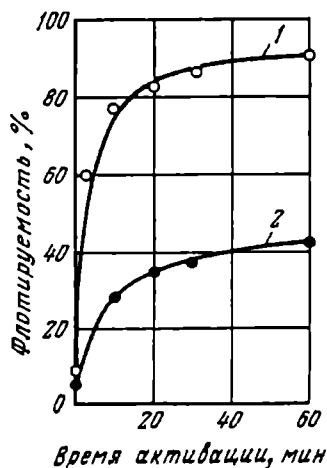


Рис. 6.14. Влияние продолжительности предварительной активации раствором, находящимся в контакте с халькопиритом, на флотуемость клейофана (1) и марматита (2) при pH 6

слоя (Богданов и др., 1990), для железистых сфалеритов — около 50 % условного монослоя (Митрофанов, 1967). При этом активированная цинковая обманка адсорбирует дитиофосфат и ксантогенат иногда значительно лучше, чем остальные сульфиды (Митрофанов, 1967).

Таким образом, активация сульфидов цинка, находящихся в контакте с окисленными минералами или сульфидами меди или при загрузке медного купороса, вполне теоретически объяснима. Скорость процесса активации зависит от степени дисперсности и природы находящихся в растворе медьсодержащих продуктов. Она увеличивается с повышением степени их дисперсности и продолжительности контакта. Поэтому максимальное сокращение времени пребывания сульфидов цинка в жидкой фазе, насыщенной ионами меди, является одной из мер по предотвращению нежелательной их активации при селективной флотации руд.

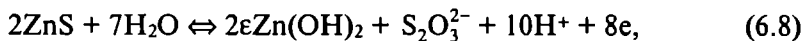
Часто указывается на возможность активации сульфидов цинка медью медно-цианистых соединений (Околович и Фигуркова, 1977; Бочаров и Рыскин, 1993).

Очевидно, что если соотношение концентраций ионов свободного цианида и меди в жидкой фазе пульпы будет менее чем 1 : 1, то медь будет представлена осадками как CuCN , так и гидратокарбоната ($\text{pH} < 9$) или гидроксида ($\text{pH} > 9$) меди. Термодинамическая вероятность активации сульфидов цинка в этом случае не будет отличаться от рассмотренной выше при наличии в пульпе только гидратокарбоната или гидроксида меди (см. рис. 6.11, кривая J).

При соотношении свободного цианида и меди 1 : 1 концентрации ионов одновалентной меди в растворе можно найти на основании реакции (A) по уравнению (B).

Чтобы найти зависимость между концентрацией одно- и двухвалентной меди у поверхности окисляющегося сфалерита необходимо рассмотреть реакции (6.8) и (C) и отвечающие им уравнения (VI.18) и (D). В условиях равновесия потенциалы реакций (6.8) и (A) равны. Приравнявая на основании этого правые части уравнений (VI.18) и (D) и принимая, что концентрация сульфоксидных ионов в пульпе равна примерно 10^{-3} моль/л (Абрамов, 1983), получаем необходимую зависимость между концентрациями ионов одно- и двухвалентной меди на поверхности сфалерита при различных значениях pH [уравнение (VI.19)]. Если концентрация одновалентной меди будет определяться произведением растворимости цианида однова-

лентной меди, то, подставляя значение $\lg [\text{Cu}^+]$ из уравнения (В) в уравнение (VI.19), найдем значение имеющейся у поверхности сфалерита концентрации двухвалентных ионов меди [уравнение (VI.20)]. Необходимая же для активации сфалеритов концентрация меди определяется уравнением (VI.8), полученным в результате подстановки в уравнение (VI.1) значения $[\text{Zn}^{2+}]$ из уравнения (VI.6).



$$E = 0,526 - 5/4 \cdot 0,059 \text{ pH} + 1/8 \cdot 0,059 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}], \quad (\text{VI.18})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = 6,15 + \lg [\text{Cu}^+] - 5/4 \text{ pH}, \quad (\text{VI.19})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -13,85 - \lg [\text{CN}^-] - 5/4 \text{ pH}, \quad (\text{VI.20})$$

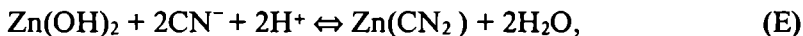
$$\lg [\text{CN}^-]_{\text{кр}} = -14,85 + 3/4 \text{ pH}, \quad (\text{VI.21})$$



$$\lg [\text{Cu}^+] = -20,0 - \lg [\text{CN}^-], \quad (\text{B})$$



$$E = +0,153 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}] - 0,059 \lg [\text{Cu}^+], \quad (\text{D})$$



$$\lg [\text{CN}^-]_{\text{им}} = -13,3 + \text{pH}. \quad (\text{F})$$

Тогда условием активации сульфидов цинка цианидом меди будет равенство левых и правых частей уравнений (VI.20) и (VI.8), на основании которого получим выражение (VI.21) для $[\text{CN}^-]_{\text{кр}}$, превышение которой приведет к предотвращению активации сульфидов цинка. Концентрация цианидных ионов, имеющих в растворе, будет определяться растворимостью CuCN и составлять около 10^{-10} моль/л. Следовательно, при pH более 6 она всегда будет меньше критической и активация сульфидов цинка в этих условиях должна иметь место.

Можно показать, что даже при критической концентрации цианидных ионов продукт окисления цинковой обманки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на поверхности сфалерита не будет переходить в $\text{Zn}(\text{CN})_2$. Это следует из сопоставления правых частей уравнения (VI.21) и уравнения (F), полученного на основании реакции (E). Критическая концентрация ионов CN^- [уравнение (VI.21)]

при всех значениях рН меньше необходимой для перехода гидроксидов в цианид цинка [уравнение (F)].

При соотношении свободного цианида и меди, равном 2 : 1, концентрация одновалентной меди в растворе может быть определена по уравнению (VI.22), полученному на основании реакции (6.9). В свою очередь, имеющуюся концентрацию ионов двухвалентной меди в растворе можно рассчитать по уравнению (VI.23), полученному после подстановки значения $\lg [\text{Cu}^+]$ из уравнения (VI.22) в уравнение (VI.19). Подставляя значение $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ из уравнения (VI.23) в уравнение (VI.8), получим уравнение (VI.24), характеризующее условие активации сульфидов цинка в присутствии комплексных ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.



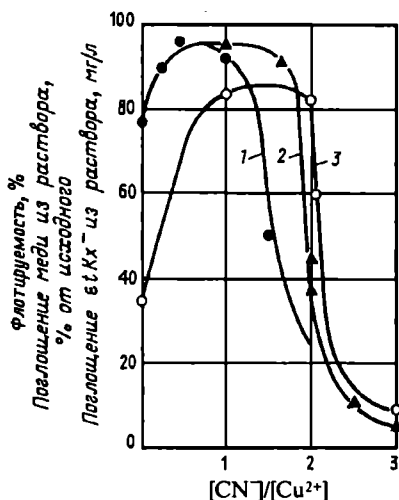
$$\lg [\text{Cu}^+] = -21,65 + \lg [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] - 2\lg [\text{CN}^-], \quad (\text{VI.22})$$

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = -15,5 + \lg [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] - 2\lg [\text{CN}^-] - 5/4 \text{ рН}, \quad (\text{VI.23})$$

$$\lg ([\text{Cu}(\text{CN})_2^-]/[\text{CN}^-]^2) = 16,2 - 3/4 \text{ рН}. \quad (\text{VI.24})$$

Следует отметить, что активирующая способность смеси цианида и меди при их соотношении 2 : 1 весьма мала. При таком соотношении весь цианид пошел бы на образование комплексного иона $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Количество меди, которое может быть использовано для активации, будет ограничиваться [на основании уравнения (VI.24)] возрастающей концентрацией ионов, освобождающихся при разрушении комплексного иона $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ в результате сорбции меди поверхностью сфалерита. Например, при рН 8 и $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на основании уравнения (VI.24), $[\text{CN}^-]$ не должна превышать $1,48 \cdot 10^{-7}$ моль/л, т. е. составлять доли процента от исходной $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]$. Такой же будет и активирующая способность смеси цианида и меди, взятых в соотношении 2 : 1, если цианид не будет расходоваться на побочные реакции. Даже незначительное превышение этого соотношения предотвратит дальнейшую активацию или вызовет дезактивацию уже активированной поверхности сульфидов цинка и депрессию их флотации. Результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными работ (Абрамов, 1978; Околович и Фигуркова, 1977; Toshiaki, 1960—1961), приведенными на рис. 6.15.

Рис. 6.15. Влияние соотношения концентраций ионов цианида и меди на поглощение из раствора поверхностью сфалерита ионов меди (1) — по данным (Околович и Фигуркова, 1977), этилового ксантогената (3) — по данным (Toshiaki, 1960—1961) и флотуемости минерала (2) — по данным (А.А. Абрамов, 1978)



Оценка концентраций реагентов, необходимых для предотвращения активации сульфидных минералов цинка, может быть проведена на основе приведенных выше уравнений.

Основным условием, которому должен удовлетворить любой режим дезактивации или предотвращения активации, является снижение концентрации активирующих ионов меди в жидкой фазе пульпы до значений ее, меньше необходимой для активации сфалерита в рассматриваемых условиях.

Например, если для предотвращения активации используется цианид, то необходимая для этого концентрация цианидных ионов должна быть не меньше критической в граничных условиях активации-дезактивации, описываемых уравнением (VI.24). Приведенные на рис. 6.15 результаты исследований показывают, что превышение соотношения цианида к меди, равного 2 : 1, и нарушение тем самым условия, описываемого уравнением (VI.24), предотвращает активацию и флотацию сфалерита (кривые 1 и 2). Следовательно, уравнение (VI.24) может быть принято в качестве задания функциональному блоку системы автоматического регулирования условий, предотвращающих активацию сульфидов цинка в соответствующих циклах селективной флотации.

Создание условий, описываемых уравнением (VI.24), не будет вызывать (при обычных значениях pH) депрессию флотации сульфидов меди. В этом можно убедиться, приравняв значения $\lg ([Cu(CN)_2]/[CN^-]^2)$ из уравнения (VI.24) и из уравнений (3.55) — (3.58), описывающих условия полной флотации сульфидов меди в присутствии цианидных ионов. Даже для халькопирита крити-

ческое значение рН при $[\text{But Kx}] = 10^{-4}$ моль/л составляет 12,2, для других сульфидов меди — более 13,8.

На практике цианид подается обычно вместе с цинковым купоросом в весовом соотношении их от 1 : 10 до 1 : 2 (режим Шеридана — Гриссвольда). При этом часть загружаемых реагентов будет находиться в пульпе в виде осадков цианида и гидроксида цинка. Условие их одновременного существования определяется на основании реакции (Е) уравнением (F).

Сопоставление имеющейся концентрации цианидных ионов ($[\text{CN}^-]_{\text{им}}$), обусловленной присутствием в пульпе цианида цинка [уравнение (F)], и критической их концентрации ($[\text{CN}^-]_{\text{кр}}$) в граничных условиях активации сфалерита солями меди [уравнение (VI.24)] показывает [уравнение (VI.25)], что при $\text{pH} > 5,9$ активация сфалерита при $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3}$ моль/л невозможна. В свою очередь, подставляя значение $[\text{CN}^-]$ из уравнения (F) в уравнение (VI.24), получим уравнение (VI.26), из которого следует, что в присутствии цианида цинка необходимая для активации сфалерита концентрация растворенной меди в пульпе в виде ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ в обычных условиях флотации вряд ли достижима.

$$\lg ([\text{CN}^-]_{\text{им}}/[\text{CN}^-]_{\text{кр}}) = -5,2 - 1/2 \lg [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + 5/8 \text{ pH}, \quad (\text{VI.25})$$

$$\lg [\text{Cu}(\text{CN})_2^-]_{\text{необх}} = -10,4 + 5/4 \text{ pH}. \quad (\text{VI.26})$$

Возможность полной флотации сульфидов меди в присутствии цианида цинка в пульпе можно оценить, сопоставляя значения имеющейся концентрации цианидных ионов из уравнения (F) и критической их концентрации из уравнений (3.55)—(3.58), описывающих условия флотации сульфидов меди в присутствии цианидных ионов.

Результаты проведенных расчетов и экспериментальных исследований показывают (рис. 6.16), что в принятых условиях (при $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3}$ моль/л и $[\text{But Kx}] = 10^{-4}$ моль/л) превышение $[\text{CN}^-]_{\text{им}}$ над $[\text{CN}^-]_{\text{кр}}$ и начало депрессии флотации наблюдаются при значениях рН: 8,7 — для халькопирита; 8,8—8,9 — для борнита и ковеллина; 9,3 — для халькозина. Критические значения рН, отвечающие началу депрессии флотации сульфидов меди, возрастают с увеличением и снижаются с уменьшением концентрации собирателя и ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ в пульпе (рис.

6.17). При флотации медно-цинковых руд значения $\lg [\text{Cu}(\text{CN})_2^-]$ и $\lg [\text{But Kx}^-]$ в жидкой фазе пульпы обычно изменяются от $-5,0$ до $-4,5$. Расчетные критические значения pH для халькопирита в этом случае будут находиться в пределах $7,4—7,8$, что полностью совпадает с используемыми на практике значениями pH $7,4—7,7$. Такие значения pH необходимы также для улучшения депрессии флотации сульфидов железа (см. рис. 3.27).

Если для предотвращения активации сфалерита используется сульфид или гидросульфид натрия или аммония, то необходимую концентрацию сульфидных ионов в пульпе ($[\text{S}^{2-}]_{\text{необх}}$) можно рассчитать, используя в уравнении (VI.27), полученном на основании реакции (6.10), вместо $\lg [\text{Cu}^{2+}]$ значение правой части уравнения (VI.8), характеризующего граничные условия активации-деактивации сфалерита ионами меди [см. уравнение (VI.28)].

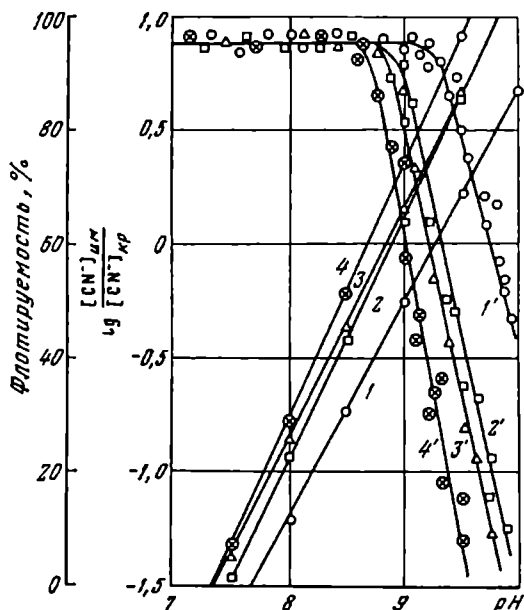


Рис. 6.16. Влияние pH на значение соотношения имеющейся ($[\text{CN}^-]_{\text{им}}$) и критической ($[\text{CN}^-]_{\text{кр}}$) концентраций цианидных ионов (1—4) и флотируемость (1'—4') халькозина (1, 1'), борнита (2, 2'), ковеллина (3, 3') и халькопирита (4, 4') в присутствии цианида цинка при $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3}$ моль/л и $[\text{But Kx}^-] = 10^{-4}$ моль/л

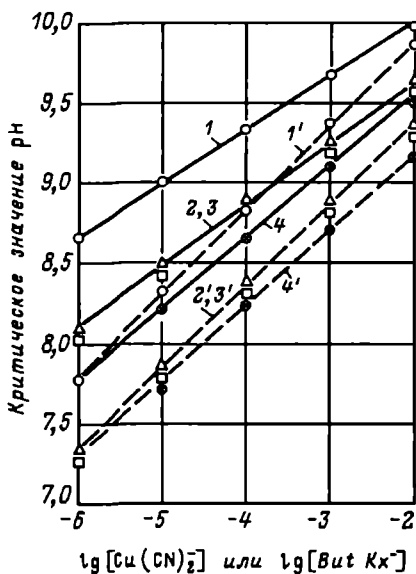


Рис. 6.17. Влияние значения концентрации бутилового ксантогената (1—4) при $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3}$ моль/л и $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ионов (1'—4') при $[\text{But Kx}^-] = 10^{-4}$ моль/л в пульпе на критическое значение pH при флотации халькозина (1, 1'), борнита (2, 2'), ковеллина (3, 3') и халькопирита (4, 4') в присутствии цианида цинка

Значения необходимой для предотвращения активации сфалерита $[\text{S}^{2-}]$ при всех значениях pH и обычно используемых концентрациях ксантогената в пульпе меньше критических значений

$[\text{S}^{2-}]$ при флотации сульфидов меди. Это следует из сопоставления значений $\lg [\text{S}^{2-}]$, полученных соответственно по уравнению (VI.28) и уравнениям (4.10)—(4.13).



$$\lg [\text{S}^{2-}] = -36,1 - \lg [\text{Cu}^{2+}], \quad (\text{VI.27})$$

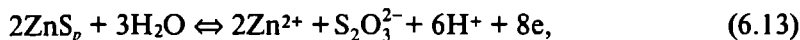
$$\lg [\text{S}^{2-}] = -36,8 + 2\text{pH}, \quad (\text{VI.28})$$



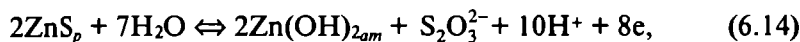
$$\lg [\text{S}^{2-}] = -22,0 - \lg [\text{Zn}^{2+}], \quad (\text{VI.29})$$



$$\lg [\text{S}^{2-}] = -18,85 - \lg [\text{Fe}^{2+}], \quad (\text{VI.30})$$



$$E = 0,319 + 1/4 \cdot 0,059 \lg [\text{Zn}^{2+}] + 1/8 \cdot 0,059 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 3/4 \cdot 0,059 \text{pH}, \quad (\text{VI.31})$$

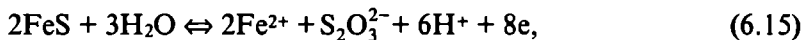


$$E = 0,50 + 1/8 \cdot 0,059 \lg [S_2O_3^{2-}] - 5/4 \cdot 0,059 \text{ pH}, \quad (\text{VI.32})$$

$$\lg [Zn^{2+}] = 12,17 - 2 \text{ pH}, \quad (\text{VI.33})$$

$$\lg [S^{2-}]_{\text{им}} = -34,27 + 2 \text{ pH}, \quad (\text{VI.34})$$

$$\lg ([S^{2-}]_{\text{им}}/[S^{2-}]_{\text{необх}}) = 2,53, \quad (\text{VI.35})$$



$$E = 0,271 + 1/4 \cdot 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}] + 1/8 \cdot 0,059 \lg [S_2O_3^{2-}] - 3/4 \cdot 0,059 \text{ pH}, \quad (\text{VI.36})$$

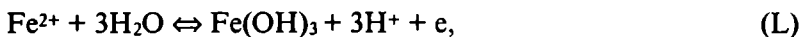
$$\lg [\text{Fe}^{2+}] = 10,63 - 9/5 \text{ pH} - 1/10 \lg [S_2O_3^{2-}], \quad (\text{VI.37})$$

$$\lg [S^{2-}]_{\text{им}} = -29,48 + 9/5 \text{ pH} + 1/10 \lg [S_2O_3^{2-}], \quad (\text{VI.38})$$

$$\lg ([S^{2-}]_{\text{им}}/[S^{2-}]_{\text{необх}}) = -7,02 - 1/5 \text{ pH} ([S_2O_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ моль/л}). \quad (\text{VI.39})$$

При наличии в пульпе солей цинка, обычно загружаемых для депрессии сфалерита, и солей железа, загружаемых или образующихся при окислении сульфидов железа, они взаимодействуют с сульфидными ионами, образуя так называемые «коллоидные поглотители», предложенные в свое время В.А. Малиновским (Соболев и Фишман, 1960). Представляя собой тонкодисперсные осадки сульфидов цинка и железа, обладающие очень большой поверхностью, они энергично поглощают из пульпы ионы меди, которые могли бы активировать сульфиды цинка. Причиной поглощения является образование сульфида меди под действием сульфидных ионов, обусловленных своим появлением в пульпе протеканием реакций (6.11) и (6.12).

Численные значения $[S^{2-}]$ в присутствии осадка сульфида цинка в пульпе можно определить на основании реакции (6.11) по уравнению (VI.29) после подстановки вместо $[Zn^{2+}]$ его значения из уравнения (VI.33), полученного на основании одновременно протекающих реакций (6.13) и (6.14) и одинаково справедливых уравнений (VI.31) и (VI.32) [см. уравнение (VI.34)]. Аналогичным образом на основании реакций (6.12), (6.15), (L) и уравнений (VI.30), (VI.36), (M), (VI.37) получим уравнение (VI.38), характеризующее численные значения $[S^{2-}]$ при различных значениях pH в присутствии осадка сульфида железа в пульпе.



$$E = +1,056 - 3 \cdot 0,059 \text{ pH} - 0,059 \lg [\text{Fe}^{2+}]. \quad (\text{M})$$

Сопоставление численных значений имеющейся $[\text{S}^{2-}]$ в присутствии осадка ZnS [уравнение (VI.34)] и FeS [уравнение (VI.38)] с необходимой для предотвращения активации сфалерита ионами меди [уравнение (VI.28)] показывает [см. уравнения (VI.35) и (VI.39)], что при всех значениях pH имеющаяся $[\text{S}^{2-}]$ больше необходимой (рис. 6.18) и это должно обеспечивать предотвращение активации неактивированной или дезактивацию активированной цинковой обманки.

Возможность флотации сульфидов меди в присутствии осадков сульфида цинка или железа определяется соотношением имеющейся [уравнение (VI.35) или (VI.39)] и критической [уравнения (3.55)—(3.58)] концентраций ионов S^{2-} в пульпе. Влияние

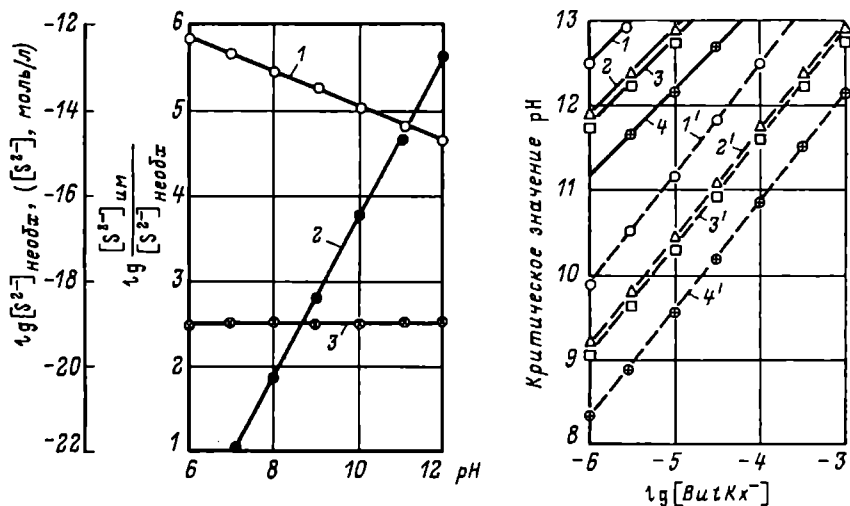


Рис. 6.18. Влияние pH на значение необходимой для предотвращения активации сфалерита солями меди концентрации сульфидных ионов (2) и на соотношение имеющейся и необходимой концентраций сульфидных ионов в присутствии осадков сульфида цинка (3) и сульфидов железа (1) в пульпе

Рис. 6.19. Влияние концентрации бутилового ксантогената на критическое значение pH при флотации халькозина (1, 1'), ковеллина (2, 2'), борнита (3, 3') и халькопирита (4, 4') в присутствии осадков сульфида цинка (1—4) и сульфида железа (1'—4')

концентрации собирателя при этом на критическое значение рН при флотации сульфидов меди изображено на рис. 6.19. Приведенные результаты показывают, что в присутствии осадков сульфида железа и обычных концентрациях бутилового ксантогената в пульпе ($[But Kx] = 3 \cdot 10^{-6} — 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) допустимые значения рН при селективной флотации сульфидов меди не должны превышать 9—10 (см. рис. 6.19, кривая 4'), что и наблюдается обычно на практике (Бочаров и Рыскин, 1993).

Предотвращение активации сфалерита является важным, но не всегда достаточным условием эффективной депрессии его флотации, поскольку сфалерит по граням спайности имеет молекулярную поверхность, может адсорбировать углеводороды и хотя не полностью, но флотировать (Митрофанов, 1967). Для депрессии сфалерита, не содержащего примесей меди, в таких случаях достаточно загрузки одного цинкового купороса.

Депрессирующее действие цинкового купороса на сфалерит связывают с налипанием коллоидных цинксодержащих осадков на его поверхности. Такие осадки образуются в пульпе в результате взаимодействия загруженного цинкового купороса с растворенной углекислотой воздуха и содержат в своем составе гидроксильные и карбонатные ионы. В нейтральной и щелочной средах цинксодержащие осадки налипают на поверхность всех сульфидных минералов (галенита, пирита, халькопирита, сфалерита), но сильное депрессирующее действие оказывают только на сфалерит (Богданов и др., 1990; Гросман и Хаджиев, 1966). Причиной селективности депрессирующего действия цинкового купороса может быть одноименный катион в осадке и на поверхности сфалерита, что улучшает закрепление осадка на минерале и способствует образованию более плотного и более прочного шламового покрытия на сульфидах цинка по сравнению с другими сульфидами.

Наибольшая депрессирующая способность осадков наблюдается в момент их образования, когда кристаллическая решетка еще не сформировалась и ненасыщенные валентные связи осадка компенсируются ненасыщенными связями поверхности сфалерита. Кристаллические осадки, например $Zn(OH)_2$, получаемые при дополнительной загрузке едкого натра в пульпу (до $pH < 11$), не депрессируют флотации сфалерита. В кислой среде цинковый купорос также не является депрессором для сфалерита, так как в этих условиях осадков не образуется.



$$K = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-17.05}, \quad (\text{VI.40})$$



$$K = ([\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]/[\text{Zn(OH)}^+]) = 10^{-4.34}, \quad (\text{VI.41})$$



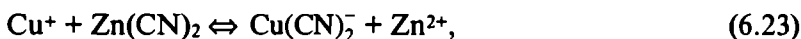
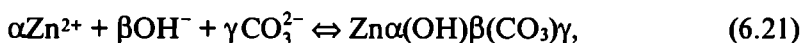
$$K = [\text{H}^+][\text{H ZnO}_2^-] = 10^{-16.65}, \quad (\text{VI.42})$$



$$K = ([\text{H}^+][\text{ZnO}_2^{2-}]/[\text{H ZnO}_2^-]) = 10^{-13.1}, \quad (\text{VI.43})$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad (\text{VI.44})$$



Результаты проведенных расчетов с учетом реакций (6.16) — (6.20) и выражений констант их равновесия (VI.40) — (VI.44) показывают (рис. 6.20), что минимальной растворимостью и максимальной устойчивостью осадки гидроксида цинка в объеме пульпы и на поверхности сфалерита обладают при значениях pH 9,0—9,5. По данным П.Г. Хаджиева и Л.И. Гросмана (рис. 6.20, кривые 1, 4, 5) и А.С. Конева (Соболев и Фишман, 1960), лучшие результаты депрессии сфалерита цинковым купоросом и максимальная селективность флотации достигаются именно в этой области значений pH 9,0—9,4.

Прочность связи осадка с поверхностью, как и селективность его налипания, очевидно, определяется числом взаимно компенсированных связей при закреплении и соответствием параметров кристаллических решеток осадка и минерала. Во всех случаях, однако, она гораздо меньше прочности связи хемосорбированного ксантогената; поэтому закрепление осадка

протекает без вытеснения собирателя с поверхности. Депрессия минерала осуществляется в основном за счет закрепления гидрофильных частиц осадка, перекрывающих гидрофобизирующее действие аполярных цепей собирателя, размеры которых значительно меньше размеров частиц осадка.

В зависимости от конкретных особенностей вещественного состава перерабатываемого сырья могут использоваться смеси цинкового купороса с различными реагентами.

Смесь цинкового купороса и соды используется главным образом для флотационного отделения сульфидов меди и железа от сульфидов цинка в процессе обезмеживания и обезжелезнения черновых цинковых концентратов. Л.И. Гросманом и П.Г. Хаджиевым (1966) показано, что в условиях депрессии сфалерита цинковым купоросом в содовой среде образуются аморфные осадки основного карбоната цинка с размером частиц от десятых долей микрона до нескольких микрон. Эффективность депрессии сфалерита такими осадками уменьшается при повышении температуры пульпы, при повышении pH

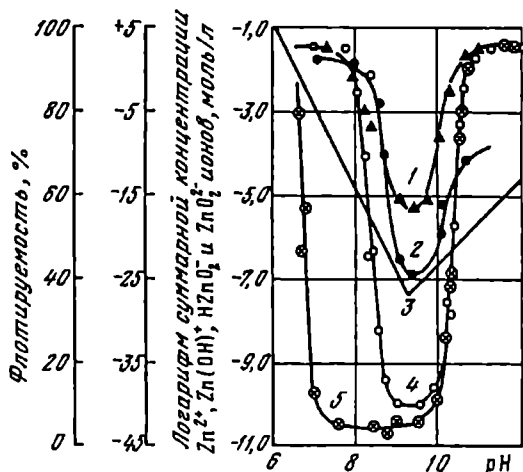


Рис. 6.20. Влияние pH на значение суммарной концентрации Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$, $HZnO_2^-$ и ZnO_2^{2-} ионов в растворе (3) в присутствии осадка гидроксида цинка, его электрокинетический потенциал (2), флотированность природно-активированного сфалерита в среде едкого натра без депрессора (1) и с цинковым купоросом (1,33 г/л) в среде едкого натра (4) и в содовой среде (5) при исходной концентрации бутилового ксантогената 12 мг/л (по данным П.Г. Хаджиева и Л.И. Гросмана, 1966)

пульпы более 10,5, добавке в пульпу жидкого стекла, введении в пульпу ионов меди, увеличении продолжительности и интенсивности перемешивания, увеличении дозировки собирателя, т. е. при всех мероприятиях, вызывающих ослабление прочности связи или удаление осадка с минеральной поверхности. В оптимальных условиях расход цинкового купороса составляет обычно 2—4 кг/т, а соды — около 1 кг/т черного цинкового концентрата.

Смесь цинкового купороса с едким натром представляет собой щелочной раствор цинкатов ($\text{pH} > 11$). Цинкаты хорошо депрессируют сфалерит, не оказывая депрессирующего действия на галенит, халькопирит и пирит (Конев и др., 1966). При разделении сульфидов меди от сфалерита цинкаты дают более высокие результаты по сравнению с цианидами, так как, в отличие от цианидов, они не снижают флотлируемости сульфидов меди. Механизм депрессирующего действия цинкатов недостаточно исследован. Предполагается, что в момент загрузки цинкатные ионы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ избирательно закрепляются на сфалерите через атом кислорода гидроксильной группы вследствие одинаковой электронной конфигурации и геометрической структуры цинкатных ионов и элементов кристаллической решетки сфалерита, близости размеров и одинаковых центральных атомов тетраэдров цинкатных ионов и сфалерита. Расход цинкового купороса при цинкатном методе депрессии сфалерита составляет 2,5 кг/т, а едкого натра — 3 кг/т коллективного концентрата.

При использовании смеси цинкового купороса с цианидом в режиме Шеридана — Гриссвольда в результате протекания реакций (6.21) и (6.22) основными формами нахождения реагентов в пульпе будут осадки гидратокарбоната цинка $[\text{Zn}_a(\text{OH})_b(\text{CO}_3)_c]$ и цианида цинка $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$. Депрессирующее действие смеси цианида с цинковым купоросом может быть при этом обусловлено: дезактивацией сфалерита путем понижения концентрации ионов меди в пульпе по реакциям (6.23) и (6.24); растворением образовавшихся на поверхности активированных сульфидов цинка и железа соединений собирателя; налипанием гидрофильных тонкодисперсных осадков цианида и гидратокарбоната цинка (Абрамов, 1993). В результате этого при обычных значениях pH 7,5—9,0, создаваемых содой, смесь цианида и цинкового купороса сильно депрессирует флотацию сульфидов цинка и железа.

В качестве сульфоксидных соединений используются сернистый газ, или диоксид серы (SO_2), сернистая кислота (H_2SO_3), ее соль (Na_2SO_3), тиосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), гидросульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) и некоторые другие соединения. Образующиеся в пульпе при загрузке этих реагентов сульфоксидные ионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ и продукты их гидролиза термодинамически неустойчивы и постепенно окисляются до конечного продукта — иона SO_4^{2-} . В процессе окисления, сопровождающегося поглощением кислорода из пульпы, они переходят друг в друга; поэтому при загрузке любого сульфоксидного соединения в пульпе присутствует смесь сульфоксидных ионов и меняется только соотношение их концентраций (Абрамов, 1993).

В слабокислых средах наиболее сильными подавителями флотации пирита и сфалерита могут быть сернистая кислота и ее соли, и слабощелочной — сульфит- и тиосульфат-ионы, а в средах с $\text{pH} > 9,5$ — тиосульфат- и сульфид-ионы (Бочаров и Рыскин, 1993).

Механизм действия сульфоксидных соединений, обладающих восстановительными свойствами, изучен недостаточно. В.М. Арашкевич и Ф.И. Нагирняк (Соболев и Фишман, 1960) связывают депрессирующее действие этих реагентов с их воздействием на устойчивость ксантогената, а С.И. Митрофанов и Л.А. Глазунов — с поглощением кислорода (рис. 6.21) и изменением окислительно-восстановительного потенциала пульпы (Дуденков и др., 1969). Предполагают также, что причиной их депрессирующего действия является понижение концентрации ионов двухвалентной меди в пульпе за счет образования устойчивых комплексных ионов и восстановления (Дуденков и др., 1969). Депрессирующее действие сернистого газа обусловлено предпочтительным его окислением по отношению к окислению ксантогената (Leppinen et al., 1995).

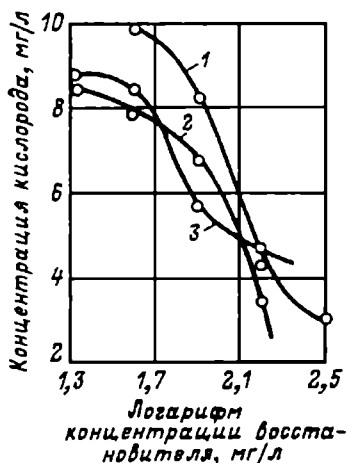


Рис. 6.21. Влияние концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1), Na_2SO_3 (2) и Na_2S (3) на концентрацию кислорода в растворе

Наиболее высокие технологические показатели селективной флотации достигаются при использовании в качестве депрессора смеси сульфоксидных соединений с солями тяжелых металлов.

Так, смесь сульфита натрия и сульфата железа хорошо депрессирует флотацию сульфидов цинка и железа, практически не оказывая влияния, а иногда даже активируя флотацию сульфидов меди, и особенно халькопирита. Поэтому результаты отделения сульфидов меди от сульфидов цинка и железа при использовании данной смеси реагентов (при расходе около 3 кг/т коллективного концентрата) получаются более высокими или не хуже, чем с цианидом (Абрамов, 1983).

Смесь сульфита натрия (0,3—1,0 кг/т) с цинковым купоросом (0,5—2,0 кг/т) слабее депрессирует сфалерит, чем цианиды, но если в руде содержится значительное количество растворимых в цианиде вторичных сульфидов меди или присутствуют, хотя бы в малых количествах, карбонаты меди, то хорошая депрессия сфалерита цианидами не достигается. В таких случаях лучшие результаты получаются при использовании в качестве депрессора сфалерита и пирита смеси цинкового купороса с сульфитом натрия (Абрамов, 1983).

Ферри- и ферроцианиды (50—100 г/т) применяются только при разделении медно-цинковых концентратов и продуктов, медь в которых представлена главным образом ее вторичными сульфидами. Депрессия флотации сульфидов меди обычно не сопровождается вытеснением собирателя и обусловлена гидрофилизующим действием депрессора, сорбированного свободными участками минеральной поверхности (Богданов и др., 1959). Значительную роль при этом, как отмечалось ранее (см. главу 5), играет налипание на поверхность депрессируемых минералов тонких частиц нерастворимых «смешанных» феррицианидов с возникновением химической связи между поверхностью минерала и частицей «смешанного» феррицианида (Богданов и др., 1959). Обязательным условием эффективности образования таких связей является соответствие структур поверхности минерала и осадка. Депрессор селективно закрепляется и подавляет флотацию только минералов с определенной структурой их поверхностного слоя. Активированный сфалерит, несмотря на наличие катионов меди на его поверхности, не сорбирует осадки феррицианидов тяжелых минералов и не де-

прессируется в их присутствии, тогда как вторичные сульфиды меди такими осадками депрессируются достаточно эффективно при значениях pH не более 8 (см. рис. 5.6).

В некоторых медно-цинковых рудах, содержащих значительное количество вторичных окисленных минералов и растворимых солей меди, сфалерит активирован настолько сильно, что флотируется подобно халькозину или ковеллину и отделить его от медных минералов крайне сложно. Сфалерит не депрессируется, пока ионы меди, находящиеся в пульпе, не будут удалены из нее, а активирующая пленка на его поверхности не отмыта, например, с помощью цианида. Для депрессии медных минералов в этом случае С. Козо и И. Сумио предложено использовать растворимый крахмал (Абрамов, 1983).

Характерным для флотации медно-цинковых руд является сочетание нескольких реагентов-депрессоров, в том числе: цианида, растворяющего ксантогенатные соединения меди на поверхности сфалерита; сернистого натрия, связывающего ионы меди и предотвращающего активацию цинковой обманки; сульфоксидных соединений (сернистой кислоты, сульфита натрия, тиосульфата натрия, бисульфита аммония), изменяющих окислительно-восстановительный потенциал пульпы и скорость окисления сульфидных ионов и минералов в пульпе; цинкового или железного купороса, образующих с гидроксильными, карбонатными, цианидными и сульфоксидными ионами в определенных условиях соединения, гидрофилизирующие поверхность сфалерита, и щелочи (соды или извести). Применяемое сочетание реагентов обеспечивает депрессию и сульфидов железа. Следует отметить, что содержание цианида в реагентных смесях постепенно уменьшается и к настоящему времени на некоторых фабриках применение цианида полностью исключено.

Эффективность действия реагентов-депрессоров при селективной флотации медно-цинковых руд в значительной мере определяется степенью близости расхода собирателя к оптимальному. Избыточный расход собирателей в коллективном и медном циклах приводит обычно к резкому снижению эффективности действия подавителей, несмотря на увеличение их расхода, и значительному возрастанию потерь металлов в различных концентратах.

6.3. СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ

Многосортность медно-цинковых руд и колебания в вещественном составе затрудняют ведение технологического процесса в заданном режиме, вызывают колебания показателей обогащения. В связи с этим на ряде предприятий (например, на «Учалинском», «Гайском» и других) предусмотрены селективные выемка и дробление, складирование и шихтовка руд в карьерах и усреднение на складах фабрик. Такое усреднение руды обеспечивает прирост извлечения меди и цинка на 1—2 % (Бочаров и Рыскин, 1993).

Следует учитывать, однако, что колчеданные медно-цинковые руды в значительно большей степени, чем руды других цветных металлов, подвержены окислительным процессам, которые сопровождаются изменением физико-химических свойств сульфидных минералов. В связи с этим необходимо избегать длительного их хранения на открытых складах; содержание сульфатов тяжелых металлов в «лежалой» руде возрастает в несколько раз по сравнению со свежедобытой рудой, что приводит к активации сфалерита и ухудшению селекции (Абрамов, 1983).

Предварительно грохочение перед I стадией дробления, как правило, не применяют (грохочение исходной руды включено только в схему фабрики «Фокс». Предварительное грохочение перед II стадией дробления (например, на фабриках «Кид Крик» и «Руттен») и выделение готового продукта из питания дробилки позволяет избежать запрессовки короткоконусных дробилок III стадии при прохождении влажной или заснеженной руды.

В рудах большинства месторождений порядок раскрытия сульфидных минералов следующий: пирит, халькопирит, сфалерит. Различие в степени раскрытия минералов зависит от размера вкрапленности, текстурно-структурных особенностей, но не в меньшей степени — от типа и степени метаморфизма, генезиса месторождений. В рудах, образованных в условиях термального метаморфизма, наблюдается достаточно полное раскрытие сульфидов, в слабометаморфизованных рудах — раскрытие сульфидов значительно меньше.

Для большинства медно-цинковых фабрик характерно применение двух- и трехстадиальных схем дробления и измельчения.

Измельчение руды на медно-цинковых фабриках Канады и Японии обычно проводят в две стадии — в стержневых и шаровых мельницах — до крупности 60—70 % класса $-0,074$ мм. Редко крупность измельчения перед селективной флотацией превышает 70—75 % класса $-0,074$ мм (фабрики «Маттагами», «Фокс», «Руттен», «Хитачи», «Ханава»).

Так, например, на фабрике «Маттагами» в цикл измельчения поступает руда крупностью -18 мм; I стадия проводится в стержневой мельнице, работающей в открытом цикле; II — в шаровой, работающей в замкнутом цикле с аэратором; III — в шаровой, работающей в замкнутом цикле с гидроциклонами. В сливе гидроциклонов, поступающих на флотацию, содержатся 80 % класса $-0,074$ мм. При измельчении до такой крупности высвобождается 87 % сфалерита и 83 % содержащегося в руде халькопирита.

На фабриках Скандинавии широко используют рудно-галечное измельчение, что вызвано наличием в руде большого количества кварца и пирита, делающих ее необычайно абразивной, вызывающей повышенный износ шаров, стержней и футеровки (Неваева, 1976). Причем если на норвежской фабрике «Гронг Грубер» оно осуществляется в одну стадию, то на финских фабриках «Пюхасалми», «Керетти» и шведской фабрике «Стекенъок» — в нескольких стадиях измельчения (до 65 % класса -44 мкм) (Бочаров и Рыскин, 1993).

При совершенствовании схем самоизмельчения особое внимание уделяется решению проблем, связанных с накоплением материала критической крупности. На фабрике «Пюхасалми» при переработке руды, содержащей 35,6 % серы, для удаления пустой породы из материала критической крупности применяют тяжелосреднюю сепарацию. Тяжелую фракцию (сульфиды) возвращают в цикл измельчения; легкую фракцию используют в дальнейшем в качестве закладочного материала. Применение этого процесса позволило увеличить производительность мельниц самоизмельчения на 300 %. На фабрике «Локкен» (содержание в руде пирита 70—75 %) тяжелосредняя сепарация включена в цикл дробления. Полученная тяжелая фракция (сульфидная часть) делится на грохоте на три фракции: $-130 + 50$; $-50 + 20$ и -20 мм, направляемые в различные бункеры, из которых класс $-50 + 20$ мм поступает в качестве дробящей среды в галечную мельницу, а остальные два — в

строго определенной пропорции в мельницу самоизмельчения (Бочаров и Рыскин, 1993).

Многостадияльное измельчение применяют на фабриках Китая и России, перерабатывающих руды цветных металлов, в связи с тонким проращением основных минералов и высоким содержанием мелкозернистого пирита (Абрамов, 1983).

При переработке медно-цинково-пиритных руд используют как прямую селективную, так и коллективные схемы флотации с развитой стадийностью измельчения и флотации, доизмельчением грубых медных и цинковых концентратов или промпродуктов флотации, осуществляемым в отдельных циклах.

Выбор технологической схемы определяется вещественным составом руды, характером вкрапленности сульфидных минералов, степенью их окисления, содержанием пирита и вторичных минералов меди, степенью активации сульфидов цинка.

Так, схема прямой селективной флотации с последовательным выделением медного, цинкового и пиритного концентратов используется при флотации первичных вкрапленных и сплошных колчеданных руд, характеризующихся небольшим количеством в них вторичных сульфидов меди, незначительной активацией сульфидов цинка и возможностью раскрытия минералов без чрезмерно тонкого измельчения. К таким рудам относится значительная часть медно-цинковых руд Канады, Швеции, США и Финляндии. При их обогащении по схеме прямой селективной флотации обеспечивается получение наиболее высоких технологических показателей, отчасти и потому, что отделить сульфидные минералы меди от цинковых легче до активации сульфидов цинка, которая потребовалась бы в случае коллективной флотации.

На большинстве фабрик Канады, США, Японии и Финляндии первичные медно-цинковые руды флотируют по довольно простой схеме с перечисткой концентратов и промпродуктовой флотацией в каждом цикле и возвратом хвостов перечистки и промпродуктов в основную флотацию. Циклы медной и цинковой флотаций обычно состоят из основной, одной-двух контрольных операций флотации, одной-двух перечисток медного и двух-четырех перечисток цинкового концентратов. Отдельная переработка промежуточных продуктов в медном (например, на японской фабрике «Симокава») и цинковом циклах проводится сравнительно редко. Цикл пиритной флотации состоит из основной флотации и не более чем одной перечисточной и контрольной операций флотации.

Если медно-цинковые руды содержат значительные количества вторичных сульфидов меди, то лучшие результаты обогащения получают, как правило, при использовании схем коллективно-селективной флотации. Возникающие трудности использования в этом случае схемы прямой селективной флотации обусловлены тем, что в процессе измельчения и флотации ковеллин и халькозин, интенсивно окисляясь, вызывают сильную активацию сульфидных минералов цинка и железа, существенно затрудняя их депрессию в цикле медной флотации. Поэтому переработка медно-цинковых руд месторождений, например, Японии, а также Урала (Россия) и Алтая (Казахстан), характеризующихся наличием зон окисления и вторичного сульфидного обогащения, проводится обычно по коллективно-селективным схемам флотации с получением медного, цинкового и пиритного концентратов. Переход со схемы прямой селективной на схему коллективно-селективной флотации на японских фабриках «Камикита», «Осаридзава», «Хитачи» позволил упростить технологическую схему обогащения и увеличить извлечение меди в концентрат (Неваева, 1976).

При резко выраженной «природной» активации сульфидов цинка, большом и переменном количестве в руде растворимых солей меди и шламистого материала, сложного взаимопрорастания разделяемых сульфидов наиболее рациональна схема с предварительной коллективной флотацией всех сульфидных минералов (рис. 6.22, а). Данный вариант особенно выгоден при значительном содержании породы в руде, которая выделяется на ранних стадиях обогащения и дальнейшей обработке подвергается только коллективный концентрат. Это приводит к сокращению оборудования, расхода воды, реагентов и т. д. Основной недостаток — трудность разделения сульфидных минералов, поверхность которых покрыта собирателем, преодолевается предварительной десорбцией собирателя и избытка пенообразователя активированным углем и сернистым натрием перед селективной флотацией коллективного концентрата. Лучшие результаты достигаются по схеме коллективной флотации в сочетании со стадийной флотацией минералов коллективного концентрата.

Применение схемы коллективной и стадийной селективной флотации может оказаться целесообразным и для первичных медно-цинковых руд, если медные и цинковые минералы довольно тесно прорастают между собой, образуя агрегаты,

которые могут быть отделены от основной массы породы при более крупном помоле, чем это требуется для отделения сульфидов друг от друга.

Вариант схемы с двумя приемами коллективной флотации (рис. 6.22, б) используется, когда цинковая обманка находится в руде в виде двух разновидностей: легкофлотируемой, или природно-активированной, и труднофлотируемой, требующей для своей флотации предварительной активации. В концентрат первого приема коллективной флотации, проводимой без добавок активатора, переходят все сульфиды меди, значительная часть пирита и легкофлотируемая часть сульфидов цинка. Во втором приеме коллективной флотации доизвлекают оставшиеся сульфиды цинка и железа после их активации медным купоросом.

Отсутствие предварительной активации в первом приеме коллективной флотации существенно облегчает последующее разделение получаемого медно-цинково-пиритного концентрата. В свою очередь, отсутствие депрессоров при проведении обоих приемов коллективной флотации существенно повышает извлечение сульфидов цинка и железа из руды.

Довольно часто используется схема с предварительной селективной флотацией сульфидов меди и последующей коллективной флотацией сульфидов цинка и железа (рис. 6.22, в). Преимуществом ее перед вариантом коллективной флотации всех сульфидов является то, что сфалерит при флотации сульфидов меди остается неактивированным. Выделение медной головки проводится в условиях естественной флотируемости на ограниченном режиме по расходу вспенивателя или собирателя 1—2 г/т, иногда без подавителя или малом его расходе и строгим регулировании pH среды известью.

При неравномерной вкрапленности сульфидов меди, неблагоприятном соотношении меди и цинка (2 : 1), повышенном содержании вторичных сульфидов меди в руде эффективной оказывается схема (рис. 6.22, г) с предварительным выделением в голове рудного цикла части медных минералов в готовый концентрат с минимальными потерями в нем цинка, получением коллективного медно-цинкового концентрата из хвостов первой медной флотации и последующей его селекции на медный и цинковый концентраты. Первый медный концентрат («медная головка») выделяется обычно при измельчении руды до 70 % класса –74 мкм, а коллективный медно-цинковый кон-

центрат перед селекцией доизмельчается до 90 % класса $-0,043$ мм. По такой схеме, во-первых, значительная часть медных минералов (в том числе более 80 % вторичных минералов меди) выделяется без переизмельчения в богатый медный концентрат; во-вторых, в коллективном концентрате соотношение меди к цинку ($1,2 + 1,5 : 1$) становится более благоприятным для селективной флотации (Бочаров и Рыскин, 1993). Данный вариант технологической схемы оказывается наиболее приемлемым

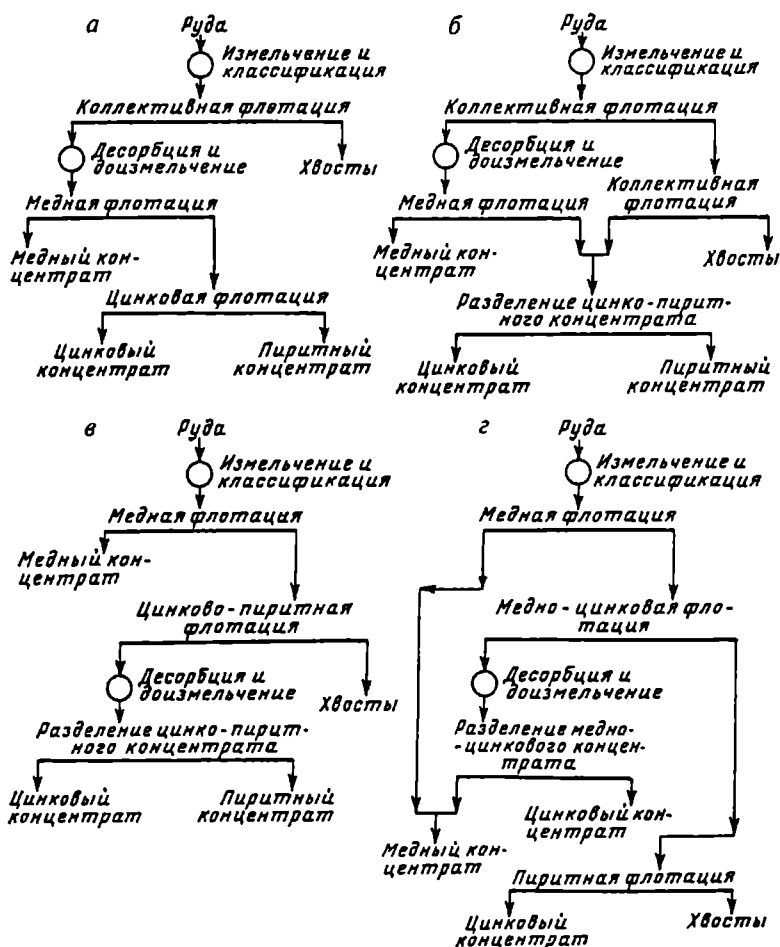


Рис. 6.22. Принципиальные схемы коллективно-селективной флотации медно-цинково-пиритных руд

и в тех случаях, когда в руде присутствуют сульфиды меди, которые при наличии солей двухвалентного железа и при подаче цианида депрессируются вместе с сульфидами цинка.

Выделение части меди в начале рудного цикла можно проводить и между стадиями измельчения, в этом случае для флотации крупнозернистого материала необходимы специальные аэрационный режим и флотационный аппарат колонного или чанового типа.

Схема коллективной флотации минералов меди и цинка с дальнейшим извлечением пирита из хвостов флотации применяется редко в связи с трудностями флотации пирита после депрессии его известью. Ее используют, если значительная часть пирита освобождается из сростков при более грубом измельчении (60—75 % класса — 0,074 мм), чем необходимо для сульфидов меди и цинка, а также при относительно высоком содержании меди и цинка и высоком содержании пирита в руде. С целью освобождения основной массы пирита коллективная медно-цинковая флотация ведется в известковой среде с последующим разделением коллективного концентрата при pH 9—10. В рудах с высоким содержанием флотоактивного пирита депрессия пирита ведется в две стадии: в основной коллективной и промпродуктовой флотации.

Рассматриваемую схему используют также, если цинковая обманка более флотационно активна, чем сульфиды меди, причем полученный медно-цинковый концентрат разделяют, депрессируя обычно медные минералы.

Характерной особенностью всех вариантов схем обогащения медно-цинковых руд является многостадийность измельчения и флотации, дофлотация в отдельном цикле разновидностей сульфидов меди, теряемых в хвостах перемеловки медного концентрата, дофлотация неактивированной разновидности сфалерита, использование межциклового флотации. Так, использование, например, на фабриках «Кам-Котиа», «Руттен» и фабрике «Лейк Дюфо», перерабатывающей богатые массивные медно-цинковые руды с тонкой вкрапленностью сульфидных минералов, схемы двухстадийного измельчения с межциклового медной флотацией в обоих циклах позволило уменьшить переизмельчение халькопирита и улучшить условия депрессии сфалерита (Неваева, 1976).

Чтобы избежать переизмельчения медных минералов при одновременном снижении их потерь в крупных классах, на

фабрике «Руттен» применяют двухстадиальную классификацию в гидроциклонах с межцикловой флотацией во флотационных машинах «Максвелл», на фабрике «Леккен Верк» (Норвегия) — в монокамере для извлечения крупных зерен халькопирита в виде готового медного концентрата. Для этих же целей на медно-цинковых фабриках «Селби» (Канада), «Хаммаслахти» (Финляндия), «Леккен Верк» (Норвегия), «Айтик» (Швеция) в цикле измельчения применяют межцикловую флотацию во флотационной машине «Ским Эйр» фирмы «Оутокумпу». При этом повышается крупность конечного концентрата и его фильтруемость, уменьшается переизмельчение и потери металлов со шламами, снижается расход электроэнергии на 1,5—2,0 кВт · ч/т (Бочаров и Рыскин, 1993).

Сокращение потерь сульфидных минералов в крупных классах хвостов флотации достигается также введением операции контрольной классификации слива гидроциклонов, а в тонких классах — увеличением фронта контрольной флотации, поскольку скорость флотации шламистых частиц меньше скорости флотации частиц оптимальной крупности.

Необходимым условием в обоих случаях является повышение эффективности классифицирующего оборудования. Оно может быть достигнуто посредством применения батарейных гидроциклонов (как, например, на фабрике «Джеко» в Канаде) или трехпродуктовых гидроциклонов, используемых на фабриках России («Урупская» и другие) и Монголии («Эрдэнэт»). Установка трехпродуктового гидроциклона взамен обычного позволяет вывести готовый материал из I стадии классификации, исключить переошламование измельченного материала, перераспределить нагрузку между стадиями измельчения, и классификации, повысить общую эффективность и удельную производительность цикла рудного измельчения, содержание готового класса в питании флотации на 2—5 %, улучшить технологические показатели флотации. Так, например, на Сибайской фабрике за счет уменьшения переизмельчения свободных зерен халькопирита и сфалерита повышено извлечение меди и цинка в одноименные концентраты на 2—3 % и снижено содержание цинка в медном концентрате на 1,5 % (Бочаров и Рыскин, 1993).

Потери металлов могут быть сокращены также организацией доизмельчения до необходимой крупности (обеспечивающей достаточно полное раскрытие сростков минералов) грубых

концентратов или промпродуктов в коллективном, медном и цинковом циклах флотации. Например, на Гайской фабрике осуществили разделение коллективного концентрата без его доизмельчения, но при доизмельчении грубого медного концентрата. В этом случае сростки медных минералов с пиритом, перешедшие в грубый медный концентрат, раскрываются в процессе его доизмельчения. Доизмельчение грубого медного концентрата имеет ряд преимуществ: снижается переизмельчение медных минералов, так как основная масса пирита выделена при разделении коллективного концентрата, что способствует повышению извлечения меди; уменьшается переизмельчение пирита, что облегчает получение пиритного концентрата; улучшаются условия раскрытия сростков в грубом медном концентрате, что повышает качество медного концентрата на 5—7 % (Бочаров и Рыскин, 1993).

Улучшение качества концентратов путем увеличения числа перечисток имеет ряд существенных недостатков: снижается эффективность перечистных операций с увеличением их числа; значительно увеличиваются циркуляционные нагрузки (до 500 %), фронт флотации и повышается энергоемкость процесса, наблюдаются потери ценных компонентов, в том числе благородных металлов, связанные с вредным влиянием шламов и др. В связи с этим предложено вместо перечистных операций осуществлять классификацию грубых концентратов, пенных продуктов перечистных операций на шламы и пески с выводом шламов в готовый концентрат (Бочаров и Рыскин, 1993). Так, например, доводка коллективного концентрата на Гайской, Красноуральской, Среднеуральской фабриках по схеме, изображенной на рис. 6.23, позволяет повысить извлечение меди в коллективный концентрат на 0,6 %, цинка — на 2—3 % при одновременном повышении качества концентрата. Кроме того, замена третьей перечистки концентрата промпродуктового цикла классификацией в гидроциклоне позволила уменьшить фронт флотации в операции перечисток коллективного концентрата на 20 % (Бочаров и Рыскин, 1993). В свою очередь, внедрение аналогичной схемы с выводом шламовой части концентрата второй перечистки в готовый концентрат и перефлотацией песков на Урупской обогатительной фабрике обеспечило повышение качества медного концентрата на 2,0—2,5 % при сохранении или даже некотором увеличении извлечения меди и благородных металлов.

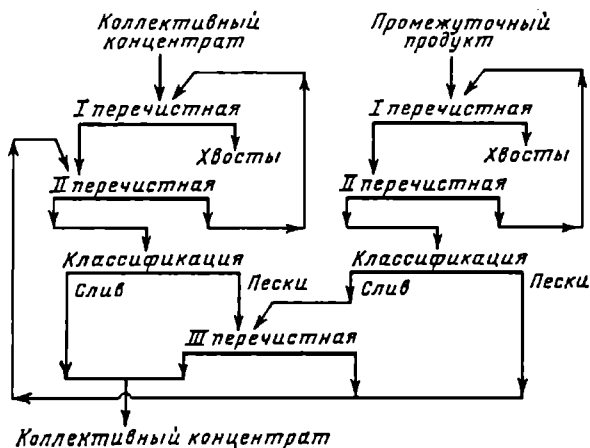


Рис. 6.23. Схема доводки концентратов с использованием классификации

При незначительной активации сульфидов цинка, но наличии в руде растворимых солей меди отдельной обработке реагентами (при повышенном расходе и более длительном времени их контакта с пульпой) могут подвергать или шламистую часть руды, или промпродукты цикла медной флотации с последующей переработкой их в общем или в отдельных циклах. На Карабашской обогатительной фабрике успешно внедрена схема раздельной обработки песковой и шламовой фракций руды собирателями и дробная подача депрессоров в цикл доизмельчения коллективного концентрата и основной медной флотации, позволившие сократить расход реагентов в цикле селективной флотации.

При наличии в руде значительных количеств шламов используют предварительную промывку с последующим раздельным обогащением песковой и шламовой фракций (например, на японских фабриках «Микохата», «Хитачи»). Удаление растворимых солей и шламов на ряде обогатительных фабрик Японии («Каваяма», «Хитачи», «Июшино», «Мотояма», «Миненосава») осуществляется в процессе предварительного обогащения руд в тяжелых суспензиях (Неваева, 1976; Бочаров и Рыскин, 1993). Предварительная промывка глинистых медноцинковых руд включена также в технологическую схему фабрики «Британия» (Канада).

Для некоторых руд характерно настолько тесное взаимопрораствание сульфидов, что даже при использовании развитых стадийальных схем не удается получить удовлетворительных показателей обогащения. Сростки сульфидных минералов, имеющих скрытокристаллическое строение, накапливаются в промежуточных продуктах, переходят в разноименные концентраты, резко снижая их качество. Исследованиями показана перспективность переработки таких руд по комбинированным схемам, включающим операции флотации и гидро- или пирометаллургии (Масляницкий и Беликов, 1986).

6.4. РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ

Реагентные режимы, как и схемы флотации, при обогащении медно-цинково-пиритных руд определяются в значительной мере соотношением минеральных форм меди, степенью активации сульфидов цинка, характером и степенью окисления сульфидов железа. Основные трудности при этом связаны с разделением сульфидов меди и цинка, результаты которого находятся в непосредственной зависимости от эффективности предотвращения активации неактивированной и дезактивации активированной цинковой обманки под действием загружаемых реагентов.

Промышленные способы селекции минералов меди и цинка основаны преимущественно на депрессии сульфидов цинка. Для этого используются цианидные и бесцианидные реагентные режимы.

Цианидные режимы основаны на использовании одного цианида или сочетаний его с цинковым купоросом, сульфитом натрия или сернистым газом.

Наиболее легко разделение сульфидных минералов меди и цинка осуществляется, если сульфиды меди в рудах представлены в основном халькопиритом, присутствие которого обычно не вызывает сильной активации сульфидов цинка. При этом, как правило, используют схему прямой селективной флотации (например, на медно-цинковых фабриках Канады и Скандинавских стран, кроме норвежской фабрики «Рерос») или вариант коллективно-селективной флотации, по которому халькопирит извлекается до активации и флотации сульфидов цинка (см. рис. 6.22, а, г), поскольку флотационное отделение халько-

пирита от активированных и покрытых собирателем сульфидов цинка представляет собой довольно трудную задачу. Такая цинковая обманка очень трудно поддается депрессии, и значительная часть ее переходит в пену даже при больших расходах цианида и высоких значениях рН, вызывающих депрессию халькопирита. Гораздо легче в этих условиях отделить от активированных сульфидов цинка халькозин и борнит, поскольку можно создать более высокую концентрацию цианидных ионов, не опасаясь депрессии названных сульфидов меди. Возникающие трудности при этом обусловлены легкой окисляемостью и растворимостью в цианиде вторичных сульфидов меди, что приводит к созданию высокой концентрации $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ионов в пульпе и необходимости повышения концентрации CN^- ионов, чтобы предотвратить активацию сульфидов цинка и обеспечить их депрессию [см. уравнение (VI.24)].

Понизить концентрацию растворенной меди, представленной медно-цианистыми комплексами, и обеспечить депрессию сульфидов цинка в этих условиях можно посредством применения анионообменной смолы, обладающей повышенной емкостью по отношению к комплексным цианидам металлов (Абрамов и др., 1988 б).

При небольшом содержании в рудах вторичных сульфидов и окисленных минералов меди для депрессии сульфидов цинка и железа используются цианиды кальция и натрия, обеспечивающие подавление флотации всех разностей сфалерита, пирита и пирротина, даже если они несколько активированы ионами меди (Абрамов, 1983; Broekmant, 1991). Флотацию минералов меди при этом проводят при низких значениях рН, отвечающих оптимальным условиям разделения сульфидов меди и железа (см. рис. 3.27). Концентрация цианидных ионов, обеспечивающая в граничных условиях флотации халькопирита [см. уравнение (3.58)] депрессию сульфидов железа, превышает в то же время необходимую концентрацию цианидных ионов для предотвращения активации ионами меди или дезактивации сульфидов цинка [см. уравнение (VI.24)]. В результате этого обеспечивается депрессия флотации не только сульфидов железа, но и сульфидов цинка. Особенности применения цианида в реагентных режимах при флотации сульфидов меди обусловлены различным содержанием благородных металлов в перерабатываемых рудах.

Так, например, медно-цинково-пиритные руды США содержат, как правило, мало золота и серебра и для депрессии сульфидов цинка и железа в цикле медной флотации используют сравнительно высокие расходы цианида кальция (до 110 г/т) и иногда цианид натрия (около 12 г/т), которые подают в операцию перемешивания перед основной медной флотацией. Чтобы сохранить низкие значения pH 7,0—7,3, щелочные реагенты (известь, сода) в цикле медной флотации не используются. Очень редко в операцию перемешивания перед перераспределением медного концентрата подают небольшие количества цинкового купороса в сочетании с цианидом.

Медно-цинково-пиритные руды Канады, наоборот, содержат существенные количества золота и серебра. Чтобы избежать подавления их флотации и потерь с хвостами, на фабриках стремятся сократить расход цианида до минимально необходимого (5—20 г/т) путем использования его в сочетании с реагентами-восстановителями, главным образом сульфитом натрия (250—450 г/т), предотвращающим избыточное окисление сульфидов меди и тем самым возможность активации сульфидов цинка ионами меди в содовой среде.

Для усиления депрессии сульфидов железа при высоком содержании пирита и пирротина в рудах применяется аэрация пульпы перед флотацией. Ее используют, например, практически на всех медно-цинковых фабриках Канады (Бочаров и Рыскин, 1993) перед основной медной флотацией (на фабрике «Руттен»), цинковой («Фокс») или перед обоими этими циклами («Орчан», «Маттагами» и другие). При этом на фабриках «Маттагами», «Норанда», «Квемонт», «Норметалл» вторая стадия измельчения осуществляется в замкнутом цикле с аэраторами.

На фабрике «Маттагами» пульпа из отделения измельчения поступает в два аэратора диаметром 3,6 м и глубиной 6,1 м. Время аэрации 30 мин. Слив аэратора поступает на медную флотацию. Хвосты медного цикла кондиционируют в аэраторе диаметром 3,6 м и глубиной 6,1 м. Все аэраторы снабжены насосами для создания необходимой циркуляции крупнозернистого материала и избежания заиливания чана. Расход воздуха в аэраторе перед медной флотацией 11 м³/мин, перед цинковой — 3,7 м³/мин.

На фабрике «Квемонт» аэратор представляет собой контактный чан диаметром 3,6 м и высотой 6,1 м, куда подается воздух (28—37 м³/мин), обеспечивающий перемешивание пульпы. Движущийся с малой скоростью механизм предупреждает забивание чана твердыми частицами. Скорость перекачивания регулируется с целью поддержания заданной плотности песков, которая автоматически контролируется системой с радиоактивным датчиком.

Практика показала, что предварительная аэрация увеличивает скорость флотации халькопирита и марматита и улучшает качество концентратов, получаемых в первые минуты флотации. На фабрике «Руттен» применение аэрации позволило увеличить извлечение меди в концентрат на 2 %; на фабрике «Фокс» — обеспечило получение цинкового концентрата (при флотации в подогретой до 30 °С пульпе), содержащего 52,5 % цинка при извлечении 87,56 %.

Содержание кислорода в пульпе может служить фактором влияния и контроля флотации сульфидных минералов (Berglund and Forssberg, 1987, 1988, 1989; Parekh and Jordon, 1990).

Селективность разделения сульфидов меди и цинка весьма существенно зависит от способа предварительного кондиционирования пульпы и природы газов при измельчении обычной стальной средой, но почти не зависит при измельчении шарами из нержавеющей стали. Лучшая селективность их разделения наблюдалась при использовании газов с 5%-ным содержанием кислорода в процессе предварительного кондиционирования и воздуха в операциях флотации после измельчения шарами из обычной стали (Yuan et al., 1996 a). При этом установлена заметная зависимость медной флотации от окислительно-восстановительного потенциала пульпы, при граничных его значениях для флотации, равных примерно +75 мВ (н. в. э.) (Yuan et al., 1996 a). Способ регулирования флотации путем поддержания постоянного значения электродного потенциала за счет изменения количества подаваемого в аэратор воздуха разработан и используется фирмой «Оутокумпу» (Томова и Бочаров, 1989).

Трудности разделения медных и цинковых минералов существенно возрастают, когда значительная часть меди в рудах представлена вторичными сульфидными и окисленными минералами, вызывающими сильную активацию сульфидов цинка.

Разделение сульфидов меди и цинка в этих условиях на фабриках обычно достигается применением смеси цианида с цинковым купоросом. (Абрамов, 1983; Lahteenmaki, 1989). Примером является технологический режим, принятый на финской фабрике «Пюхасалми» (рис. 6.24).

Смесь цианида или цианплав (200—600 г/т) и цинкового купороса (700—2000 г/т) до 1967—1968 гг. использовали на уральских фабриках в России. Оптимальные для депрессии сульфидов цинка и железа и флотации сульфидов меди значения pH пульпы составляют 7,0—7,9 (Митрофанов, 1967; Абрамов, 1983; Broekmant, 1991), что практически совпадает с критическими значениями pH при флотации халькопирита в присутствии цианида цинка и обычных концентраций собирателя в пульпе (см. рис. 6.17, кривые 4, 4').

В качестве щелочи используется преимущественно известь. В сочетании с цианидом она обеспечивает наиболее высокие результаты обогащения, наименьший расход цианида и наиболее эффективную депрессию сульфидов железа. Большое значение при этом имеет место подачи извести. Загрузка ее в мельницу и создание высокой щелочности приводят к нарушению селекции. Но если измельчение вести при низкой щелочности с добавками цианида и цинкового купороса при pH 7,4—7,7, а известь добавить перед флотацией, то селекция, особенно по пириту, улучшается даже при щелочности 100—200 мг/л свободной СаО (Соболев и Фишман, 1960).

Если при измельчении руды в пульпе образуется большое количество ионов меди, для связывания которых требуются чрезмерно высокие расходы цианида, то иногда бывает выгоднее осаждать эти ионы частично или полностью загрузками ксантогената (до 250 г/т) в мельницу. Цианид и другие реагенты-депрессоры подаются при этом в голову флотации (Соболев и Фишман, 1960). Увеличение концентраций ксантогенатных и $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ионов в пульпе позволяет за счет возрастания критических значений pH флотации сульфидов меди (см. рис. 6.16 и 6.17) повысить расход извести и тем самым усилить депрессию сульфидов железа, а также увеличить значение pH при флотации до 9,0—9,5 и обеспечить оптимальные условия депрессии сульфидов цинка под действием загружаемого цинкового купороса (см. рис. 6.20).

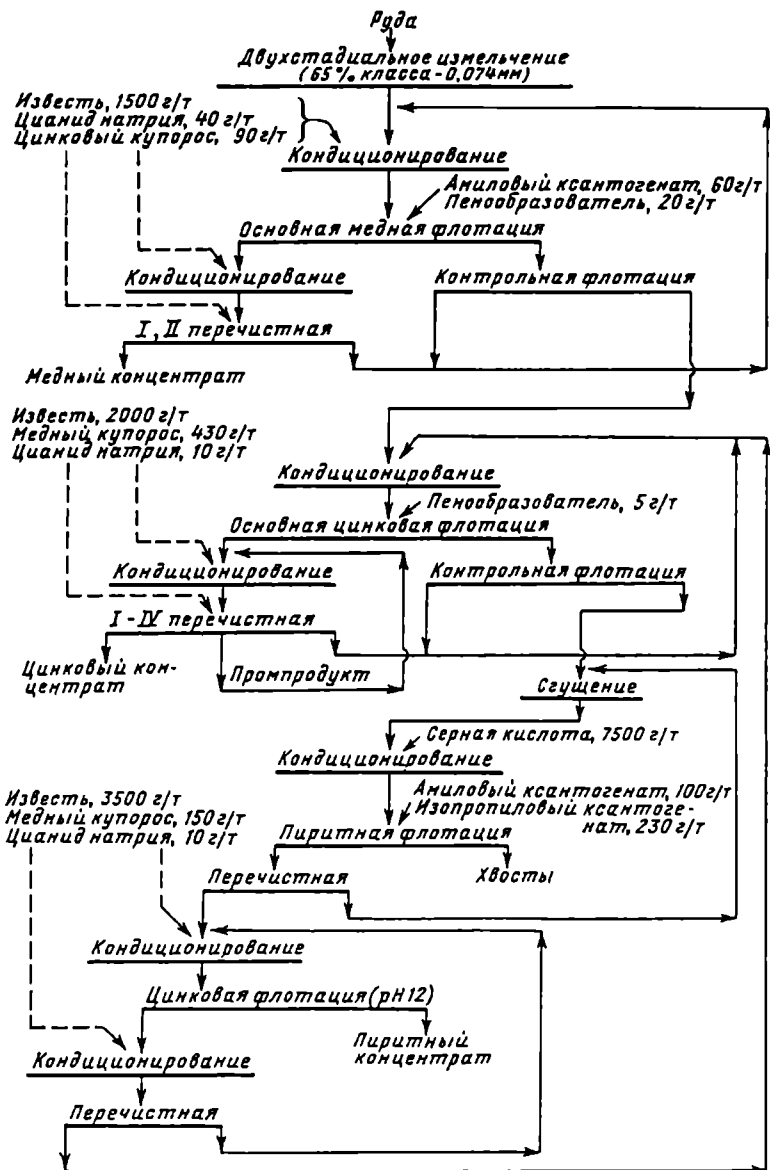


Рис. 6.24. Технологическая схема и режим обогащения руд на фабрике «Пюхасалми»

Концентрация цианида в пульпе при использовании его в качестве основного реагента-депрессора в цианид-реагентных режимах будет зависеть от изменений степени окисления руды, крупности ее измельчения, температуры пульпы, значения рН, состава воды и других факторов (Околович и Фигуркова, 1977). Оптимизация расхода цианида в этих условиях может быть осуществлена посредством использования системы автоматического контроля и регулирования, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.35, а. В качестве задания функциональному блоку системы при этом используется уравнение (3.58).

Бесцианидные режимы депрессии сульфидов цинка основаны на использовании цинкового купороса, сернистого газа или раствора диоксида серы, цинкового купороса в сочетании с сернистым натрием и сульфоксидными соединениями или на сочетании железного купороса с сульфоксидными соединениями.

При отсутствии в пульпе первичных медно-цинковых руд растворимых солей меди подавление флотации некоторых разновидностей цинковых обманок может быть обеспечено загрузкой одного цинкового купороса. Лучшие результаты при его использовании в свое время, например на фабрике «Флин Флон» (до 1963 г.), достигались при значениях рН 9,0—9,4, отвечающих области наибольшей устойчивости гидроксида цинка (см. рис. 6.20), и загрузке цинкового купороса в измельчение или слив классификатора (Эйгелес, 1977). Однако данный режим при существующих изменениях вещественного состава перерабатываемых руд обычно не обеспечивает необходимой устойчивости процесса медной флотации и используется редко.

Наиболее широкое распространение в качестве депрессора сульфидов цинка и железа получил серный ангидрид, применяемый в виде сернистого газа, или раствора диоксида серы, часто в комбинации с другими реагентами.

На фабрике «Стекеньок» (Швеция) медная флотация проводится в одну, а на фабрике «Каяли» (Турция) — в две стадии при рН 6,5 после кондиционирования с SO_2 в течение 10 минут. Это позволило на фабрике «Каяли» повысить извлечение меди в медный концентрат до 90 %. Введение технологии с SO_2 для депрессии сульфидов цинка вместо ранее применяемого сульфата цинка на фабрике «Стекеньок» (Швеция), перерабатывающей смесь руд со средним содержанием меди 1,6 %, цинка

3,3 %, золота 0,3 г/т, серебра 44 г/т, позволило снизить содержание цинка в медном концентрате с 12 до 6 %, а также общий расход реагентов (в том числе ксантогената).

На фабрике «Норанда» в цикле медной флотации, куда пульпа поступает после азрации, для депрессии сульфидов цинка используют комбинацию диоксида серы и сернистого натрия; черновой медный концентрат перед перечисткой после доизмельчения обрабатывается сернистым газом в специальном кондиционере (при расходе SO_2 36 г/т).

Комбинация SO_2 с известью для депрессии сульфидов цинка и железа при переработке медно-цинковых руд используется на канадских фабриках «Кид Крик» и «Экстол». Схема флотации фабрики «Экстол» включает одну стадию медной флотации при pH 6,7, и перечистка полученного концентрата осуществляется с добавкой цианида натрия для дополнительной депрессии пирита. Схема флотации фабрики «Кид Крик» включает две основные медные операции: I основная проводится при содержании твердого 52 % и pH 7,2; II основная — после доизмельчения хвостов I основной флотации до 78 % класса –44 мкм и кондиционирования с сернистым газом и дитиофосфатом. В результате получают медный концентрат, содержащий 26,55 % меди, 5,23 % цинка и 329 г/т серебра.

При наличии в рудах графитовых включений или легко-флотируемых алюмосиликатов (талка, серицита, хлорита и других) вместе с SO_2 подают органические депрессоры: декстрин в основную медную флотацию и перечистку медного концентрата (при pH около 6) на фабрике «Флин Флон» (Канада); гуаргам в медные перечистки при pH от 7 (в I перечистке) до 4,5 (в IV перечистке), регулируемых расходом SO_2 (300—400 г/т) в кондиционеры, и содержании твердого в пульпе около 12 % на фабрике «Маттагами» (Канада); смесь специально разработанной комбинации органических реагентов (для депрессии графита) на фабрике «Стекенюк» (Швеция); формальдегид (Sechar and Chiranjeevi, 1990).

Повышение содержания меди в медном концентрате (с 27 до 29 %) и снижение содержания цинка в нем (с 6,5 до 4,5 %) на фабрике «Джеко» (Канада) было достигнуто посредством введения операции доизмельчения грубого медного концентрата со снижением pH в перечистках до 4,5—5,0 с помощью подачи SO_2 .

Более эффективны при селективной флотации медно-цинковых руд в России — бесцианидные режимы, сущностью которых являются различные сочетания сернистого натрия, сульфоксидных соединений (сульфита натрия, сульфита аммония, тиосульфата натрия и др.), цинкового купороса и извести, а также варианты бесцианидной технологии с использованием гидросульфида и азрации, приводящей к образованию в пульпе определенного соотношения сульфоксидных соединений. Во всех случаях необходимо поддерживать строго определенные значения pH при измельчении и флотации. Максимальная флотированность сульфидов меди и наиболее полная депрессия сульфидов цинка и железа наблюдались, когда значения pH при измельчении составляли 7—9, а при флотации — 9—10 (Бочаров и Рыскин, 1993). Именно этим значениям pH отвечает максимальная стабильность концентраций сульфидных (S^{2-} , HS^-) и сульфоксидных (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др.) ионов в пульпе и постоянный окислительно-восстановительный потенциал, обеспечивающий стабильность технологического процесса. Повышение pH более 8 в измельчении и более 11 во флотации резко ухудшает депрессию сфалерита.

Роль загружаемых и образующихся при окислении сульфидных минералов сульфоксидных соединений, концентрация которых в пульпе достаточно высока (около 10^{-2} моль/л), заключается в защите от окисления (за счет собственного окисления) сульфидных ионов в пульпе, предотвращающих активацию сульфидов цинка и железа и обеспечивающих депрессию их флотации. Кроме того, загрузка сульфоксидных соединений, обладающих восстановительными свойствами, резко понижает окислительную способность пульпы и скорость протекания реакций окисления на поверхности минералов и в объеме пульпы (Абрамов, 1983, Бочаров и Рыскин, 1993).

При обогащении медно-цинковых вкрапленных руд Карабашского и колчеданных руд Учалинского месторождений показано, что в качестве подавителя цинковых минералов можно применять один сернистый натрий при условии автоматического контроля и регулирования его расхода в пределах установленного оптимального режима. При отсутствии автоматического контроля некоторая стабилизация расхода сернистого натрия достигается применением сульфоксидных соединений, а также образованием (при загрузке цинкового купороса) осад-

ков сульфида цинка, обеспечивающего вполне определенную концентрацию сульфидных ионов в пульпе [см. уравнение (VI.34)]. Кроме того, образующийся в объеме пульпы коллоидный сульфид цинка реагирует с ионами меди и свинца, резко понижая их концентрацию в пульпе и предотвращая активацию цинковой обманки.

Установлено, что сульфид цинка может существенно улучшать показатели флотации руд, которые содержат значительное количество вторичных сульфидов меди, вызывающих появление в пульпе большого количества ионов меди (Соболев и Фишман, 1960). Для таких случаев в России в качестве реагента-депрессора предложен коллоидный раствор цинковой соли целлюлозогликолевой кислоты (карбоксиметилцеллюлозы). При использовании его на одной из фабрик России резко сокращены расходы сернистого натрия и цинкового купороса (в 2 раза), повышено извлечение цинка в цинковый концентрат (на 6—8 %) и золота в медный концентрат (Бочаров и др., 1995).

Для удаления активирующих ионов из жидкой фазы пульпы могут быть использованы также ионообменные смолы (Абрамов, 1983) или цеолиты, активно адсорбирующие ионы меди (Gidowski et al., 1991).

Наиболее эффективная депрессия флотации сульфидов цинка и железа достигается при использовании сочетаний сернистого натрия с сульфитом, бисульфитом аммония или другими сульфоксидными соединениями. Однако избыточная их концентрация вызывает довольно резкое уменьшение скорости флотации сульфидов меди. Следует учитывать также, что подавляющее действие сульфоксидных соединений на пирит значительно ослабевает при отсутствии предварительной обработки пульпы известью. Оптимальная щелочность пульпы в измельчении составляет 10—20 мг/л свободной CaO (pH 7—8), в основной медной флотации — 100—250 мг/л свободной CaO (pH 9—10).

Оптимизация реагентного режима может быть достигнута посредством использования системы автоматизации (рис. 6.25), предусматривающей: регулировку расхода сульфоксидных соединений по значению окислительно-восстановительного потенциала (Eh-потенциала), а расхода собирателя — по значению pH пульпы; оптимизацию значений pH изменением расхода извести и регулировку расхода сернистого натрия по значениям pH и концентрации ксантогенатных ионов в пульпе. При

этом заданием на регулирование расходов сульфоксидных соединений и извести являются соответственно оптимальные значения потенциала и pH пульпы. Заданием функциональному блоку, вырабатывающему зависимость $[Kx] = f(pH)$, служит уравнение (3.35), а функциональному блоку, вырабатывающему зависимость $[S^{2-}] = f(pH, [Kx])$, — уравнение (4.13) для халькопирита.

Бесцианидная технология депрессии флотации сульфидов цинка используется практически на всех фабриках России, перерабатывающих медно-цинковые руды. При этом только на Башкирской обогатительной фабрике используется схема прямой селективной флотации (рис. 6.26), на остальных фабриках селективной флотации подвергают не руду, а коллективные концентраты. Причина этого — недостатки схемы прямой селективной флотации, обусловленные высокой чувствительностью процесса к наличию растворимых солей, расходу реагентов и изменению вещественного состава руды. Например, на

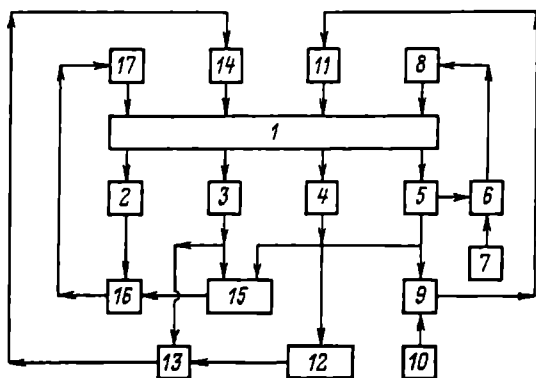


Рис. 6.25. Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования бесцианидного режима селективной флотации медно-цинковых руд и концентратов:

1 — объект регулирования; 2 — датчик концентрации ионов S^{2-} ; 3 — датчик концентрации ионов Kx ; 4 — датчик pH; 5 — датчик окислительно-восстановительного потенциала пульпы; 6 — регулятор; 7 — задание; 8 — дозатор сульфоксидных соединений; 9 — регулятор; 10 — задание; 11 — дозатор извести; 12 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx] = f(pH)$; 13 — регулятор; 14 — дозатор ксантогената; 15 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[S^{2-}] = f(pH, [Kx])$; 16 — регулятор; 17 — дозатор сернистого натрия

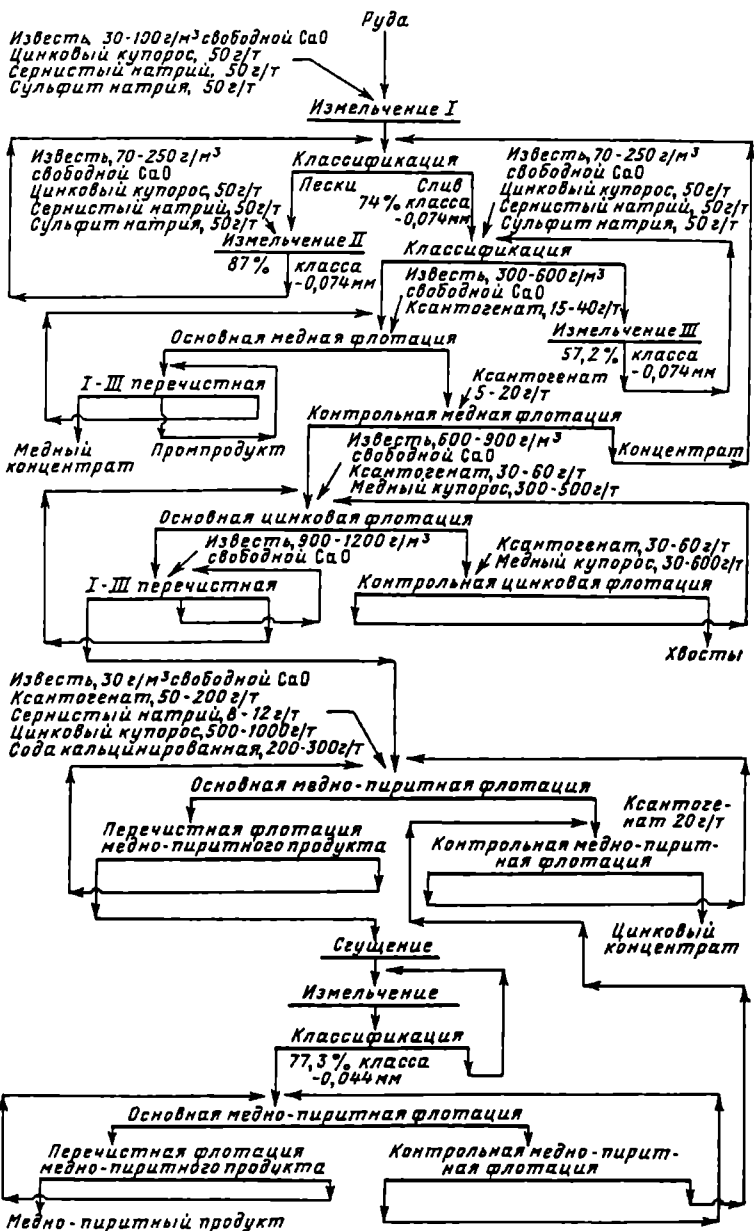


Рис. 6.26. Технологическая схема и режим обогащения руд на Башкирской (Сибайской) фабрике

Гайской обогатительной фабрике из-за большого количества растворимых солей поддерживать оптимальные значения pH (7,5—8,5) при измельчении оказалось невозможным. При этом в хвостах медного цикла наблюдается избыточная концентрация реагентов-восстановителей (сульфита натрия и др.) и продуктов окисления сернистого натрия, затрудняющая депрессию сульфидов железа и активацию сульфидов цинка. Попытки улучшить флотацию сфалерита за счет повышения расхода собирателя вызвали также активную флотацию пирита даже в известковой среде (Бочаров и Рыскин, 1993).

По этим причинам широкое распространение на фабриках России, Японии и некоторых фабриках других стран получили различные варианты коллективно-селективной схемы. Основными из них являются три, предусматривающие предварительное получение медно-цинкового, медно-пиритного или медно-цинково-пиритного концентрата с последующим их разделением и доизвлечением сульфидов железа или цинка из хвостов коллективной флотации.

Схему коллективно-селективной флотации с получением медно-цинкового концентрата применяют на большинстве медно-цинковых фабрик Японии («Камикита», «Хитачи», «Осаридзава» и др.). Измельчение осуществляется в две стадии до крупности 60—80 % класса –74 мкм. В качестве собирателей используют реагенты: амиловый, вторичный бутиловый, этиловый, гексиловый ксантогенаты; натриевый гексадецилсульфат, аэрофлоты 3501, 3477, 208 и 211. В цикле медно-цинковой флотации применяют сочетания собирателей: этилового и гексилового ксантогенатов (фабрика «Осаридзава»), вторичного бутилового ксантогената и «Аэрофлота-208» (фабрика «Хитачи»).

На фабрике в Казахстане, перерабатывающей сплошные колчеданные медно-цинковые руды, учитывают наличие в них разных генераций сульфидов меди и цинка. В первом цикле получают Cu-Zn-концентрат, содержащий значительное количество меди, во втором цикле — Cu-Zn-концентрат с преобладанием минералов цинка. Раздельная перемелка черновых концентратов обоих потоков позволяет повысить извлечение металлов в конечный объединенный Cu-Zn-концентрат: меди — на 1,4 %, цинка — на 1,5 % (Поляков и др., 1989). Аналогичную технологию с двухстадийной депрессией пирита при обогащении сплошных медно-цинковых руд используют в России (Рыскин и др., 1989).

Наличие в рудах значительных количеств теннантита требует создания специальных условий для его эффективной флотации: кондиционирования пульпы с собирателем во всех циклах флотации, поэтапного повышения щелочности пульпы в коллективной Cu-Zn-флотации с 200 до 450 г/м³ свободной CaO, подачи собирателя в перемешивание медного концентрата при последующем разделении коллективного Cu-Zn-концентрата (Агафонов и др., 1989).

При селекции коллективного медно-цинкового концентрата в качестве подавителя цинковых минералов применяют обычно сульфитную группу реагентов: бисульфит натрия, раствор диоксида серы, сернистый газ (Бочаров и Рыскин, 1993).

На фабрике «Серро-Колорадо» фирмы «Рио Тинто» (Испания), перерабатывающей медно-цинковые руды с переменным содержанием халькозина (от 0 до 30 %), разработан способ разделения получаемых медно-цинковых концентратов с использованием в качестве подавителя сфалерита раствора бисульфита цинка с определенной концентрацией свободного SO₂ и добавкой цианида в кондиционер перед медной флотацией. При расходе Zn(HSO₃)₂ 190 г/т и NaCN 120 г/т из руды, содержащей 0,46 % меди (8 % в виде халькозина), 0,68 % цинка и 10,3 % серы, получили медный концентрат с содержанием 26 % меди и 4,8 % цинка при извлечении меди 85,4 % и цинковый концентрат, содержащий 51,8 % цинка при извлечении 46,6 %.

По данным ряда фабрик Японии и Канады, применяющих для селекции коллективных медно-цинковых концентратов в качестве депрессора бисульфит натрия, раствор диоксида серы или сернистый газ, преимущество сульфитных реагентов по сравнению с цианидами состоит в их меньшем расходе, получении лучших технологических показателей и в отсутствии больших потерь золота, серебра, меди и других ценных компонентов (Неваева, 1976).

Гораздо реже при селекции минералов меди и цинка используются режимы, основанные на депрессии флотации сульфидов меди.

Первый из них основан на применении для этих целей феррицианида (красной кровяной соли) и используется при обогащении медно-цинковых руд, в которых значительная часть меди представлена вторичными сульфидными и окисленными минералами, и когда применение других реагентов (в том числе цианида) не обеспечивает эффективной депрессии активиро-

ванных сульфидов цинка. Данный режим разделения коллективного медно-цинкового концентрата используется, например, на фабрике «Принц Леопольд» (рис. 6.27), перерабатывающей руды, сульфидные минералы в которых представлены халькопиритом, двумя разновидностями борнита, сфалеритом и пиритом в доломитовой породе. Содержание меди в рудах составляет около 9 %, цинка — 11 %. После двухстадиального

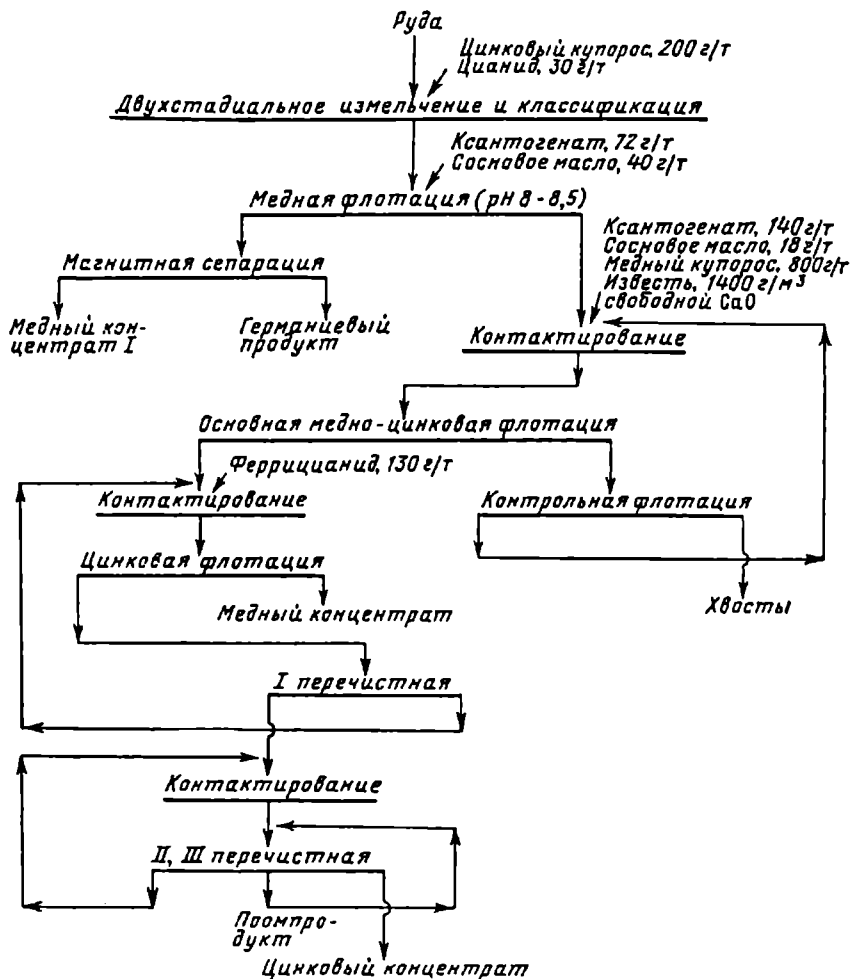


Рис. 6.27. Технологическая схема и режим обогащения руд на фабрике «Принц Леопольд»

измельчения до 70 % класса $-0,044$ мм сначала в условиях цианидного режима проводят медную флотацию, в процессе которой извлекают до 80 % меди, представленной халькопиритом и легкофлотируемой разностью борнита, а из хвостов медной флотации получают коллективный медно-цинковый концентрат. Медный концентрат подвергают магнитной сепарации с целью выделения германия в отдельный продукт, а коллективный медно-цинковый концентрат разделяют, используя в качестве депрессора второй разновидности борнита и других вторичных сульфидов меди феррицианид. Получаемый медный концентрат содержит 17,36 % меди и 9,3 % цинка при извлечении их 14,3 и 6,3 % соответственно. Содержание меди и цинка в цинковом концентрате составляет соответственно 1,82 и 59,6 %; извлечение — 2,5 и 68,6 %. Отвальные хвосты содержат 0,49 % меди и 0,77 % цинка (Дуденков и др., 1969).

Однако следует учитывать, что красная кровяная соль не является хорошим депрессором ковеллина; в качестве собирателя нельзя использовать ксантогенаты, но можно применять аэрофлоты. Наконец, Бартелеми подчеркивает, что халькопирит в обычных условиях не депрессируется красной кровяной солью. Для этого необходимо обрабатывать его депрессором в окислительных условиях, например при аэрации пульпы (Соболев и Фишман, 1960).

Второй режим обратной флотации сульфидов цинка при депрессии сульфидов меди основан на различной скорости окисления сульфидов меди и активированного сфалерита в присутствии большого количества пирита. Он нашел применение на ряде японских фабрик («Ханаока», «Сапура»), на которых коллективный медно-цинковый концентрат, содержащий 7—8 % влаги, складывается на несколько дней на открытом воздухе с целью окисления медных минералов, после чего репульпируется до 35—40 % твердого горячей водой и из него при температуре 50—60 °C и значении pH 7,2—7,4 флотируются сульфиды цинка. Медный концентрат получается камерным продуктом.

Причиной депрессии флотации сульфидов меди при этом может послужить также то, что повышение температуры до 60 °C приводит к увеличению растворимости (в 10—11 раз) и десорбции диксантогенида с их поверхности, образованию в присутствии окислителя на поверхности сульфидов меди, перекис-

ных соединений (типа HO—Cu—O—OH), окислению дитио-соединений до моноотиосоединений (типа $\text{R—O—C (O, S)—(S, C) C—O—R}$), легко десорбирующихся в жидкую фазу пульпы (Копылов и др., 1979). При переработке руд, характеризующихся тесным взаимным прорастанием сульфидов и высоким содержанием растворимых солей тяжелых металлов, по данной технологии получают на фабрике «Ханаока» цинковые концентраты, содержащие около 57 % цинка и 2,76 % меди, при извлечении цинка от операции 69 %. Медные концентраты содержат около 16 % меди и 5,6 % цинка при извлечении меди от операции 84,7 %.

На фабрике «Сасапура» хвосты цинковой флотации, содержащие 22 % меди, являются готовым медным концентратом. Однако при значительном количестве вторичных сульфидов меди в исходном продукте концентрат основной цинковой флотации может содержать до 8—12 % меди, для извлечения которой он направляется на медную флотацию, после обработки в контактном чане 60%-ным раствором H_2O_2 (1530 г/т). В первую камеру флотационной машины подается известковое молоко. Получаемый пенный продукт представляет собой медно-цинковый промпродукт и его направляют в начало процесса. Хвосты медной флотации являются цинковым концентратом, содержащим 55—56 % цинка и 3—5 % меди. По такой схеме извлечение меди и цинка в одноименные концентраты составляет соответственно 99,3 и 50,1 %. Предварительный подогрев пульпы до 60 °C в течение 50—60 мин позволяет увеличить извлечение цинка до 66—79 % в концентрат, содержащий более 53 % цинка (Глазунов и Томова, 1976).

Показана возможность разделения медно-цинковых концентратов с использованием вместо атмосферного воздействия только реагентов-окислителей. Лучшие результаты получены О. Сигеру и М. Маджима по схеме измельчение — окисление с применением NaClO или H_2O_2 при расходе их 1—5 кг/т — отмывка — селективная флотация. Преимущества разрабатываемой технологии заключаются в увеличении извлечения цинка в цинковые концентраты, уменьшении затрат на реагенты и отсутствии ядовитых веществ в сточных водах (Глазунов и Томова, 1976).

Предложен также способ разделения коллективных медно-цинковых концентратов посредством высокоградиентной маг-

нитной сепарации с получением магнитного медного и немагнитного цинкового концентратов. Извлечение меди в концентрат составило 93,58 %, а цинка — в цинковый концентрат — 76,71 % (Miyashita Hiroichi et al., 1984).

Вариант коллективно-селективной схемы с получением медно-пиритного или медно-пирротинового концентрата используется реже.

Например, на фабрике «Рерос Кобберверк» (Норвегия) обогащают руду, содержащую 2 % меди и 1,5 % цинка, по схеме с получением в I приеме медно-пирротинового концентрата. Коллективная флотация осуществляется в кислой среде, которая образуется при окислении пирротина в процессе мокрого измельчения и агитации. Коллективный концентрат подвергают селекции с выделением меди в пенный продукт, а пирротина — в хвосты. Хвосты обрабатывают медным купоросом и направляют на цинковую флотацию (Бочаров и Рыскин, 1993).

Более высокая селективность собирателей карбаматного типа по отношению к пириту и пирротину указывает на перспективность применения тионокарбаматов в качестве собирателя в цикле разделения коллективного медно-пиритного концентрата.

Повысить селективность депрессии сульфидов цинка в цикле медно-пиритной флотации можно за счет замены воздуха при флотации на азот. Например, на пробе руды месторождения Нью Брунсуик (Канада) показано (Martin et al., 1989), что такая замена позволяет дополнительно извлечь 40 % пирита и повысить качество концентрата последующей цинковой флотации на 5—10 % при том же извлечении, существенно сократить расход ксантогената и медного купороса. Однако при этом необходим постоянный контроль окислительно-восстановительного потенциала пульпы (+200 мВ).

На медно-цинковых фабриках бывшего СССР разделению обычно подвергают не руду, а коллективные медно-цинково-пиритные концентраты.

Коллективная флотация сульфидов меди, цинка и железа осуществляется в нейтральной, щелочной средах и при естественных значениях рН пульпы (рН 7,2—7,6). При одинаковом извлечении качество концентрата основной флотации повышается на 9—11 % при использовании сочетания бутилового и этилового ксантогенатов (1 : 1) или собирателей карбаматного типа (ТК, ИТК, ЦГДК) вместо бутилового ксантогената (Боча-

ров и Рыскин, 1993). Применение перксантогената позволяет снизить потери металлов с пиритным концентратом и отвальными хвостами (Елисеев и др., 1987), тогда как использование сочетания ксантогената с галогенидом калия обеспечивает доизвлечение сульфидов меди и цинка из тонких классов (Агафонова и др., 1989). Наиболее эффективным пенообразователем оказался Т-80 («Оксаль»), обеспечивающий более высокое извлечение меди без снижения содержания ее в концентрате (Бочаров и Рыскин, 1993).

В качестве активатора сульфидов цинка используют обычно только медный купорос. Наиболее эффективная активация им, как и следовало ожидать (см. рис. 6.11), достигается в слабодокислой (рН примерно 5,7) среде. При активации марматита рН не должен превышать 9, тогда как маложелезистые разновидности сфалерита хорошо активируются, по данным Холм-сена (1967), даже при рН 10—12.

В связи с резким уменьшением концентрации ионов меди в пульпе при высокой щелочности пульпы (рН > 10,5) (см. рис. 6.11, кривая 2) для активации сульфидов цинка требуется более продолжительное перемешивание пульпы с медным купоросом перед флотацией. Более длительный контакт пульпы с активатором не только улучшает активацию флотации сульфидов цинка, но и сокращает расход медного купороса и за счет предотвращения взаимодействия его с собирателем понижает необходимый расход собирателя. Дополнительные загрузки солей аммония при этом ускоряют активацию цинковой обманки как вследствие образования растворимых медно-аммиачных комплексных соединений, так и за счет растворения или пептизации осадков гидроксида цинка в пульпе и на поверхности цинковой обманки (Митрофанов, 1967). При наличии в рудах окисленных минералов меди можно загружать только гидроксид аммония, взаимодействие которого с минералами меди приведет к переходу в жидкую фазу пульпы достаточного количества активирующих комплексных медно-аммиачных ионов.

Расход медного купороса должен строго контролироваться. При недостатке его значительно ухудшаются активация и извлечение сульфидов цинка. Это может наблюдаться, например, и в тех случаях, когда руда содержит пирротин, являющийся хорошим поглотителем ионов меди, или карбонатные минералы, взаимодействующие с медным купоросом с образованием карбонатов меди (Соболев и Фишман, 1960).

Избыточный расход медного купороса также может оказаться вредным (Clarke et al., 1995; Кирбитова и Елисеев, 1987; Popov and Vicinic, 1990), поскольку ионы меди связывают собиратель в нерастворимый осадок на поверхности сульфидов цинка, частицы которого могут вызвать также явление «депрессии гидрофобными шламами» (Абрамов, 1993). Флотацию сульфидов цинка можно улучшить в этих условиях небольшой добавкой цианида или сернистого натрия, переводящих ионы меди в труднорастворимые соединения меди. При этом повышается эффективность использования не только активатора, но и применяемого в качестве собирателя ксантогената (Околович и Фигуркова, 1977).

Эффективность последующего разделения коллективных концентратов в значительной мере определяется расходом собирателя при их получении. Единственная задача при этом в циклах коллективной и цинково-пиритной флотации, как и в цикле пиритной флотации, — отделение сульфидных минералов от породы. Поэтому регулирование необходимого расхода собирателя в этих циклах флотации может быть осуществлено посредством применения системы автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.33. Заданием функциональному блоку системы во всех названных циклах является зависимость $[Kx] = f(pH)$ для пирита [см. уравнение (3.29)], близкого по значениям $[Kx]$ к активированным разновидностям железистых сфалеритов (см. рис. 6.10).

Возможность успешного разделения коллективных медно-цинково-пиритных и медно-цинковых концентратов во многом определяется эффективностью процесса десорбции собирателя с поверхности сульфидов.

Для удаления избыточных количеств собирателя и пенообразователя из пульпы и улучшения условий разделения коллективных концентратов применяют активированный уголь, сернистый натрий или их совместную загрузку.

Результаты исследований различных вариантов десорбции собирателя, учитывающих гранулометрическую характеристику коллективного концентрата, показали, что максимальная селективность процесса разделения медно-цинковых концентратов при минимальных расходах сернистого натрия достигается при классификации коллективного концентрата на пески и шламы, десорбции собирателя с поверхности зерен шламовой части в сгустителе и объединении ее с песковой частью (Агафо-

нова и др., 1989). Эффективность такой схемы обусловлена, очевидно, тем, что для десорбции собирателя с поверхности зерен песковой фракции достаточно сернистого натрия, имеющегося в жидкой фазе после десорбции собирателя с поверхности шламовой части концентрата. Продолжительность кондиционирования с сернистым натрием 15—25 мин при плотности пульпы 40—45 % твердого. В отдельных случаях применяется последующая отмывка коллективного концентрата в сгустителе в течение 18—24 ч, при этом остаточная концентрация сернистого натрия перед селективной флотацией составляет 100—400 мг/л (Бочаров и Рыскин, 1993).

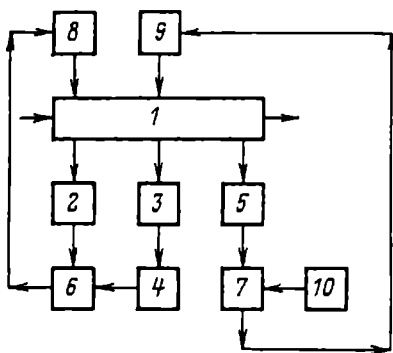


Рис. 6.28. Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования узла десорбции с поверхности сульфидных минералов коллективных полиметаллических концентратов:

ти от знака и величины рассогласования регулятор 7 изменяет расход активированного угля дозатором 9.

Вторая автономная система осуществляет контроль и регулирование $[S^{2-}]$ в пульпе в соответствии с текущим значением рН по одному из уравнений (4.7)—(4.13). Выбор уравнения, являющегося заданием системе автоматизации, зависит от минерального состава коллективного концентрата и от требований, предъявляемых к «глубине» десорбции собирателя с поверхности сульфидных минералов. При этом значение $[Kx]$ в уравнении принимается постоянным и превышающим значение концентрации $[Kx]$ ионов, поддерживаемой первой автономной системой контроля и регулирования. Такое условие должно обеспечивать непрерывную десорбцию собирателя с минеральной поверхности и поглощение его из объема активированным углем. В качестве поглотителя ксантогената могут быть использованы также соответствующие сорта ионообменных смол. Чем больше разница в значениях концентрации $[Kx]$ ионов, принятой в уравнении, и концентрации $[Kx]$ ионов, поддерживаемой первой автономной системой, тем больше скорость десорбции собирателя и меньше необходимая для его осуществления емкость аппаратуры. Однако это потребует поддержания и более высоких значений $[S^{2-}]$ в пульпе. В каждом конкретном случае выбор значений концентрации реагентов, подлежащих контролю и регулированию в узле десорбции собирателя, должен проводиться с учетом принятой на предприятии технологии последующего разделения коллективного концентрата.

Наиболее часто используются два варианта разделения коллективных концентратов. По первому из них осуществляется последовательная флотация из коллективного концентрата минералов меди и сфалерита с оставлением пирита в хвостах (например, на Учалинской, Среднеуральской, Красноуральской, Кировоградской и других фабриках), по второму — из коллективного концентрата флотируют сульфиды меди и пирит, а цинковый концентрат получают в виде камерного продукта (например, на Гайской фабрике).

Технологическая схема и режим флотации медно-цинково-пиритных руд Учалинского месторождения (рис. 6.29) являются примером первого варианта разделения коллективного концентрата.

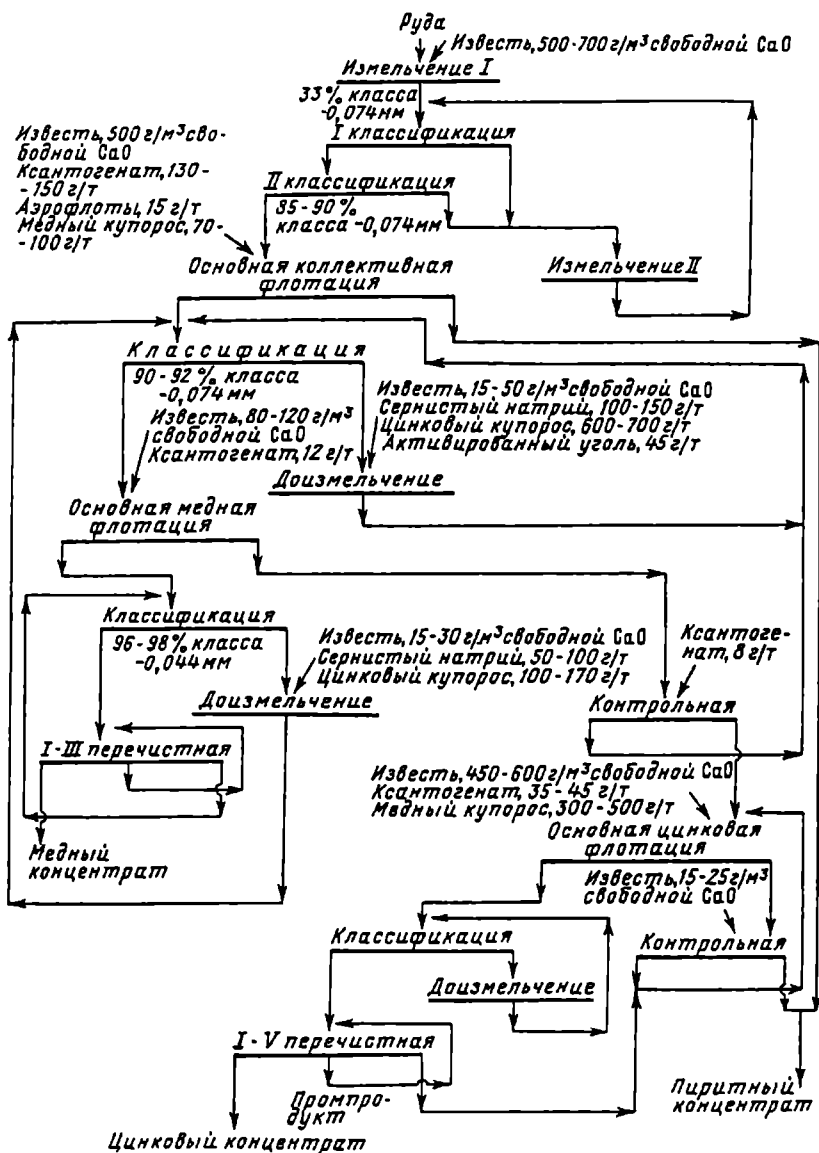


Рис. 6.29. Перспективная технологическая схема и режим обогащения руд Учалинского месторождения

Основные сульфидные минералы в рудах представлены пиритом (более 80 %), сфалеритом, халькопиритом, ковеллином, блеклой рудой, борнитом, халькозином, а минералы породы — кварцем, полевым шпатом, кальцитом. Поскольку для учалинских руд характерно тонкое взаимное прораствание сульфидных минералов, доходящее до эмульсионной вкрапленности, то коллективный концентрат перед его разделением доизмельчается до 90—98 % класса $-0,044$ мм (см. рис. 6.29). Результатами проведенных работ показана возможность бесцианидной флотации учалинских руд по коллективно-селективной схеме без предварительной десорбции собирателя с поверхности коллективного концентрата сернистым натрием и его последующей отмывки.

Примером второго варианта коллективно-селективной схемы является технологическая схема и режим флотации медно-цинково-пиритных руд на Гайской обогатительной фабрике (рис. 6.30).

Руды отличаются непостоянством их вещественного состава, значительными изменениями содержания вторичных сульфидов меди и соотношения содержаний меди и цинка от 1 : 1 до 2 : 1, неравномерной, тонкой, доходящей до эмульсионной вкрапленности сульфидов меди и цинка в пирите.

Перед разделением коллективный концентрат доизмельчается до 95—98 % класса $-0,074$ мм, трижды перечищается при содержании свободной CaO 500—600 мг/л, подвергается десорбции собирателя сернистым натрием и активированным углем, сгущается до 65—70 % твердого и поступает непосредственно в мельницу, где доизмельчается до 96—98 % класса $-0,044$ мм. Этим обеспечивается также обдирка всего материала и хорошая дезактивация сульфидов цинка в присутствии сернистого натрия, подаваемого в мельницу. Доизмельченный продукт направляется в гидроциклоны, в слив которых подается депрессор сульфидов цинка — цинковый купорос. Медно-пиритную флотацию проводят при pH 9—10 с добавками изопропилового ксантогената и Т-66. Черновой медный концентрат подвергают обесцинкованию, для чего его доизмельчают в присутствии сернистого натрия и цинкового купороса (см. рис. 6.30).

Переработка промпродуктов коллективной флотации в отдельном цикле после их доизмельчения позволяет исключить накопление в них сфалерита при перечистке коллективного концентрата и вывести из процесса флотоактивный пирит с хвостами

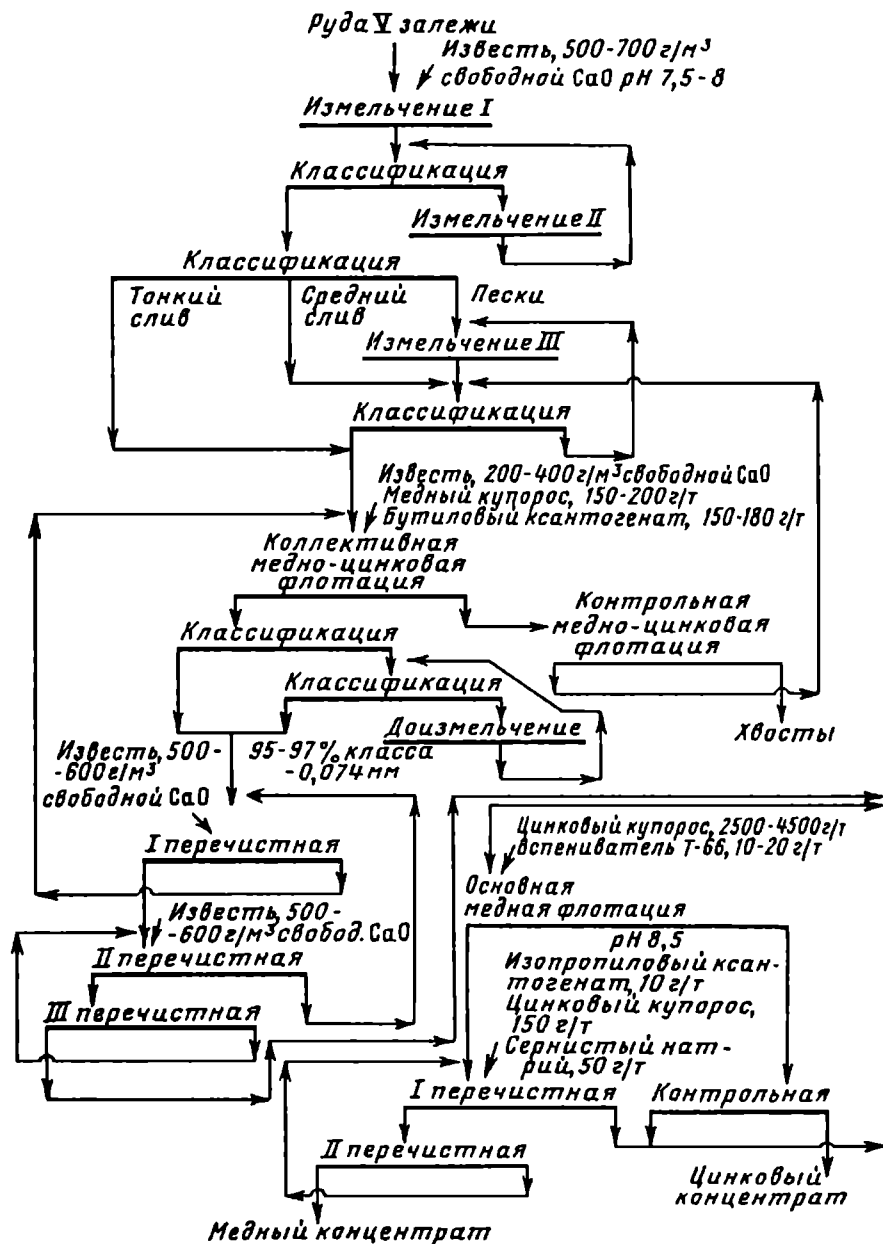
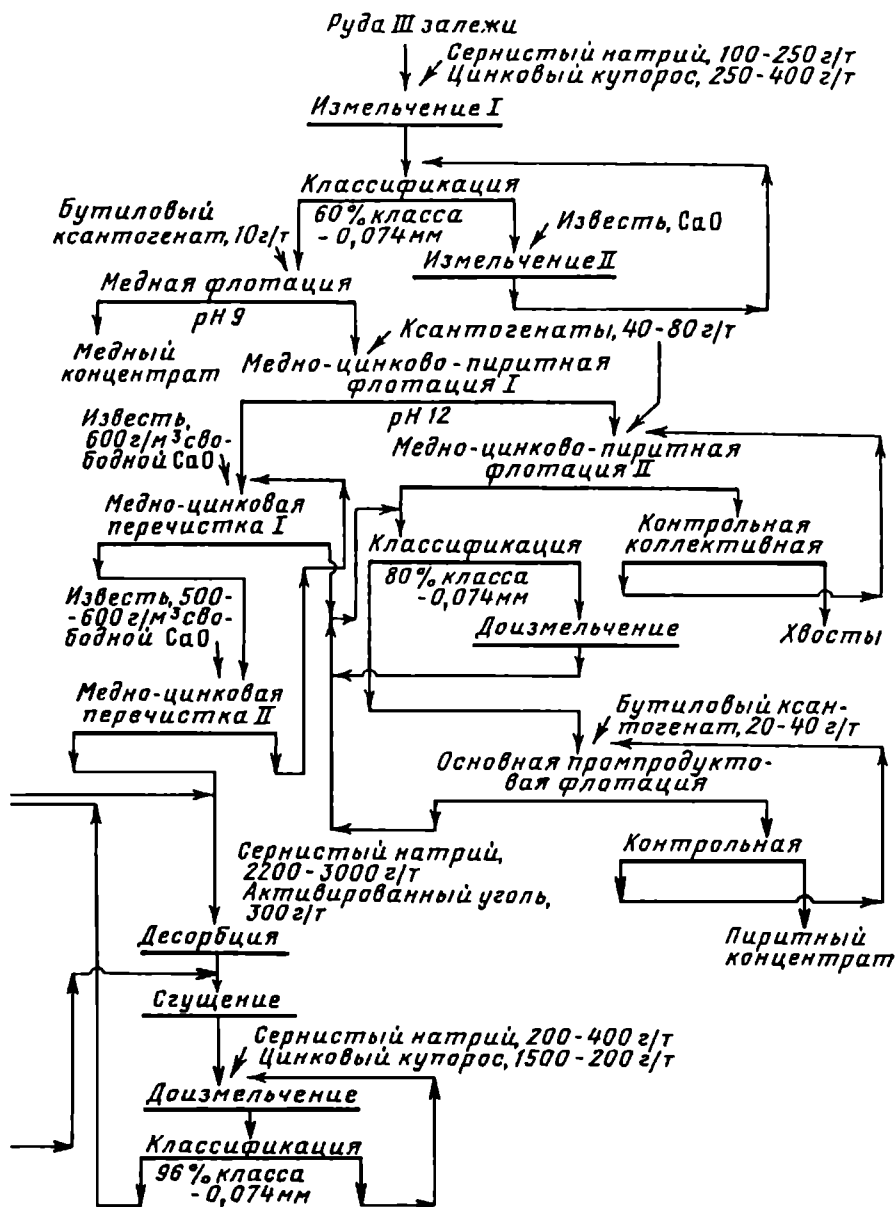


Рис. 6.30. Схема коллективно-селективной флотации с получением



цинкового концентрата камерным продуктом на Гайской фабрике

промпродуктового цикла в виде готового пиритного концентрата, содержащего около 45 % серы, повысить извлечение Cu (на 1—1,5 %) и Zn (на 3 %), улучшить качество коллективного концентрата, увеличить выход пиритного концентрата, использовать в процессе оборотные воды, упростить ведение технологического процесса (Бочаров и др., 1988).

Бесцианидный режим депрессии сульфидов цинка и железа, основанный на применении сочетания сернистого натрия (50—350 г/т), цинкового купороса (500—1500 г/т), сульфита натрия (15—120 г/т) вместо ранее применявшихся цианплава (200—600 г/т) и цинкового купороса (700—1400 г/т), позволил существенно улучшить технологические показатели работы уральских фабрик.

Применение модифицированного фосфатсодержащим соединением медного купороса в циклах коллективной и медно-цинковой флотации позволяет повысить извлечение в медный концентрат меди, золота и серебра, в цинковый концентрат — цинка, в пиритный концентрат — серы (Агафонова и др., 1989). Отмечается также эффективность аэрации доизмельченного коллективного сульфидного концентрата перед медно-цинковой флотацией (Бочаров и др., 1991).

Разделение коллективных медно-цинковых концентратов основано обычно на депрессии сульфидов цинка и железа и флотации сульфидов меди, которые в основной медной флотации могут эффективно флотироваться без добавок собирателя при pH 9—10.

Предварительная аэрация пульпы с целью дополнительной депрессии флотоактивного пирита имеет важное значение и при селективной флотации сульфидов меди и цинка. Для этого на некоторых фабриках, перерабатывающих руды с большим содержанием сульфидов железа, последняя стадия измельчения осуществляется в замкнутом цикле с аэраторами (Бочаров и Рыскин, 1993).

Поскольку оптимальной для депрессии флотации сульфидов цинка области значений pH 7—9 отвечает хорошая флотиремость особенно тонкоизмельченных зерен пирита, то для усиления депрессии флотации пирита аэрацию пульпы проводят в известковой среде при более высоких значениях pH (9—10). Значение pH в медной флотации вследствие окисления пирита при аэрации несколько ниже (8—10) и депрессия суль-

фидов цинка достаточно устойчива. Качество медного концентрата с увеличением продолжительности аэрации (до 10 мин) улучшается (рис. 6.31).

Для повышения эффективности депрессии сульфидов цинка при флотации сульфидов меди применяют: сульфоксидные реагенты (сульфит, бисульфит, сульфид, пиросульфит, тиосульфат, диоксид серы) в виде суспензии с активированным углем (Агафонова и др., 1989); активированный уголь, обработанный в течение 5—20 мин 35%-ным раствором сульфата цинка (Бочаров и Рыскин, 1993); цинковые соли карбамида или продуктов взаимодействия карбоксильных реагентов с катионами цинка (Агафонова и др., 1989). Предложено также для этих целей использовать загрузку элементной серы в цикл доизмельчения коллективного концентрата (Борисков и др., 1987), сульфитного комплекса хрома во флотацию (Кузнецова и др., 1986), электрохимическое кондиционирование пульпы перед флотацией (Морозов и др., 1987).

При флотации сульфидов цинка из хвостов медного цикла их активируют медным купоросом (0,1—0,3 кг/т). Активация сульфидов цинка может быть осуществлена также при загрузке

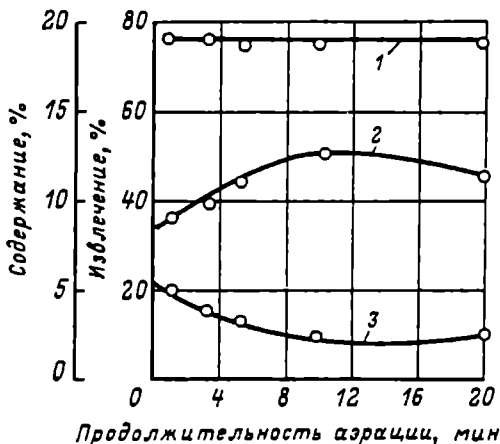


Рис. 6.31. Влияние продолжительности аэрации пульпы на извлечение меди (1) и цинка (3) в медный концентрат и содержание в нем меди (2) при разделении коллективного концентрата при pH 8,5—9,5 и расходе реагентов (в г/т) в измельчение: сернистого натрия — 800, цинкового купороса — 2000, активированного угля — 200; в агитацию: извести — 500; во флотацию: ксантогената — 50, флотомасла — 15

кремнефтористого натрия (Абрамов, 1983). В ряде случаев для улучшения активации сфалерита целесообразно подавать аммиак, растворяющий гидроксид цинка (Эйгелес, 1977).

Активация сульфидов цинка медным купоросом сопровождается активацией и сульфидов железа, депрессия флотации которых достигается с помощью извести. Для этого перед цинковой флотацией пульпа перемешивается обычно сначала с известью, а затем — с медным купоросом. Однако применение извести вызывает иногда заметную депрессию тонких зерен сульфидов цинка. Попытки доизвлечь их посредством увеличения расхода ксантогената приводят обычно к загрязнению цинкового ксантогената тальком, серицитом, хлоритом и, частично, пиритом (Веремеенко и др., 1986).

Депрессирующее действие извести проявляется особенно заметно на неактивированном железистом сфалерите за счет понижения адсорбции собирателя (Бочаров и Рыскин, 1993). Поэтому для некоторых руд лучшие результаты получают в том случае, когда пульпу перед цинковым циклом перемешивают с медным купоросом и собирателем при относительно низких значениях рН (около 6,7—7,0) до подачи извести.

Селективность цинковой флотации во всех случаях существенно зависит от значений рН, концентрации ксантогената в пульпе, расходов извести и медного купороса, при избытке которого начинают чрезмерно активно флотироваться сульфиды железа и увеличивается непроизводительный расход ксантогената и извести. Оптимальное соотношение концентраций ионных компонентов в пульпе в оптимальных условиях депрессии сульфидов железа можно обеспечить за счет использования системы автоматизации (см. рис. 3.34), заданием функциональному блоку которой является одно из уравнений (3.44)—(3.46).

При наличии в руде или цинково-пиритном концентрате арсенопирита и сильно активированного пирита целесообразно для их депрессии добавлять после активации сульфидов цинка медным купоросом небольшое количество цианистой соли. В этих условиях флотируемость активированного сфалерита не только не снижается, но может даже несколько возрасти (Абрамов, 1983).

Повышению извлечения цинка и качества цинковых концентратов способствуют:

- аэрация пульпы с известью ($\text{pH} > 11$) перед цинковой флотацией в течение примерно 10 мин. Извлечение цинка при этом в грубый концентрат при любых расходах извести выше, чем в условиях простого перемешивания, на 10—20 % (Бочаров и Рыскин, 1993). Более бедные концентраты получаются при наличии в руде марматита, а более богатые — при наличии клейофана. Примеси меди и свинца обычно улучшают флотируемость цинковой обманки (Веремеенко и др., 1986);

- подогрев пульпы в контактных чанах либо острым паром при флотации. Приемлемым и экономически оправданным является подогрев до 40—65 °С. Однако наибольшее содержание цинка и наименьшее содержание железа в цинковом концентрате наблюдаются при 95 °С (Бочаров и Рыскин, 1993). Продолжительность агитации оказывает существенное влияние в пределах первых 20 мин. Дальнейшее увеличение времени агитации не приводит к заметному улучшению показателей. Повышение качества цинковых концентратов и извлечения цинка при повышении температуры пульпы обусловлено ухудшением флотируемости пирита вследствие интенсификации его окисления в щелочной среде и улучшением условий активации и флотируемости сфалерита. На Красноуральской фабрике в 1971 г., благодаря внедрению операции подогрева пульпы в цинковой флотации до 35—45 °С, содержание железа в цинковом концентрате было понижено с 11 до 9 %, а содержание цинка в нем повышено с 47 до 52 % при некотором повышении извлечения цинка и значительном сокращении циркуляции пирита с промпродуктом (Абрамов, 1983). Тепловая обработка цинково-пиритных концентратов до 60 °С повышает извлечение цинка в грубый цинковый концентрат обычно на 3—5 % и снижает содержание в нем железа в 1,5 раза (Агафонова и др., 1989);

- применение электрохимической обработки пульпы с использованием стационарных и нестационарных воздействий, обеспечивающих резкое увеличение скорости и степени окисления сульфидов железа и перераспределение сорбции собирателя в пользу сульфидов железа (Абрамов и др., 1984 а, 1986, 1987 а). Осуществление ее в операции разделения коллективного цинк-пиритного концентрата позволяет

снизить на 20—40 % извлечение пирита в грубый цинковый концентрат и в итоге повысить качество конечного цинкового концентрата на 1—3 %. При этом за счет снижения циркуляции пирита наблюдается повышение извлечения цинка на 0,3—0,5 % (Морозов и Николаева, 1986; Морозов В. и др., 1987);

- введение в технологическую схему операции доизмельчения грубых цинковых концентратов или промпродуктов цинкового цикла. Доизмельчение грубого цинкового концентрата до 95 % класса 44 мкм на одной из фабрик бывш. СССР позволило повысить содержание цинка в готовом концентрате с 47,0 до 48,5 % при одновременном повышении извлечения цинка на 1,8 % (Бочаров и Рыскин, 1993);
- использование при флотации сульфидов цинка более селективных и эффективных собирателей и пенообразователей (гидролизированных аэрофлотов, этилового ксантогената и др.), понижающих флотируемость сульфидов железа (Бочаров и Рыскин, 1993).

Извлечению сульфидов железа из хвостов цинковой флотации предшествует нейтрализация действия извести. Как и при флотации медно-пиритовых руд, для активации задепрессированного известью пирита применяют серную кислоту, соду, сернистый и кремнефтористый натрий, отходящие дымовые газы, сгущение с последующим разбавлением пульпы свежей водой.

Для активации сульфидов железа, задепрессированных солями кальция, в России разработан новый модификатор — смесь медного купороса и фосфорсодержащего соединения. Последнее очищает поверхность минералов от солей кальция, что способствует лучшему закреплению на ней катионов меди и в результате — активирует флотацию сульфидов железа. Промышленное применение этого активатора на уральских фабриках в России снизило потери металлов (в %): цинка — на 1,8; золота — на 6,3; серебра — на 3,9 (Агафонова и др., 1989). На фабрике «Тверфиел» для повышения эффективности флотации пирита вместо ксантогената используют амины (Бочаров и Рыскин, 1993).

Флотация пирита при разделении сульфидов цинка и пирита возможна также при использовании азота (Martin et al., 1990).

Перефлотация пиритсодержащих хвостов флотации с применением различных реагентов-модификаторов и собирателей в цикле пиритной флотации обеспечивает получение пиритных концентратов с содержанием в них 49—50 % серы при извлечении ее 97—98 % от операции.

Для получения кондиционных пиритных концентратов при обогащении руд с различным содержанием серы предложена технологическая схема (рис. 6.32), учитывающая обычное распределение пирита в продуктах по классам крупности. По данной схеме хвосты коллективной флотации сплошных руд и хвосты промпродуктовой флотации вкрапленных руд отдельно классифицируют в трехпродуктовом гидроциклоне (конструкции Гинцветмета). Тонкий слив гидроциклонов (шламы) направляют в отвальные хвосты, «средний» слив после сгущения проходит пиритную флотацию, а пески являются готовым пиритным концентратом, который направляют на фильтрование и сушку. Флотация пирита из «среднего» слива гидроциклона проходит успешно при рН пульпы не более 8,5 и расходе бутилового ксантогената 50—70 г/т руды. Пиритный концентрат содержит 47,5—48 % серы при извлечении ее 80—95 % от питания (Бочаров и Рыскин, 1993).

6.5. ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЦИНКОВЫХ И ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Вследствие несовершенства применяемой технологии и сложности состава флотируемых руд, например высокой флотационной активности пирита и исключительно тонкого взаимопрорастания сульфидов меди и цинка, качество цинковых концентратов может быть недостаточно высоким. Основными примесями в них являются медь, железо и кремнезем. Затрудняя металлургический передел, они снижают также извлечение цинка.

Технология обезмеживания цинковых концентратов, предложенная М.М. Поляковым, заключается в предварительной десорбции собирателя с поверхности минералов сернистым натрием и флотации сульфидов меди при депрессии сульфидов цинка гидратом цинка при рН 6,0—6,7 (Соболев и Фишман,

1960). В результате обезмеживания удалось повысить содержание цинка в концентрате с 46 до 52 % при одновременном снижении содержания меди в нем с 4,44 до 1,57 %. Извлечение цинка при этом составляло 89 % исходного концентрата. Общее извлечение меди из руд возрастало на 2—3 % (Соболев и Фишман, 1960).

Для обезжелезнения цинкового концентрата с одновременным его обезмеживанием используется обычно метод Конева — Дебрийной. По данному методу цинковый концентрат подвергается сначала операциям десорбции собирателя и доизмельчения. Положительный эффект доизмельчения черного цинкового (или коллективного) концентрата определяется, во-первых, тем, что при этом происходит не только понижение концентрации $[S^{2-}]$ ионов, но и «обдирка» активирующих сфалерит пленок, что способствует его депрессии. Во-вторых, избыток собирателя в жидкой фазе пульпы поглощается свежей, вновь образованной поверхностью сульфидов, вследствие чего происходит перераспределение собирателя и уменьшение его концентрации в пульпе. Наконец, в процессе доизмельчения происходит дополнительное раскрытие сростков сфалерита с другими сульфидами, что приводит к ухудшению качества медно-пиритного продукта.

Флотация сульфидов меди и железа осуществляется с небольшими добавками ксантогената при депрессии сульфидов цинка цинковым, железным купоросом или их смесью (при общем расходе 2—4 кг/т концентрата) в содовой среде при pH 9,5—10,0. Сода в этих условиях оказывает активирующее действие на халькопирит и пирит.

Технологическая схема доводки грубого цинкового концентрата на одной из фабрик в России приведена на рис. 6.26. Разработанная технология доводки цинковых концентратов, получаемых из других руд, включает: перемешивание грубого концентрата с сернистым натрием (0,8 кг/т), сгущение концентрата с дополнительной подачей сернистого натрия (0,1 кг/т) в сгуститель, перемешивание сгущенного до 65—70 % твердого продукта с сульфатом железа (239 кг/т), содой (0,03 кг/т) и сульфатом цинка (0,16 кг/т), основную, контрольную и перечистные флотации при 35—37 % твердого. Цинковый концентрат, получаемый в виде камерного продукта, содержит около 50 % цинка при его извлечении 70 %, а пенный продукт с содержани-

ем меди 1—2 %, цинка 18—19 % направляется в рудный цикл измельчения, что обеспечивает дополнительное извлечение меди в медный концентрат (Бочаров и Рыскин, 1993).

На фабрике «Керетти» (рис. 6.33) для обезжелезивания и обезжелезнения цинковых концентратов, содержащих 25—30 % цинка, разработан метод так называемой «горячей» флотации, по которому пульпа нагревается до кипения и в нее добавляют известь для десорбции реагентов с поверхности минералов. После кратковременного кондиционирования с сульфатом цинка и серной кислотой проводят флотацию сульфидов железа и халькопирита изопропиловым ксантогенатом. При этом 90 % всех сульфидов цинка выдается в виде камерного продукта, содержащего 50 % цинка. Этот продукт кондиционируется с серной кислотой и из него дополнительно флотируют кобальтсодержащие сульфиды железа при pH 4,5 с применением изопропилового ксантогената (Неваева, 1976). Кобальтсодержащий пиритный концентрат содержит 0,75 % кобальта при извлечении 70 % (Бочаров и Рыскин, 1993).

На фабрике «Степеньок» цинковый концентрат после пяти перемешиваний поступает на обратную флотацию с обработкой паром при температуре 60 °C и подачей SO₂. В результате получают комплексный концентрат, который возвращается в медный цикл. Готовый цинковый концентрат содержит 54 % цинка, извлечение — 75 %.

На фабрике «Тверфиел» грубый цинковый концентрат, содержащий 40—45 % цинка, подвергают обработке паром при температуре 70 °C и сернистым газом, в результате чего происходит снижение pH до 4,8, депрессия минералов цинка и флотация пирита. В получаемом цинковом концентрате камерным продуктом содержание цинка составляет 56 %. При использовании оборотных вод с высоким содержанием ионов S₂O₃²⁻ достигается увеличение содержания цинка в цинковом концентрате на 1,5—2 %; извлечение цинка в концентрат составляет 80—84 %.

На фабрике «Локкен Верк» полученный черновой цинковый концентрат, содержащий 50 % цинка, подвергают пропарке до 85 °C; пульпу после пропарки разбавляют водой до 40—45 % твердого и до температуры примерно 50 °C. Пенный продукт обратной флотации содержит 10—12 % цинка и около 1 % меди; в него извлекается также часть серебра; этот продукт

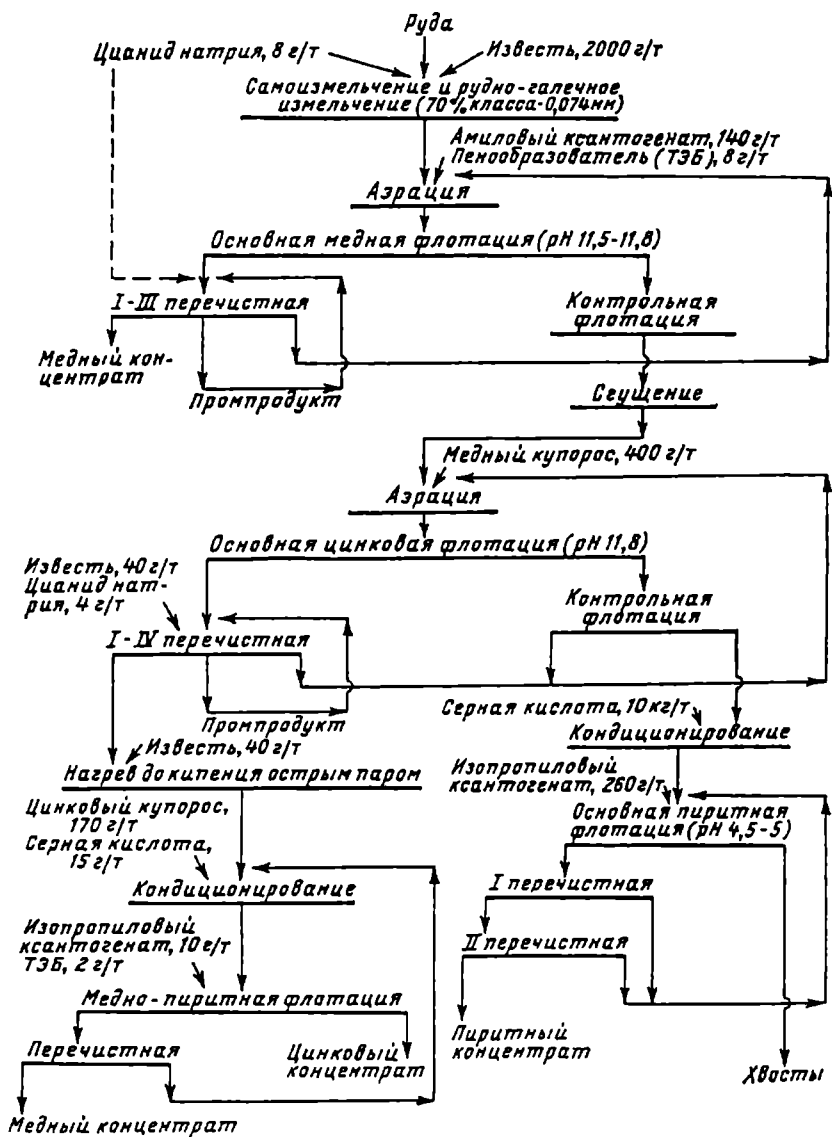


Рис. 6.33. Технологическая схема и режим обогащения руд на фабрике «Керетти»

направляют в галечную мельницу. Камерный продукт является кондиционным цинковым концентратом, содержащим 56 % цинка при извлечении 80 %. В результате применения этой технологии повысилось содержание меди в концентрате с 21,3 до 22 %, извлечение меди — с 89,2 до 92 %, извлечение серебра — с 40 до 60 % без увеличения содержания цинка в медном концентрате.

На фабрике «Хадсон Бей» установлено, что использование азота вместо воздуха позволяет более селективно и более полно сфлотировать пирит из чернового цинкового концентрата (Manqiu et al., 1995).

Для повышения качества цинковых концентратов, загрязненных кремнеземом, их доизмельчают. Часто из низкокачественного концентрата можно выделить даже без доизмельчения значительную часть сульфидов цинка в высококачественный концентрат. В таких случаях целесообразно доизмельчать лишь промежуточный продукт, остающийся после выделения высококачественного концентрата.

Обесцинкование пиритных концентратов используют для понижения суммарного содержания свинца, цинка и нерастворимых компонентов — до кондиционных. Для этого пиритный концентрат, например, на фабрике «Пюхасалми» (см. рис. 6.24), полученный из сгущенных хвостов цинковой флотации и переочищенный в кислой среде, в течение часа кондиционируют при высокой щелочности (рН около 12), а затем подвергают цинковой флотации. Введение на фабрике операции обесцинкования обеспечивает не только получение высококачественного пиритного концентрата, но и повышение извлечения цинка в цинковый концентрат примерно на 9 % (Соболев и Фишман, 1960).

6.6. ПЕРЕРАБОТКА И ОБОГАЩЕНИЕ ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД И КОЛЛЕКТИВНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

К наиболее труднообогатимым рудам относятся медно-цинковые руды зоны вторичного обогащения, характеризующиеся глубокой активацией сульфидов цинка и железа, и так называемые «метаколлоидные» руды, характеризующиеся плохой раскристаллизацией и тесной связью сульфидов между со-

бой. При переработке и обогащении таких руд обычно используют гидрометаллургические операции переработки коллективных концентратов.

Предварительная обработка коллективного концентрата целесообразна при обогащении руд, переработка которых обычными методами (вследствие чрезмерной активации сульфидов цинка и железа) практически невозможна. В таких случаях, как, например, на японской фабрике «Иошино» (рис. 6.34),

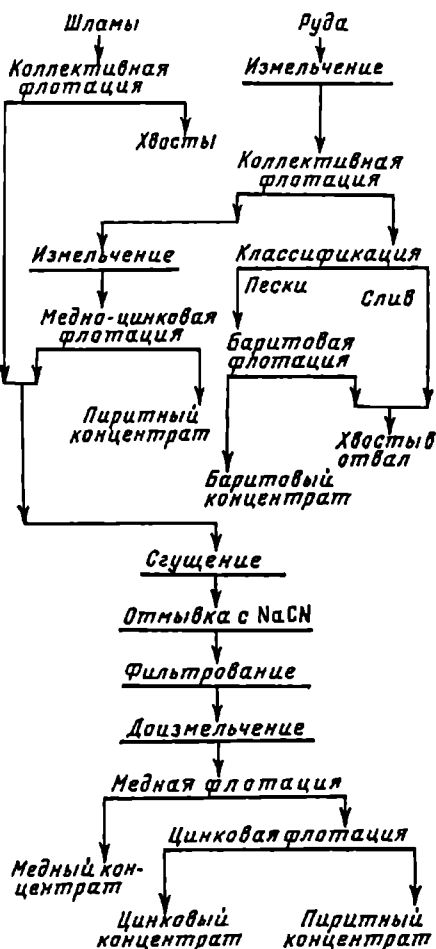


Рис. 6.34. Принципиальная схема обогащения руд на фабрике «Иошино»

коллективный медно-цинковый концентрат перед его разделением обрабатывают раствором цианида. Поверхностные соединения меди, нивелирующие флотационные свойства сульфидов меди, цинка и железа, растворяются и удаляются с жидкой фазой при фильтровании. Минералы приобретают при этом флотационные свойства и могут быть разделены обычными способами.

Необходимость в гидро- или пирометаллургической переработке медно-цинковых концентратов возникает обычно при обогащении «метакolloидных» руд, когда сростки сульфидов меди и цинка при технологически и экономически целесообразной степени измельчения раскрыть не удастся.

Медно-цинковые концентраты перерабатывают аммиачным выщелачиванием в автоклавах на одном из гидрометаллургических заводов на Филиппинах (рис. 6.35). Получаемые при флотации концентраты смешивают, репульпируют обратным аммиачным раствором до $T : Ж = 1 : 3$ и выщелачивают в автоклавах при температуре $82\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении воздуха $0,7\text{ МПа}$ и в течение 9 ч при молярном отношении $\text{NH}_{3\text{своб}}/(\text{Cu}+\text{Zn}) = 4,5 \div 5$, обеспечивающем переход в раствор $95,6\%$ меди, 80% цинка и 58% серы. После охлаждения до температуры $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ пульпу направляют на сгущение и фильтрование в барабанный вакуум-фильтр. Фильтрат возвращают в сгуститель, а железосодержащий осадок после промывки и сушки подвергают флотации с получением пиритного концентрата и хвостов, из которых извлекают золото и серебро цианированием. Слив сгустителя после контрольного фильтрования поступает на частичную дистилляцию аммиака, в результате которой молярное отношение $\text{NH}_{3\text{своб}}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ снижалось до $3,4 : 1$, а затем в автоклав для окисления промежуточных соединений серы в сульфат при температуре $225\text{—}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением воздуха $4,2\text{ МПа}$. После этого аммиачный раствор, содержащий 65 г/л Cu , 18 г/л Zn и $300\text{ г/л }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, частично нейтрализуют серной кислотой для дальнейшего снижения молярного отношения $\text{NH}_{3\text{своб}}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ до $2,6$, обрабатывают полиакрилатом и подают на восстановление меди при температуре около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода $2,5\text{—}3\text{ МПа}$. Полученную в автоклаве суспензию направляют на фильтрование. Осадок (металлическая медь) промывают, сушат, спекают и измельчают, а полученные при фильтровании растворы, содержащие примерно 1 г/л меди, $1,5\text{ г/л}$ цинка и около $500\text{ г/л }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, обрабатывают аммиаком в автоклаве

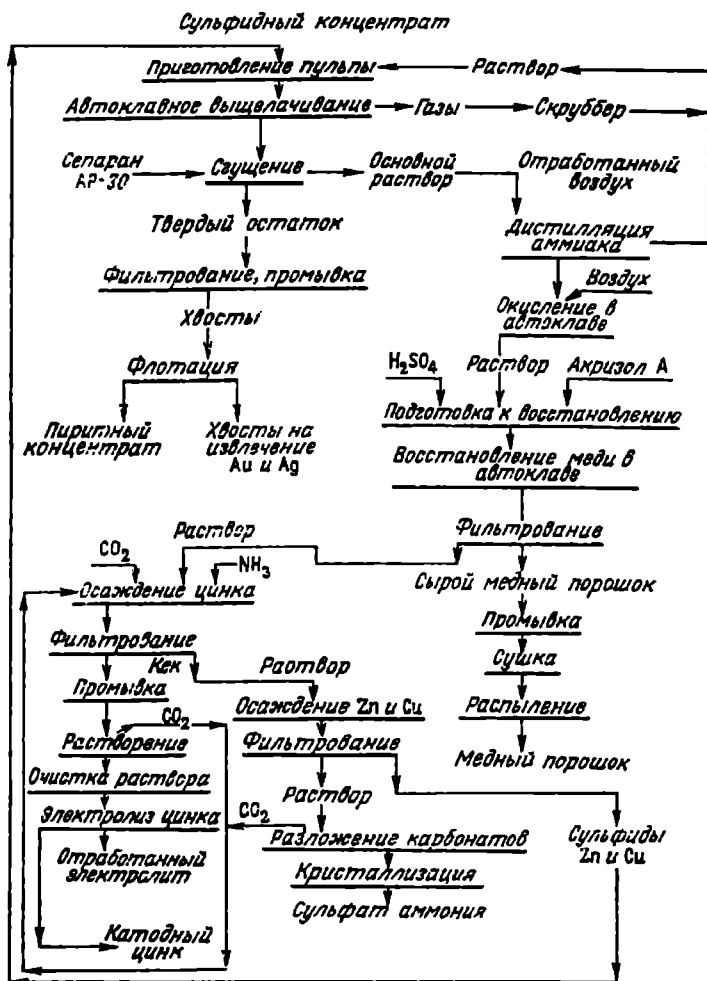


Рис. 6.35. Технологическая схема переработки сульфидных медно-цинковых концентратов аммиачным выщелачиванием

для доведения молярного отношения $\text{NH}_{3\text{своб}}/\text{Zn} = 3,5 : 1$, после чего при температуре 37°C из них осаждают углекислым газом под давлением $0,7\text{ МПа}$ в течение 2 ч до 90% цинка и около 20% меди в виде основного карбоната. После растворения осадка в обратном электролите и соответствующей очистки раствора цинк выделяют электролизом. Медь и цинк, оставшиеся в растворе после автоклавного осаждения основных

карбонатов меди и цинка, осаждают сероводородом при 33 °С в течение 1 ч с получением обратного сульфидного продукта и раствора, из которого кристаллизацией получают сульфат аммония (см. рис. 6.35).

6.7. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ

Технологические показатели селективной флотации медно-цинковых руд зависят от крупности кристаллизации медных и цинковых минералов, содержания пирита, степени развития процессов окисления и вторичной концентрации в месторождении. Суммарное извлечение меди и цинка в разноименные концентраты при обогащении первичных крупнокристаллических руд может достигать 170—180 %; при обогащении руд с проявлениями процессов вторичной концентрации — 150—160 %; при обогащении руд из зон цементации — 120—140 %. При флотации тонковкрапленных руд из участков вторичной концентрации и метаколлоидных руд получают только коллективные концентраты, перерабатываемые на специальных металлургических установках.

Медные концентраты, получаемые в настоящее время на фабриках, содержат 17—31 % меди при извлечении 73—97 %; цинковые концентраты — 50—62 % цинка при извлечении 67—92 %. Причем содержание меди в медных концентратах Канады составляет 17,5—31 % при извлечении меди 75—95,6 %, а цинковые концентраты содержат от 48 до 54,4 % цинка при извлечении его 60—92,5 % (Неваева, 1976; Бочаров и Рыскин, 1993). Медные концентраты, получаемые на японских фабриках, содержат 15,7—27,5 % меди при извлечении ее 81,6—94 %, тогда как цинковые концентраты содержат 45—57,6 % цинка при извлечении 35—83,6 %. На обогатительных фабриках Финляндии получают медные концентраты, содержащие 20,0—29,59 % меди, при извлечении 76,1—92,1 % и цинковые концентраты с содержанием цинка 50,4—54,0 % при извлечении 80—95 % (Бочаров и Рыскин, 1993).

Разработанные в России реагентные режимы и схемы позволяют получать из весьма труднообогатимых руд с различным соотношением меди к цинку (2 : 1 — 1 : 3) медные концен-

траты с содержанием 18—20 % меди и 3—6 % цинка при извлечении меди 76—90 % и цинковые концентраты с содержанием 46—58 % цинка при извлечении его 55—75 %.

По производительности труда медно-цинковые фабрики несколько уступают фабрикам, перерабатывающим медные руды (см. рис. 5.34). Себестоимость обогащения 1 т руды составляла в 1986 г. 2,06 долл. для фабрик производительностью 300—700 тыс. т в год и 1,16 долл. — 700—1350 тыс. т в год.

Технико-экономические показатели обогащения медно-цинковых руд в значительной мере зависят от полноты извлечения, помимо основных металлов, редких и рассеянных элементов, благородных металлов и минералов-спутников.

Все редкие элементы, как правило, связаны с сульфидными минералами и поэтому проблема комплексности использования сырья в цикле обогащения сводится к проблеме увеличения извлечения этих минералов в соответствующие концентраты и уменьшения потерь их в хвостах флотации. Извлечение же редких и рассеянных элементов в самостоятельные продукты возможно лишь на дальнейшей стадии переработки концентратов. Отмечается особо тесная взаимосвязь золота, серебра, а также рассеянных элементов и редких металлов с пиритом и соответственно распределение их, как правило, пропорционально извлечению серы в концентраты.

По характеру ассоциации золота и поведению его в процессах обогащения руды подразделяют на три типа: I — сплошные, в которых золото в основном находится в тесной ассоциации с пиритом; II — сплошные и вкрапленные, в которых золото частично свободно, а также ассоциировано с халькопиритом; III — сплошные и вкрапленные с относительно высоким содержанием свободного золота. Гравитационное извлечение свободного золота из руд I типа является нерациональным; повышение извлечения может быть достигнуто только путем комплексной переработки пиритных концентратов и огарков. Повышение извлечения меди из руд II типа одновременно увеличит показатели и по извлечению золота. Из руд III типа свободное золото целесообразно извлекать посредством гравитации. Для этого в схемах измельчения руды и доизмельчения коллективных концентратов устанавливают, например в России, гидравлические ловушки, отсадочные машины, шлюзы и другие гравитационные аппараты.

Не выведенное в цикле измельчения и не сфлотированное свободное крупное золото уходит с хвостами. В свою очередь, тонкие и крупные зерна свободного золота, перешедшие в концентрат, в значительной мере теряются затем в пиритном концентрате. Это обусловлено тем, что при существующих режимах селективной флотации в медные концентраты неудовлетворительно флотируются даже тонкие зерна свободного золота. Причем более 30 % золота, сфлотированного в грубый медный концентрат, депрессируется и теряется при перечистках концентрата.

Для повышения извлечения золота на медно-цинковых фабриках, особенно в России, идут на усложнение схем, применение гравитационных аппаратов в циклах измельчения и флотации, вводят операции дофлотации сульфидов и золота из пиритных концентратов (Абрамов, 1983).

Помимо улавливания свободного золота, в настоящее время ведется разработка схем выделения золотоносного пирита в отдельный продукт с использованием короткоконусных гидроциклонов и концентрационных столов (Абрамов, 1983). Например, на Гайской фабрике в России разработана и внедрена технология гравитационного выделения золотосодержащих сульфидов из цикла рудного измельчения. Гравитационная установка включает короткоконусные гидроциклоны с углом конусности 120° , работающие последовательно с обычными гидроциклонами III стадии измельчения, и песковые концентрационные столы. Узел короткоконусные гидроциклоны — гидроциклоны цикла измельчения руды работает по системе «циклон в циклон» без промежуточного насоса, что обеспечивает стабильность работы всей гравитационной установки. Введение гравитационного процесса в рудный цикл измельчения позволяет повысить извлечение золота на 3—4 % (Бочаров и Рыскин, 1993).

На некоторых медно-цинковых фабриках Канады, перерабатывающих руды с высоким содержанием золота и серебра, применяют цианирование хвостов флотации (например, на «Флин Флон») и пиритных концентратов («Квемонт» и «Норанда»).

На фабрике «Флин Флон» в исходном материале, поступающем после сгущения на цианирование, содержится 0,97 г/т Au; 12,56 г/т Ag; 0,19 % Cu; 0,66 % Zn; 26,2 % Fe; 29,1 % S; 0,42 % As; 20,7 % SiO₂; 3,7 % CaO; 4,7 % MgO и 3,6 % Al₂O₃. Процесс цианирования характеризуется высоким содержанием твердого

в пульпе (свыше 60 %), сравнительно коротким периодом перемешивания (5—6 ч), очень малой концентрацией кислорода в растворе (4—4,5 мг/л) и отсутствием циркуляции раствора при перемешивании. Для повышения концентрации кислорода в пульпе установлены цилиндрические диспергаторы. По трубопроводам в первые пять чанов подают раствор извести и цианида.

Золото и серебро осаждают подачей цинковой пыли и азотно-кислого свинца. Осадок, содержащий 0,65 % Au, 6,97 % Ag, 46,7 % Cu, 14,5 % Zn, фильтруют, сушат и отправляют на металлургический завод. Извлечение (по отношению к исходному материалу) на цианидной установке составляет 38,06 % золота, 28,81 % серебра, 10,31 % меди; расход реагентов (г/т руды): извести — около 600; цианида — 500; цинковой пыли — 43; азотно-кислого свинца — 1,4; кислоты — 494 (Бочаров и Рыскин, 1993).

Пиритные концентраты, подвергаемые цианированию на фабриках «Квемонт» и «Норанда», предварительно перечищают, доизмельчают и флотируют. В процесс цианирования на фабрике «Квемонт» направляют также хвосты перечисток медного и цинкового концентратов. Осаждение золота осуществляется цинковой пылью в фильтре-осадителе, в результате чего золото извлекается в виде шлихов, которые направляют на металлургический завод. Расход реагентов в цехе цианирования составляет, кг/т: гашеная известь — 6,5; цианид — 0,9; цинковая пыль — 0,02. В шлихах содержится 253,789 кг/т золота и 607 кг/т серебра при извлечении от исходного материала цеха цианирования соответственно 49 и 15 %; извлечение в шлихи от исходной руды 4,9 % золота и 2 % серебра (Бочаров и Рыскин, 1993).

Извлечение германия в отдельный продукт на фабрике «Принц Леопольд» достигается посредством применения магнитной сепарации медного концентрата (см. рис. 6.27).

На фабрике «Вуонос» получают кобальтовый концентрат с содержанием кобальта 1,5 % при извлечении 25 % из хвостов последних перечисток медного концентрата. При флотации подают серную кислоту (2000 г/т) до pH пульпы 7, амиловый ксантогенат (150 г/т) и пенообразователь (10 г/т).

Олово извлекают попутно, например, на медно-цинковых фабриках: «Микохата» — из руды, содержащей 0,26 % олова, «Экстол» — из хвостов цинковой флотации (Неваева, 1976), «Акенобе» (Япония) — из хвостов сульфидной флотации (Бочаров и Рыскин, 1993).

На фабрике «Микохата» обогащение руды проводят по флотационно-гравитационной схеме с получением медного и цинкового флотационных концентратов и двух гравитационных: крупнозернистого (с содержанием олова 57,3 % при извлечении 44,29 %) и мелкозернистого (23,27 % олова при извлечении 15,32 %) оловянных концентратов на концентрационных столах из хвостов контрольной цинковой флотации. Общее извлечение олова составляет 59,61 % (Неваева, 1976).

На медно-цинковой фабрике «Экстол» пиритные хвосты классифицируются в гидроциклоне, песок которого пропускают через грохот «СТ» для удаления из них материала крупностью +0,147 мм. Слив гидроциклона и нижний продукт грохота объединяют и направляют на шлюзы «Бартлес-Мозли». Концентрат просеивается на мелких грохотах, нижний продукт которых распределяется на шламовые концентрационные столы «Холмана» для дальнейшего обогащения концентрата. Верхний продукт грохота возвращается снова на шлюзы «Бартлес-Мозли». Концентрат столов подвергают флотации для удаления оставшихся сульфидов. Олово и несulfидные примеси в этой операции уходят во флотационные хвосты, из которых главную несulfидную примесь — сидерит — удаляют путем выщелачивания концентрата (при плотности 14 % твердого) в горячем растворе серной кислоты (при температуре 70 °С). Оловянный концентрат содержит 37 % олова в виде касситерита (Неваева, 1976).

Извлечение барита из хвостов коллективной флотации осуществлено на фабрике «Иошино» (см. рис. 6.34). На фабрике «Тверфиел» кроме медного, цинкового и пиритного концентратов из хвостов пиритной флотации получают магнетитовый концентрат (Бочаров и Рыскин, 1993).

Абрамов А.А. Влияние растворимых солей на флотацию окисленных минералов с катионным собирателем // Обогащение руд. — 1960. — № 6. — С. 8—13.

Абрамов А.А. Влияние шламов на флотацию окисленных минералов свинцово-цинковых руд с катионным собирателем // Обогащение руд. — 1961. — № 1. — С. 9—16.

Абрамов А.А. Исследование вещественного состава окисленных и смешанных свинцово-цинковых руд // Труды науч.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Вып. 131. — Л., 1962 а. — С. 125—137.

Абрамов А.А. О выборе катионного собирателя при флотации окисленных цинковых минералов // Цветные металлы. — 1962 б. — № 3. — С. 11—13.

Абрамов А.А. Закономерности гидрофобизации и флотации серицито-хлоритовых сланцев в присутствии ксантогенатов // Труды науч.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Вып. 134. — Л., 1964 а. — С. 139—145.

Абрамов А.А. Влияние реагентов-модификаторов на флотиремость серицито-хлоритовых сланцев // Обогащение руд. — 1964 б. — № 2. — С. 9—11.

Абрамов А.А. Влияние pH на состояние поверхности пирита // Цветные металлы. — 1965 а. — № 12. — С. 30—33.

Абрамов А.А. Влияние щелочности раствора на состояние поверхности халькопирита // Обогащение руд. — 1965 б. — № 6. — С. 42—45.

Абрамов А.А. Влияние сорбции бутилового ксантогената и диксантогенида на флотацию галенита // Труды V науч.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Т. 1. — Л., 1966 а. — С. 287—305.

Абрамов А.А. Механизм действия ксантогената и диксантогенида при флотации пирита // Цветные металлы. — 1966 б. — № 10. — С. 10—12.

Абрамов А.А. Характер закрепления ксантогената и диксантогенида и флотиремость халькопирита // Обогащение руд. — 1966 с. — № 4. — С. 6—11.

Абрамов А.А. Применение высокомолекулярных ксантогенатов для извлечения окисленных свинцовых и цинковых минералов // Цветная металлургия. — 1966 д. — № 13. — С. 25—27.

Абрамов А.А. Необходимая концентрация ксантогената в пульпе при флотации сульфидизированных свинцовых минералов // Цветная металлургия. — 1967. — № 23. — С. 23—26.

Абрамов А.А. Метод количественного определения форм сорбции собирателя на минеральной поверхности // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. Сиб. отд. АН СССР. — 1968 а. — № 4. — С. 75—82.

Абрамов А.А. Механизм действия олеата натрия при флотации сульфидов // Обогащение руд. — 1968 б. — № 1. — С. 37—41.

Абрамов А.А. Термодинамический анализ взаимодействия ксантогената и диксантогенида с поверхностью галенита // Труды науч.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Т. 1. — Л., 1968 с. — С. 279—293.

Абрамов А.А. Необходимая концентрация ксантогената при флотации сульфидов железа // Труды научн.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Т. 1. — Л., 1968 d. — С. 323—332.

Абрамов А.А. Депрессия сфалерита при флотации свинцовых минералов из смешанных руд // Обогащение руд. — 1968 e. — № 3. — С. 20—22.

Абрамов А.А. О технологии флотации окисленных цинковых минералов с катионным собирателем // Цветная металлургия. — 1968 f. — № 8. — С. 12—14.

Абрамов А.А. О роли сульфидизатора при флотации окисленных минералов цветных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1969. — № 5. — С. 7—13.

Абрамов А.А. Закономерности флотации сульфидных минералов свинца, меди и железа в присутствии сульфидных ионов // Обогащение руд. — 1970 a. — № 1—2. — С. 66—72.

Абрамов А.А. Необходимая концентрация ксантогената при флотации сульфидов меди // Обогащение руд. — 1970 b. — № 3. — С. 26—33.

Абрамов А.А. О флотационной активности форм сорбции собирателя // Труды IX IMPC. — Т. III. — Прага, 1970 c. — С. 93—97.

Абрамов А.А. Влияние pH и окислительно-восстановительного потенциала раствора на состояние поверхности сульфида свинца (галенита) // Обогащение руд. — 1972. — № 4 (100). — С. 24—32.

Абрамов А.А. Закономерности флотации сульфидных минералов свинца, меди и железа в присутствии цианидных ионов // Труды научн.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Вып. 139. — Л., 1974. — С. 56—70.

Абрамов А.А. Физико-химическое моделирование флотационных систем. — М.: МИСИС, 1977 a. — 110 с.

Абрамов А.А. Комбинированные схемы переработки смешанных руд цветных металлов // Сб.: Комбинированные методы при комплексной переработке минерального сырья. — М.: Наука, 1977 b. — С. 32—37.

Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. — М.: Недра, 1978. — 280 с.

Абрамов А.А. Применение детерминированных моделей при флотационном обогащении руд цветных металлов // Труды XVII Международного симпозиума: APCOM-80. — М.: Недра, 1980. — Т. 2. — С. 339—350.

Абрамов А.А. Технология обогащения руд цветных металлов. — М.: Недра, 1983. — 359 с.

Абрамов А.А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. — М.: Недра, 1986. — 302 с.

Абрамов А.А. Принципы построения схем флотации руд на основе их минерального состава и моделирования оптимальных реагентных режимов // Сб.: Научные основы построения оптимальных схем обогащения минерального сырья. — М.: Наука, 1989. — С. 41—49.

Абрамов А.А. О системе рудоподготовки и управлении качеством руд // Сб.: Обогащение минерального сырья. — М.: МГИ, 1990. — С. 3—8.

Абрамов А.А. Проблемы совершенствования технологических процессов комплексной переработки и обогащения полезных ископаемых // Сб.: Физ. процессы горн. пр-ва / 10-я Всес. науч. конф. вузов СССР с участием НИИ. — М.: МГИ, 1991. — 149 с.

Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения полезных ископаемых. — 2-е изд. — М.: Недра, 1993 а. — 413 с.

Абрамов А.А. Комбинированная технология переработки и обогащения труднообогатимых полиметаллических руд // Сб.: Экологические проблемы горного производства. — М., 1993 б. — С. 139—140.

Абрамов А.А. Методы и способы совершенствования технологии переработки труднообогатимых руд цветных металлов / 2-я Науч.-техн. конф. «Экол. пробл. горн. пр-ва, перераб. и размещ. отходов». — Т. 1. — М., 1995. — С. 383—398.

Абрамов А.А., Айрапетов Р.В. Состояние поверхности сульфида цинка в окисленных условиях // Сб.: Комплексная переработка и обогащение минерального сырья. — М., 1986. — С. 10—16.

Абрамов А.А., Айрапетов Р.В. О необходимой концентрации ксантогената при флотации сульфидов цинка // Комплексное использование минерального сырья. — 1987 а. — № 8. — С. 18—22.

Абрамов А.А., Айрапетов Р.В. О составе, природе и характере активирующих соединений меди на поверхности сульфида цинка // Цветные металлы. — 1987 б. — № 6. — С. 83—88.

Абрамов А.А., Горячев Б.Е. Термодинамическая оценка состояния сульфидных минералов меди при окислении серы минерала до различных валентных состояний // Обогащение руд. — 1978. — № 5. — С. 15—30.

Абрамов А.А., Горячев Б.Е. Контроль цианида при разделении свинцово-медных концентратов // Цветная металлургия. — 1980. — № 19. — С. 20—23.

Абрамов А.А., Гросман Л.И. Флотация окисленных свинцовых минералов из остатка выщелачивания медно-свинцово-цинковых концентратов // Цветная металлургия. — 1966. — № 11. — С. 18—20.

Абрамов А.А., Гросман Л.И. Флотация сульфидов из остатка выщелачивания коллективного концентрата // Обогащение руд. — 1967. — № 6. — С. 3—5.

Абрамов А.А., Гросман Л.И. Технологические режимы селективной флотации с применением оксигидрильных собирателей // Обогащение руд. — 1974 а. — № 3. — С. 3—4.

Абрамов А.А., Гросман Л.И. Получение окисленных цинковых концентратов из руд, содержащих большое количество легкофлотируемых минералов породы // Обогащение руд. — 1974 б. — № 4 (112). — С. 6—8.

Абрамов А.А., Дзугоева Е.М. Закономерности разделения медно-молибденовых концентратов в присутствии сульфидных ионов // Сб.: Проблемы качества металлов и сплавов. — М.: МИСИС, 1975. — С. 127—135.

Абрамов А.А., Коржова Р.В. Состояние поверхности неактивированного сфалерита // Обогащение руд. — 1975. — № 3. — С. 45—55.

Абрамов А.А., Куляшов Ю.Г. Автоматический контроль расхода сернистого натрия при флотации и десорбции // Сб.: Совершенствование реагентных режимов на обогатительных фабриках. — М.: ЦИИН, 1971. — С. 17—24.

Абрамов А.А., Курсакова Г.М. Механизм действия аминов при селективной флотации сульфидных минералов // Обогащение руд. — 1973. — № 1. — С. 7—13.

Абрамов А.А. и Леонов С.Б. Обогащение руд цветных металлов. — М.: Недра, 1991. — 407 с.

- Абрамов А.А., Михайлова С.Ф.* Оптимальные условия сульфидизации и флотации окисленных минералов // Сб.: Обогащение руд. — Иркутск, 1978 а. — С. 31—44.
- Абрамов А.А., Михайлова С.Ф.* Оптимальные условия сульфидизации и флотации медных руд // Цветная металлургия. — 1978 б. — № 12. — С. 34—37.
- Абрамов А.А., Михайлова С.Ф.* Совершенствование реагентных режимов при флотационном обогащении медных и медно-молибденовых руд // Цветные металлы. — 1979. — № 5. — С. 76—79.
- Абрамов А.А., Пудов В.Ф.* Разработка технологии флотационного извлечения из руд труднофлотируемых мышьяк содержащих минералов свинца // Труды науч.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Вып. 134. — Л., 1964. — С. 146—153.
- Абрамов А.А., Пудов В.Ф.* Пути улучшения качества окисленных свинцовых концентратов // Цветная металлургия. — 1967. — № 4. — С. 20—22.
- Абрамов А.А., Самбурский С.А.* Необходимая концентрация ксантогената при флотации медно-никелевых руд // Сб.: Научные основы построения оптимальных схем обогащения минерального сырья. — М.: Наука, 1989. — С. 50—55.
- Абрамов А.А., Самбурский С.А.* О необходимой концентрации ксантогената при флотации медно-никелевых руд // Сб.: Обогащение минерального сырья. — М.: МГИ, 1990. — С. 8—10.
- Абрамов А.А., Сафин Х.Ш.* Влияние pH и окислительно-восстановительного потенциала раствора на состояние поверхности сульфидов никеля // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1974 а. — № 2. — С. 25—29.
- Абрамов А.А., Сафин Х.Ш.* Закономерности флотации сульфидных минералов медно-никелевых руд в известковой среде // Сб.: Физика горных пород и горные процессы. — М.: МГИ, 1974 б. — С. 297—300.
- Абрамов А.А., Сафин Х.Ш.* Необходимая концентрация ксантогената при флотации сульфидов никеля // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1974 с. — № 4. — С. 8—11.
- Абрамов А.А., Сафин Х.Ш.* Физико-химическое моделирование флотации медно-никелевых руд // Сб.: Комбинированные методы переработки медно-никелевых руд. — М.: ЦИИН, 1979. — С. 87—96.
- Абрамов А.А., Стацур П.Ф.* Закономерности депрессирующего действия извести на флотацию сульфидов железа // Обогащение руд. — 1970. — № 6. — С. 35—41.
- Абрамов А.А., Шахматова Н.П.* Разработка оптимальных условий активации и флотации сульфидов цинка на Алмалыкской свинцово-цинковой фабрике // Цветная металлургия. — 1979. — № 10. — С. 18—21.
- Абрамов А.А., Штойк Г.Г.* Термодинамический анализ активации и деактивации сульфидов цинка при флотации // Обогащение руд. — 1977. — № 5. — С. 28—42.
- Абрамов А.А., Штойк Г.Г.* Об активации сульфидных минералов при флотации // Цветные металлы. — 1978. — № 1. — С. 79—83.
- Абрамов А.А., Браун В.И., Куляшов Ю.Г., Нефедов М.М., Процунто В.С., Реуцкий Ю.В., Фильшин Ю.И.* Автоматический контроль и регулирование концентрации сульфидных ионов при флотации окисленных свинцовых минералов на Зырянской фабрике // Цветная металлургия. — 1967. — № 3. — С. 13—15.

Абрамов А.А., Браун В.И., Куляшов Ю.Г., Процуто В.С., Реуцкий Ю.В., Фильшин Ю.И. Исследование и разработка принципов автоматического контроля и регулирования сульфидизации и флотации свинцовых минералов из окисленных и смешанных руд цветных металлов // Труды VIII IMPC. — Т. 2. — «Механообр». — Л., 1969. — С. 409—425.

Абрамов А.А., Куляшов Ю.Г., Стацура П.Ф., Фильшин Ю.И., Штойк Г.Г. Необходимая концентрация ксантогената в пульпе при флотации свинцовых минералов // Цветные металлы. — 1970. — № 8. — С. 79—82.

Абрамов А.А., Сафин Х.Ш., Комиссаров А.С. Состояние поверхности сульфидов железа // Сб.: Обогащение руд. — Вып. 1. — Иркутск, 1973 а. — С. 15—21.

Абрамов А.А., Соложенкин П.М., Куляшов Ю.Г., Стацура П.Ф. Исследование действия реагентов и оптимизация их концентрации во флотационной пульпе // Труды X IMPC. — Лондон, 1973 б. — С. 132—149.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Дзугоева Е.М. Состояние поверхности молибденита при флотации // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1975 а. — № 1. — С. 13—18.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Дзугоева Е.М., Коржова Р.В., Сафин Х.Ш. Состояние поверхности сульфидных минералов в условиях флотации // Цветные металлы. — 1975 б. — № 3. — С. 83—88.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Еропкин Ю.И., Пудов В.Ф., Татарский А.Е., Махмутов Ж.М. Оптимизация реагентных режимов селективной флотации свинцово-медных концентратов сложного состава // Обогащение руд. — 1976 а. — № 6 (128). — С. 16—22.

Абрамов А.А., Савицкий К.В., Городецкая Л.А. Влияние объемной концентрации электронов минералов на их сорбционные и флотационные свойства // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1976 б. — № 1. — С. 11—16.

Абрамов А.А., Куляшов Ю.Г., Штойк Г.Г. Роль активатора при флотации сульфидов цинка // Обогащение руд. — 1977 а. — № 4. — С. 21—23.

Абрамов А.А., Нехорошев Н.Е., Попов И.Р., Быков Р.А., Гудимова Н.А. Полупромышленные испытания неорганических солей фосфорных кислот при коллективной флотации медно-молибденовых руд // Обогащение руд. — 1977 б. — № 1 (129). — С. 5—7.

Абрамов А.А., Лопатин А.Г., Савицкий К.В. Влияние генезиса минералов на оптимальные условия их флотации // Сб.: Состав и обогатимость минерального сырья. — М.: Наука, 1978 а. — С. 17—22.

Абрамов А.А., Нехорошев Н.Е., Попов Р.Л., Сушенцев В.А. Использование неорганических солей фосфора при флотации сульфидных руд // Цветные металлы. — 1978 б. — № 7. — С. 107—110.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Журавлев В.Ф. Оптимизация расхода собирателя в циклах коллективной флотации сульфидных руд // Цветные металлы. — 1979 а. — № 8. — С. 112—115.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В. Оптимизация флотационного процесса в селективных циклах на Белоусовской фабрике // Цветная металлургия. — 1979 б. — № 15. — С. 15—19.

Абрамов А.А., Шахматова Н.П., Черный Л.Г. Оптимизация коллективной флотации полиметаллических руд на Алмалыкской свинцово-цинковой фабрике // Цветная металлургия. — 1979 г. — № 14. — С. 18—22.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Горячев Б.Е. Оптимизация реагентных режимов селективной флотации свинцово-медных концентратов // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1980 г. — № 2. — С. 120—125.

Абрамов А.А., Вайнштейн И.А., Михайлова С.Ф., Будько И.А., Шапиро У.Т. О составе и структуре пленок, образующихся при сульфидизации медных минералов // Обогащение руд. — 1980 г. — № 4. — С. 22—25.

Абрамов А.А., Горячев Б.Е., Авдохин В.М. О механизме депрессии халькозина цианидом // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. / Сиб. отд. АН СССР. — 1981. — № 2. — С. 95—101.

Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. — М.: Недра, 1982. — 312 с.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В. О механизме электрохимической обработки пульпы при флотации // Комплексное использование минерального сырья. — 1984 г. — № 4. — Алма-Ата. — С. 15—19.

Абрамов А.А., Глембоцкий А.В., Черных С.И., Елютин А.В., Зленко Б.Ф. Промышленное использование флотационной технологии при обогащении висмут-серебряных руд с применением реагента МИГ-4Е // Цветная металлургия. — 1984 г. — № 7. — С. 35—37.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В. Закономерности электрохимической обработки пульпы с применением нестационарных полей // Комплексное использование минерального сырья. — 1986. — № 12. — Алма-Ата. — С. 12—18.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В. Применение переменного-токовой электрохимической обработки для интенсификации флотационного разделения концентратов // Сб.: Обогащение руд. — Иркутск, 1987 г., в. — С. 9—13.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В., Ненадов В.Д. Автоматическое дозирование флотационных реагентов на Зыряновской фабрике // Цветная металлургия. — 1987 г. — № 10. — С. 45—47.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В., Ненадов В.Д. Автоматическое дозирование ксантогената в цикл коллективной медно-свинцовой флотации по ионному составу пульпы // Сб.: Теория и технология обогащения полезных ископаемых. — М., 1987 г. — С. 3—10.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В., Николаева Т.С. Использование переменного-токовой обработки пульпы для интенсификации флотационного разделения цинково-пиритных концентратов // Сб.: Энерг. воздействия в процессах перераб. минерал. сырья. — Новосибирск, 1987 г. — С. 16—22.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В., Подвиженский Н.С. Физико-химические исследования и оптимизация действия реагентов при флотации полиметаллических руд // Изв. вузов. Горный журнал. — 1988 г. — № 11. — С. 145—152.

Абрамов А.А., Айрапетов Р.В., Ненадов В.Д. Улучшение условий депрессии сульфидов цинка применением ионообменной смолы // Сб.: Совершенствование обогащения полезных ископаемых. — М.: МГИ, 1988 г. — С. 24—28.

Абрамов А.А., Торегожин М.И., Подвишенский Н.С. Совершенствование флотационной технологии обогащения свинецсодержащих руд применением реагента Д // Комплексное использование минерального сырья. — 1988 с. — № 10. — Алма-Ата. — С. 74—75.

Абрамов А.А., Нарышкин А.А., Даниленко Н.И. Интенсификация флотации сульфидных минералов при обогащении вольфрам-молибденовых руд // Обогащение руд. — 1989 а. — № 3. — С. 16—18.

Абрамов А.А., Подвишенский Н.С., Торегожин М.У. О механизме флотационного действия реагента Д — дополнительного собирателя при обогащении свинецсодержащих руд // Цветные металлы. — 1989 б. — № 7. — С. 127—129.

Абрамов А.А., Юшина Т.И., Месячникова В.П., Бухарина В.И. Повышение эффективности селекции медно-свинцового концентрата с применением дополнительного депрессора сульфидов меди // Сб.: Обогащение минерального сырья. — М.: МГИ, 1990. — С. 42—46.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В. Контроль реагентных режимов разделения медно-свинцовых концентратов по ионному составу пульпы // Цветные металлы. — 1991 а. — № 3. — С. 73—75.

Абрамов А.А., Горловский С.И., Рыбаков В.В. Обогащение руд цветных и редких металлов в странах Азии, Африки и Латинской Америки. — М.: Недра, 1991 б. — 312 с.

Абрамов А.А., Нарышкин А.А., Диков Ю.П. Депрессирующее действие хлорид-ионов при флотации сульфидных минералов // Сб.: Физ. процессы горн. пр-ва / 10-я Всес. науч. конф. вузов СССР с участием НИИ. — М.: МГИ, 1991 с. — 155 с.

Агафонова Н.С., Бочаров В.А., Рыскин М.Я., Лапшина Г.А., Аржанников Г.И., Карбовская А.В. Опыт разработки и внедрения технологических режимов флотации на основе реагентов с различным функциональным назначением // Сб.: Металлургия и обогащение руд тяжелых цветных металлов. — М., 1989. — С. 152—156.

Азизян Л.В., Рябой В.И., Налимов Г.В. Флотация сульфидов молибдена и меди длинноцепочечными ксантогенатами // Обогащение руд. — 1990. — № 6. — С. 13—17.

Айрапетов Р.В. Влияние pH на необходимую концентрацию ксантогената при флотации сульфидов цинка // Сб.: Комплексное исследование физических свойств горных пород и процессов. — М., 1987. — 134 с.

Алгебраистова Н.К., Пивоварова Л.А., Маркова Н.И. Исследование различных реагентов для повышения оталькованных молибденовых продуктов // Сб.: Обогащение руд. — Иркутск: ИрПИ, 1990. — С. 26—30.

Алексеева Р.К. Флотируемость различных модификаций пирротинов // Цветная металлургия. — 1962. — № 13. — С. 19—22.

Багдасаров А.А., Зубков А.А., Клеандров Т.Р. Изучение возможности увеличения коэффициента отбивки ступпы методом флотации // Бюллетень ЦИИИЦветмет. — 1967. — № 1. — С. 19—21.

Баев И., Копаранова Н., Панайотов В. Улучшение флотационных свойств естественного галенита путем его обработки серой // Год. ВУЗ. Техн.-физ. — 1985. — № 2. — С. 215—221.

Баймаханов М.Т., Алифбаева Т.А. Новые реагентные режимы при обогащении медно-молибденовых руд в условиях водооборота // Сб.: Организ. систем оборот. водоснаб. и эксплуат. хвостохранилищ на предприятиях цв. металлургии. — Алма-Ата, 1988. — С. 32—35.

Бакинов К.Г. Ионный состав пульпы при бесцианидном разделении свинцово-медных концентратов // Труды науч.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Т. 2. — Л., 1969. — С. 334—348.

Бакинов К.Г., Гилева Г.Я. Испытания экструзионного крахмал-содержащего реагента на Лениногорской фабрике // Цветные металлы. — 1988. — № 6. — С. 108—109.

Баранов В.Ф. Современный опыт обогащения полиметаллических руд за рубежом. — М.: Цветметинформация, 1977. — 54 с.

Барбери Дж. Комплексные сульфидные руды — выбор процесса переработки // Сб.: Технол. минерал. сырья на перепутье: Пробл. и перспективы. — М., 1992. — С. 29—37.

Барский Л.А., Данильченко Л.М. Обогащаемость минеральных комплексов. — М.: Недра, 1977. — 240 с.

Белькова О.Н. Об активизации сульфидов цветных металлов с электронным типом проводимости поверхностно-активными тонкодисперсными добавками // Труды Иркутского политехнического института. — Иркутск, 1990. — С. 8—14.

Белькова О.Н., Леонов С.Б. Теоретические основы активации сульфидов цветных металлов элементарной серой // Сб.: Обогащение руд. — Иркутск, 1989. — С. 3—9.

Бетехтин А.Г. Минералогия. — М.: Госгеоиздат, 1950. — 558 с.

Благодатин Ю.В. и др. Направления развития технологии извлечения благородных металлов при обогащении вкрапленных сульфидных медно-никелевых руд // Цветные металлы. — 1994. — № 9. — С. 19—22.

Блатов И.А. Обогащение медно-никелевых руд. — М.: Изд. дом «Руды и металлы», 1998. — 224 с.

Блатов И.А., Кострицын В.Н., Котов В.С., Спиридонов Г.В. Совершенствование технологии обогащения руд месторождений Печенгского района // Цветная металлургия. — 1988. — № 6. — С. 28—29.

Богданов О.С., Поднек А.К., Янис Н.А., Максимов И.И. Теория и технология флотации руд. — 2-е изд. — М.: Недра, 1990. — 363 с.

Борисков Ф.Ф., Елисеев Н.И., Глазырина Л.Н., Бабец О.Л. О влиянии серы на флотацию сульфидных медно-цинковых руд. — В кн.: Создание прогрес. технол. перераб. медн. и медн.-цинк. руд. — Свердловск, 1987. — С. 11—16.

Ботева А. Роль флотационных свойств порообразующих минералов при обогащении руды месторождения «Асарел» / Год. Мин.-геол. унив. — София, 1992. — № 2. — С. 147—148.

Бочаров В.А., Рыскин М.Я. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов. — М.: Недра, 1993. — 305 с.

Бочаров В.А., Поспелов Н.Д., Филимонов В.И. Действие подавителей на окисление сульфидов при измельчении // Цветные металлы. — 1974. — № 7. — С. 97—98.

Бочаров В.А. и др. Селективная флотация руд цветных металлов с применением новых модификаторов // Труды 2-й науч.-техн. конф. «Экол. пробл. горн. пр-ва, перераб. и размещения отходов». — Т. 1. — М., 1995. — С. 431—436.

Бочкарев Г.Р., Кондратьев С.А., Белобородов А.В., Пушкарева Г.И. Об интенсификации азрационных процессов при флотации сульфидных руд // Физ.-техн. пробл. разр. полез. ископ. — 1995. — № 6. — С. 64—69.

Букетов Е.А., Уговец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. — Алма-Ата.: Наука, 1975.

Быков Р.А., Конев В.А. Взаимодействие пирита с солями и минералами меди // Обогащение руд. — 1972. — № 4. — С. 21—24.

Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962. — 560 с.

Ванеев И.И., Горловский С.И., Зашихин Н.В. и др. Применение высокомолекулярных органических депрессоров при обогащении медно-никелевых руд // Обогащение руд. — 1961. — № 2. — С. 3—10.

Ванеев И.Н., Кравец И.М., Шилов Б.П., Шоршер Г.И. Оптимизация контроля процесса азрации сплошных сульфидных руд // Обогащение руд. — 1987. — № 4. — С. 16—18.

Веремеенко М.Д., Соложенкин П.М., Нефедов В.И., Пулатов Г.Ю. Изучение изменения поверхности сфалерита в процессе флотации методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Изв. АН ТаджССР. Отд-ние физ.-мат., хим. и геол. наук. — 1986. — № 2. — С. 68—76.

Вигдергауз В.Е., Чантурия В.А. Электрохимическая интенсификация флотации медьсодержащих руд // Сб.: Новые процессы в комбинированных схемах обогащения полезных ископаемых. — М., 1989. — С. 127—136.

Вигдергауз В.Е., Чантурия В.А., Ягодкина Н.Г., Файдель В.В., Махмудов Ж.М., Гучаков Б.И. Каталитическое окисление ксантогената перед флотацией // Цветные металлы. — 1988. — № 9. — С. 98—100.

Виноградова О.И., Лопатин А.Г. Образование гидрофильных минеральных покрытий на золоте и меры борьбы с ними при флотационной селекции золота и сульфидов // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1990. — № 4. — С. 8—12.

Волков В.И., Рыбас В.В., Манцевич М.И., Геоня Н.И., Пономарев Г.П., Щербаков В.А. Экологические аспекты новой технологии обогащения медно-никелевых руд на основе флотации с использованием азота // Сб.: Энергосберег. технол. в пр-ве тяж. цв. мет. — М.: Гос. НИИ цв. мет., 1992. — С. 87—91.

Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1973. — 400 с.

Волянский Б.М., Острожская Е.Е., Широков М.А., Геоня Н.И., Королев Э.А. Комбинированные схемы обогащения норильских медно-никелевых руд // Цветная металлургия. — 1989. — № 6. — С. 22—24.

Воронин Н.Н., Фокина В.Н. Технологические особенности и целесообразность раздельного обогащения природных типов сплошных сульфидных медно-никелевых руд // Сб.: Комплексное использование минерального сырья. — Л.: Изд-во ЛГИ, 1973. — С. 7—8.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Изд-во «Мир», 1968. — 367 с.

Глазунов Л.А. Вопросы теории гидрофобизации минералов при флотации // Цветные металлы. — 1991. — № 7. — С. 63—64.

Глазунов Л.А., Оганесян А.Р. Пути повышения извлечения рения на Агаракской обогатительной фабрике // Цветная металлургия. — 1992. — № 3. — С. 18—19.

Глазунов Л.А., Томова И.С. Особенности обогащения полиметаллических руд Японии. — М.: Цветметинформация, 1976. — 57 с.

Глембоцкий В.А., Анфимова Е.А. Флотация окисленных руд цветных металлов. — М.: Недра, 1966. — 253 с.

Глембоцкий В.А., Соложенкин П.М., Огнева Л.Л. Селективное разделение ртутно-сурьмяных концентратов // Сб.: Современное состояние и задачи селективной флотации руд. — М.: Наука, 1965. — С. 180—187.

Глембоцкий О.В., Гучаков Б.И., Болотина Н.М., Махмутов Ж.М., Зайденберг А.И. Внедрение технологии обогащения джезказганских медно-свинцовых руд с применением тиомочевины // Цветные металлы. — 1988. — № 5. — С. 101—102.

Годен А.М. Флотация. — М.: Госгориздат, 1959. — 653 с.

Голиков А.А. Флотация цементной меди с дисантогенами // Цветные металлы. — 1961. — № 6. — С. 7—12.

Городецкая Л.А., Десятов А.М., Херсонский М.И., Майоров А.Д., Печеникина Т.В. Разделение медно-молибденово-пиритных концентратов с применением депрессора МФТК // Цветные металлы. — 1988. — № 4. — С. 97—99.

Горячев Б.Е., Лякишева Л.Н., Сорокин М.М. Влияние кристаллографических факторов поверхности на возможность образования продуктов окисления галенита // В кн.: Обогащение руд. — Иркутск, 1987. — С. 87—90.

Гросман Л.И. Применение метода разделения руд в тяжелых средах // Цветные металлы. — 1958. — № 8. — С. 1—4.

Гросман Л.И. и Хаджиев П.Г. Депрессия сульфидных минералов продуктами взаимодействия $ZnSO_4$ и Na_2CO_3 // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1966. — Т. 9. — № 3. — С. 25—32.

Гросман Л.И., Абрамов А.А., Перлов П.М. Схемы переработки мышьяк-содержащих никель-кобальтовых руд // Обогащение руд. — 1966. — № 3. — С. 3—9.

Гудима Н.В., Штейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. — М.: Металлургия, 1975. — 536 с.

Давыдова Л.А., Аккуратова Т.А. Комплексное использование медно-никелевых руд за рубежом. — М.: Цветметинформация, 1975. — 40 с.

Данилова Е.В., Отрожденова Л.А. Применение полиакриламида при флотации сульфидных медно-молибденовых руд // Обогащение руд. — 1975. — № 1. — С. 5—8.

Дебрияная Л.Б., Хаджиев П.Г. Очистка цинковых концентратов от железа и меди без отмывки реагентов после десорбции // Обогащение руд. — 1964. — № 6. — С. 13—17.

Демьяновская Л.А., Ивина Г.И., Какорин А.И. Отделение висмутовых минералов от сульфидов железа сочетанием сульфита кальция и щелочных модификаторов // Обогащение руд. — 1976. — № 6. — С. 4—6.

Денисова О.В. и др. Комбинированные и специальные методы обогащения бедных и труднообогатимых руд за рубежом. — М.: Цветметинформация, 1978.

Десятков А.М., Майоров А.Д., Городецкая Л.А., Херсонский М.И. Новая технология селективной флотации медно-молибденово-пиритных продуктов с применением органического депрессора МФТК // Сб.: Металлургия и обогащение руд тяж. цв. мет. — М., 1989. — С. 156—163.

Джендова Ш. и др. Исследования по промышленному применению гидродинамического устройства для акустической обработки флотореагентов / Год. Мин.-геол. унив. — София, 1992. — № 2. — С. 133—138.

Доброхотов Г.Н., Ратнер З.Л. Автоклавное выщелачивание кобальто-мышьяковистых руд месторождения Хову-Аксы // Цветные металлы. — 1961. — № 10. — С. 53—56.

Долженкова А.Н., Кострицын В.Н., Милошевская М.В. Особенности действия соды при флотации вкрапленных сульфидных руд // Сб.: Обогащение руд (Ленинград). — 1987. — № 3. — С. 19—22.

Дуденков С.В. Применение фосфатов для разделения коллективных медно-молибденовых концентратов // Сб.: Современное состояние и задачи селективной флотации руд. — М.: Наука, 1967. — С. 137—142.

Дуденков С.В., Шубов Л.Я., Глазунов Л.А. Основы теории и практика применения флотационных реагентов. — М.: Недра, 1969. — 347 с.

Елисеев Н.И., Панова Н.И., Кирбитова Н.В., Шрам Е.О., Ефремов Ю.Г. Промышленные испытания перксантогената при флотации медно-цинковых руд // Цветные металлы. — 1987 б. — № 6. — С. 90—92.

Елисеев Н.И., Авербух А.В., Митина А.В., Дзизаковская Т.Н. О распределении мышьяка, ртути, сурьмы и фтора в продуктах обогащения медно-цинковых руд Ново-Учалинского месторождения // Цветные металлы. — 1992 а. — № 8. — С. 65—67.

Елисеев Н.И., Кирбитова Н.В., Панова Н.И. О десорбирующей способности сульфидных минералов в процессе флотации // Изв. вузов. Горный журнал. — 1992 б. — № 6. — С. 118—121.

Енбаева Л.И. и др. О механизме взаимодействия собирателя с восстановленной поверхностью окисленных минералов. — М.: ИМГРЭ, 1976.

Еропкин Ю.И. Обогащение оруденелых песчаников. — СПб.: Наука, 1999. — 160 с.

Еропкин Ю.И., Маргарян М.О., Сатаев И.Ш., Тагворян К.Т., Шмелев В.К. Применение азота при разделении медно-молибденовых концентратов на Каджаранской фабрике // Цветные металлы. — 1987. — № 7. — С. 92—96.

Еропкин Ю.И., Бухарина В.И., Гусев Ю.П., Паненко В.Р. Разделение свинцово-медных концентратов цианидным методом при флотации в среде азота // Сб.: Осн. напр. соверш. техники и технологии обогащ. руд цв. мет. / ВНИИЦветмет. — Усть-Каменогорск, 1990. — С. 109—114.

Жинаева А.Б., Гурович Ш.Р. Применение тионовых бактерий в технологии выщелачивания // Сб.: Технологическая оценка комплексных руд месторождений Средней Азии. — Ташкент, 1986. — С. 6—14.

Жолибекова М.Р., Варламов В.Г., Малахов Ю.В., Заикина В.В. Модификация технологических свойств ксантогената и характер взаимодействия его с сульфидами металлов // Комплексное использование минерального сырья. — 1990. — № 7. — С. 36—39.

Жук П. Теория коррозии и защиты металлов. — М.: Металлургия, 1976. — 472 с.

Захваткин В.К. Современные направления в развитии технологических схем подготовки руд к обогащению // Обогащение руд. — 1957. — № 6. — С. 14—22.

Захваткин В.К. О некоторых тенденциях развития подготовки руд к обогащению // Обогащение руд. — 1973. — № 4. — С. 46—50.

Зеленов В.И. Методика исследования золотосодержащих руд. — М.: Недра, 1978. — 302 с.

Зубков Ф.Ф., Степанов Б.А. Влияние некоторых реагентов на извлечение ртути из бедной ступпы флотацией // Сб.: Опыт исследования руд и продуктов цветной металлургии на обогатимость. — М.: Цветметинформация, 1967. — 129 с.

Илюмиева Г.В. Исследование взаимодействия сульфидных минералов с различными реагентами потенциометрическим методом // Записки Ленинградского горного института. — Т. 30. — Вып. 2. — 1959. — С. 152—177.

Ильин Ю.В., Глазунов Л.А., Васильева Л.Н. Изучение поведения сульфида и тиосульфата натрия методом переменного-токовой полярографии // Цветные металлы. — 1989. — № 9. — С. 114—116.

Каковский И.А. Флотация самородных металлов // Труды III научно-технической сессии ин-та «Механобр». — М.: Металлургиздат, 1952. — С. 237—271.

Каковский И.А., Комков В.Д. О флотируемости сульфидных минералов с катионами переменной валентности различными формами сульфидрильных собирателей // Изв. вузов. Горный журнал. — 1977. — № 11. — С. 132—135.

Каковский И.А., Вершинин Е.А., Гребнев А.Н. О некоторых сульфидрильных соединениях трехвалентного железа: Доклады АН СССР. — 1962. — № 3. — С. 649—652.

Кирбитова Н.В., Елисеев Н.И. Об активизации сульфидных минералов медным купоросом в щелочных средах // Сб.: Комплексное использование минерального сырья. — 1987. — № 1. — С. 26—29.

Класен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации. — М.: Госгортехиздат, 1959. — 636 с.

Клебанов О.Б., Шубов Л.Я., Щеглова Н.К. Справочник технолога по обогащению руд цветных металлов. — М.: Недра, 1974. — 472 с.

Ковачев К., Ботева А. Применение агломерационной флокуляции при флотации тонковкрапленных медно-пиритных руд // Рудодобив. — Т. 32. — 1977. — № 4. — С. 23—25.

Козельская Л.И., Дмитриева Г.М. Изучение условий удаления избытка собирателя из флотационных концентратов при переработке золотосодержа-

щих руд // Сб.: Флотационные системы, процессы и аппараты при переработке минерального сырья. — М., 1974. — С. 38—44.

Кокорин А.И. и Ивина Г.И. Исследования по разработке технологии комплексного использования руд Сорского месторождения // Сб.: Исследования по рудоподготовке, обогащению и комплексному использованию руд цветных и редких металлов // Труды ин-та «Механобр». — Л., 1978. — С. 90—94.

Кондратьева Л.В., Херсонский М.И., Румянцев Т.С., Десятов А.М. Изучение свойств реагента-депрессора МФТК-Э в водных растворах // В кн.: Металлург. технол. и переработка руд и концентратов цв. мет. / Гос. НИИ цв. мет. — М., 1993. — С. 123—128.

Конев В.А. Флотация сульфидов. — М.: Недра, 1985. — 262 с.

Конев В.А., Конев Вяч. А. и Разумов К.А. Депрессирующее действие цинката натрия на сфалерит // Обогащение руд. — 1966. — № 1. — С. 4—9.

Конев В.А., Сатаев И.Ш., Рябой В.И. Разделение полиметаллического коллективного концентрата с использованием реагента ИМД-10 // Обогащение руд. — 1976. — № 4 (126). — С. 12—15.

Копылов В.М., Бочаров В.А., Рыскин М.Я. Влияние окислительно-теплого воздействия на состав поверхностных соединений на халькопирите и халькозине, обработанных изопропиловым ксантогенатом калия // Цветные металлы. — 1979. — № 5. — С. 70—73.

Кузнецова А.О., Иллиева Г.В., Конев В.А. Исследование депрессирующих свойств сульфитного комплекса хрома // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1986. — № 6. — С. 15—19.

Курочкина А.В., Соколова Г.Е., Моисеева Р.И. Испытание аллилового эфира бутилксантогеновой кислоты при флотации медно-молибденовой руды // Обогащение руд. — 1975. — № 5. — С. 23—26.

Курсакова Г.М. Разделение висмутсодержащих сульфидных концентратов // Обогащение руд. — 1968. — № 2. — С. 40—43.

Курсакова Г.М. Разделение пиритно-висмутовых концентратов // Обогащение руд. — 1970. — № 2. — С. 29—31.

Курсакова Г.М. Совершенствование технологии флотации медно-молибденовых руд // Сб.: Обогащение руд. — Л., 1988. — № 6. — С. 20—23.

Леонов С.Б., Богйдаев С.А., Малов В.В., Тумашев В.А., Афанасьева Р.В. Радиационно-химические способы интенсификации процесса флотации сульфидных и окисленных руд // В кн.: Новые процессы в комбинир. схемах обогащ. полезн. ископаемых. — М., 1989. — С. 166—175.

Лившиц А.К. и Мадиев К.М. О механизме собирательного действия диксантогенидов // Цветные металлы. — 1960. — № 6. — С. 15—19.

Максимов И.И., Боркин А.Д., Емельянов М.Ф., Григорьев Ю.П., Хамидулина Ф.Г. Испытания колонной флотомашины в перемешивающих концентрата, полученного из тонкоизмельченных руд // В кн.: Осн. напр. соверш. техн. и технологии обогащ. руд цв. мет. // Труды ин-та «Механобр». — Л., 1990. — С. 130—136.

Максимов И.И., Карнаухов С.Н., Урьев Г.Г. Флотационное разделение фаншштейна с использованием сернистого натрия // Цветные металлы. — 1992. — № 9. — С. 72—73.

Малахов Ю.В., Заикина В.В., Жолишибекова М.Р., Варламов В.Г. Исследование взаимодействия ультразвука и пара на десорбцию ксантогената с поверхности халькопирита // Сб.: Комплекс. использ. минерал. сырья. — 1990. — № 6. — С. 17—22.

Манцевич М.И., Рыбас В.В., Волков В.И., Иванов В.А., Пономарев Г.П. Использование газообразного азота при флотации медно-никелевых руд // Сб.: Metallург. технол. и переработка руд и концентратов цв. мет. / Гос. НИИ цв. мет. — М., 1993. — С. 100—103.

Повышение технико-экономических и экономических показателей переработки медно-никелевых пирротинсодержащих руд // Сб.: Metallург. технол. и переработка руд и концентратов цв. мет. / Гос. НИИ цв. мет. — М.

Масленицкий Н.Н., Беликов В.В. Химические процессы и технологии переработки труднообогатимых руд. — М.: Недра, 1986. — 175 с.

Маслова С.Г., Гулевитская И.А., Эпштейн Л.А. Извлечение висмута и меди из руд сложного состава по комбинированной схеме // Обогащение руд. — 1976. — № 6. — С. 35—38.

Матвеева Т.Н., Лунин В.Д., Шубодеров А.В., Иванов В.А. Исследование сорбции аэрофлота на халькопирите и пирротине в условиях электрохимической поляризации // В кн.: Комбинированные методы переработки руд. — 1988. — С. 7—12.

Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Пронин В.Т. Об упрочнении контакта частица — пузырек при пенной флотации // Цветные металлы. — 1988. — № 2. — С. 80—83.

Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б., Авдохин В.М., Соложенкин П.М. Методы исследования флотации. — М.: Недра, 1990. — 301 с.

Меркин Э.Н., Русакова Т.В., Мельников С.М. Зарубежная практика переработки сурьмяных руд. — М.: Цветметинформация, 1972. — 41 с.

Методиев М., Стоев Ст. Низкочастотные вибрации — средство для повышения эффективности флотационного процесса // Минно дело. — 1986. — № 9. — С. 14—16.

Механджйски В. Повышение извлечения золота и серебра при флотации руды месторождения «Елатице» с использованием карбамида / Год. Мин.-геол. унив. — София, 1991. — № 3. — С. 1—10.

Механджйски В., Джендова Щ. Улучшение флотации руды месторождения «Елатице» путем виброакустического воздействия на некоторые флотационные реагенты // Минно дело. — 1990. — № 2. — С. 15—17, 35—36.

Мецераков Н.Ф. Кондиционирующие и флотационные аппараты и машины. — М.: Недра, 1990. — 237 с.

Мецераков Н.Ф. и др. Промышленная флотация песков гидроциклонов в цикле измельчения — классификации // Цветные металлы. — 1995. — № 7-8. — С. 7—8.

Мецераков Н.Ф., Сабиров Р.Х., Рец Н.И., Мецераков А.Н. Флотационная техника накануне XXI века // Цветная металлургия. — 1998. — № 2-3. — С. 8—11.

- Митрофанов С.И.* Селективная флотация. — М.: Недра, 1967. — 584 с.
- Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д.* Исследование руд на обогатимость. — М.: Недра, 1974. — 351 с.
- Митрофанов С.И., Кушникова В.Г.* Сорбция катиона меди и цинка на некоторых минералах // Труды ин-та «Гинцветмет». — 1962. — № 19. — С. 7—12.
- Митрофанов С.И., Мещанинова В.А., Курочкина А.В. и др.* Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. — М.: Недра, 1984.
- Морозов В.В., Николаева Т.С.* Депрессия пирита электрохимической окислительной обработкой пульпы // Сб.: Комплексная переработка и обогащение минерального сырья. — М., 1986. — С. 49—53.
- Морозов В.В., Абрамов А.А., Авдохин В.М.* Применение переменного тока электрохимической обработки для интенсификации флотационного разделения цинково-пиритных концентратов // Обогащение руд. — Иркутск, 1987 а. — С. 9—13.
- Морозов В.В., Николаева Т.С., Кутузова Е.И.* Депрессия активированного пирита электрохимической обработкой пульпы // Сб.: Теория и технология обогащения полезных ископаемых. — М., 1987 б. — С. 17—23.
- Морозов Ю.П., Чуянов Г.Г., Балджиямын Н.* Исследование процессов электрохимического кондиционирования флотационной пульпы при флотации сульфидных руд // В кн.: Ускорение научн.-техн. прогресса в горн. деле и геол. на основе применения новой технол. — Свердловск, 1987 д. — С. 44—45.
- Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1980. — 488 с.
- Нарышкин А.А., Волянский Б.М., Крылова Г.В.* О состоянии поверхности монокита // Сб.: Комплексная переработка и обогащение минерального сырья. — М., 1986. — С. 26—32.
- Неваева Л.М.* Комплексное использование медно-цинковых руд за рубежом. — М.: Цветметинформация, 1976. — 38 с.
- Нелидова Г.А., Митрофанов С.И.* Повышение извлечения рения при обогащении джезказганских руд // Цветные металлы. — 1991. — № 1. — С. 24—25.
- Нестерова П., Русчева Л., Щирков П., Владков Н., Петрова Н., Фурнаджиев Г.* Технология коллективно-селективной флотации медных руд, перерабатываемых на фабрике «Елница» // Сб. науч. тр. обогат. / Нипроруда. — 1987. — № 30. — С. 140—151.
- Околович А.М., Фигуркова Л.И.* Особенности флотации сфалерита из полиметаллических сульфидных руд. — М.: Наука, 1977. — 116 с.
- Ормонт Б.Ф.* Структуры неорганических веществ. — М. — Л.: Госгортехиздат, 1950. — 968 с.
- Осолодков Г.А.* Исследование процесса взаимодействия сернистого натрия и ксантогенатов с малахитом: Записки Ленинградского горного института, т. XXXII. — Вып. 3. — 1956. — С. 57—63.
- Острожная Е.Е., Волянский Б.М.* О взаимодействии поверхности пирротина с ксантогенатом в присутствии азота // Цветные металлы. — 1989. — № 12. — С. 92—94.

Отражденова Л.А., Налимов Г.В., Малиновская И.Д., Максимов И.И., Рябой В.И. Технологический процесс флотации медных руд с применением гексилового ксантогената // В кн.: Осн. напр. соверш. техн. и технологии обогащ. руд цв. мет. // Труды ин-та «Механобр». — Л., 1990. — С. 86—91.

Пеньковский И.В., Улитенко К.Я., Оксенгойт Е.А., Суровский В.В. Исследование обогатимости барит-полиметаллических руд радиорезонансными методами // Цветные металлы. — 1992. — № 9. — С. 72—73.

Петров И.В., Ядацкий К.К., Кучаев В.А. Флотация вкрапленных медно-никелевых руд в кислой среде с применением сернистого газа // Труды ин-та «Механобр». — Вып. 141. — 1974. — С. 70—80.

Плакса Н.Е., Десятов А.М. Совершенствование технологии извлечения молибдена из коунрадских руд // Цветные металлы. — 1988. — № 10. — С. 32—34.

Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш. Об особенностях гидрофобизирующего действия кислорода на поверхность сульфидных минералов // Доклады АН СССР. — Т. 135. — 1960. — С. 139—143.

Плаксин И.Н., Шукаидзе Н.Д. Сравнительное изучение флотируемости антимонита трех месторождений в зависимости от pH среды // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1960. — № 6. — С. 42—46.

Плаксин И.Н. и др. Влияние окисления на флотируемость и разделение сульфидных минералов // Изв. АН СССР, ОТН. — 1947. — № 4.

Подвишенский Н.С., Бондаренко В.П. К оценке флотационной активности и сорбционных свойств неактивированного сфалерита в растворе ксантогената // Сб.: Теория и технология обогащения полезных ископаемых. — М., 1987. — С. 56—60.

Полуянов В.И., Голиков А.А. Перспективы совершенствования технологии обогащения на Белоусовской фабрике // Цветные металлы. — 1974. — № 3. — С. 83—85.

Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М.: Недра, 1982. — 288 с.

Попова В.С., Ярошевич А.Ф. Разработка технологии комплексного извлечения ценных компонентов из золотополиметаллической руды // Сб. науч. тр. Среднеаз. н.-и. и проект. ин-та цвет. металлургии. — 1976. — № 15. — С. 49—52.

Попова В.С., Нестеров В.Г., Попов Р.Л. Влияние собирателей на флотируемость сульфида сурьмы // Сб. науч. тр. Среднеаз. н.-и. и проект. ин-та цвет. металлургии. — 1972. — № 5. — С. 3—11.

Поспелов Н.Д., Бочаров В.А. Технологические особенности медно-цинковых руд и их использование в промышленной практике // Цветные металлы. — 1981. — № 7. — С. 83—89.

Райская Е.В. Технология флотации полиметаллических руд за рубежом // Обогащение руд. — 1978. — № 3. — С. 43—45.

Ревнивец В.И., Пономарев А.П., Черных С.И., Столяров В.М. Создание и внедрение флотационных пневматических машин чанового (колонного) типа с камерами большого объема // Цветная металлургия. — 1991 г. — № 11. — С. 13—18.

Россовский С.Н., Пономаренко В.И., Каримов Б.А. Повышение качества концентрата при обогащении углистых золотосульфидных руд // Сб.: «Труды ЦНИГРИ». — 1974. — Вып. 115. — С. 29—31.

Рыскин М.Я., Бочаров В.А., Агафонова Г.С., Аржанников Г.С., Карбовская А.В., Нарыжная Ю.Н. Технология обогащения сплошных медно-цинковых руд с двухстадийной депрессией пирита // Сб.: *Металлургия и обогащение руд тяж. цв. мет.* — М., 1989. — С. 166—175.

Саградян А.Л. Обогащение руд Армении. — Ереван: Айстан, 1973. — 328 с.

Самыгин В.А. и др. Малооперационные технологии флотационного обогащения на базе противоточных колонных аппаратов // Межгос. науч.-техн. конф. «Развитие сырьевой базы пром. предприятий Урала». — Магнитогорск, 1995. — С. 113—115.

Селютин О.Н., Плакса Н.Е., Дубровина Н.М. Исследование процесса разделения коллективных медно-молибденовых концентратов с азотом в промышленных условиях // Сб.: *Комплексные исследования физических свойств горных пород и процессов.* — М., 1987. — С. 145—146.

Семидалов С.Ю., Блехарская Т.П., Максимова Ю.А., Маркова Л.А., Коркин Б.И. Интенсификация процессов переработки труднообогатимых руд на основе использования данных технологической минералогии о закономерностях раскрытия разновидностей сульфидов // Сб.: *Комплексное освоение минерал. ресурсов Севера и Сев.-Зап. СССР (европ. часть): Матер. Всес. совещ.* — Петрозаводск, 1990 а. — С. 180—183.

Скиба В.И. и др. Комплексное использование ЭГП-содержащих сульфидных Ni—Cu руд (на примере Федорово-Панской интрузии, Кольский полуостров) // 2-й Междунар. симп. «Пробл. комплекс. использ. руд». — Санкт-Петербург, 1996. — С. 114—116.

Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. — М.: Изд-во АН СССР, 1951. — 335 с.

Соболев Д.С., Фишман М.А. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. — Т. 2. — М.: Госгортехиздат, 1960. — 588 с.

Соложенкин П.М., Зинченко З.А. Обогащение сурьмяных руд. — М.: Наука, 1985. — 184 с.

Сомасундран П. Проблемы переработки ультратонких частиц // Сб.: *Технол. минерал. сырья на перепутье: Проблемы и перспективы.* — М., 1992. — С. 7—35.

Справочник по обогащению руд. — М.: Недра.

Обогатительные фабрики. 1984.

Основные процессы. 1983.

Подготовительные процессы. 1982.

Специальные и вспомогательные процессы. 1983.

Столяров В.М. и др. Совершенствование технологии обогащения руд Жирекенского месторождения // *Цветные металлы.* — 1993. — № 8. — С. 33.

Стрельцын Г.С. Влияние кристаллической структуры на взаимодействие поверхности твердых тел с водой // Труды науч.-техн. конф. ин-та «Механобр». — Т. 1. — Л., 1968. — С. 183—204.

Стригин И.А., Кушникова В.Г. Влияние сульфата алюминия и сульфата аммония на скорость сульфидизации малахита и хризоколлы и на адсорбцию собирателя на них // Труды ин-та «Гинцветмет». — 1955. — № 10. — С. 63—74.

Студенцов В.В. и др. Усиление роли аэрофлотов при обогащении руд / 2-й Междунар. симп. «Проблемы комплекс. использ. руд». — Санкт-Петербург, 1996. — 67 с.

Табакпопуло Н.П., Седченко З.И., Стецкая С.А. Повышение извлечения металлов и улучшение комплексности использования полиметаллических руд на обогатительных фабриках Алтая. — М.: Цветметинформация, 1973. — 37 с.

Тарасов А.В., Бочаров В.А. Комбинированные технологии цветной металлургии. — М.: Металлургия, 2001. — 304 с.

Тарчевская И.Г., Каковский И.А. Изучение флотуемости сульфидных минералов кобальта // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1971. — № 5. — С. 12—17.

Тевонян М.С., Тевонян К.Р., Ахобадзе Х.Г., Менабде Т.Р., Маруашвили Н.Л. Разработка и внедрение нетоксичного перманганатного способа флотации свинцово-цинковых руд, экологические, технологические и экономические преимущества способа // Науч.-техн. конф. «Соверш. техн. и технол. перераб. полез. ископаемых». — Батуми: Науч.-техн. горное об-во Грузии, 1990. — С. 5—8.

Томова И.С., Бочаров В.А. Особенности обогащения руд цветных металлов на фабриках Скандинавских стран // Цветные металлы. — 1989. — № 11. — С. 109—113.

Томова И.С., Зверев В.В., Данильченко Л.М. и др. Техника и технология обогащения медных руд за рубежом. — М.: Цветметинформация, 1971.

Торегожин М.У. Исследование влияния действия ионизирующего излучения на флотационные свойства полиметаллических руд // Обогащение минерального сырья. — М.: МГИ, 1990. — С. 59—60.

Тропман Э.П., Тюрникова В.И., Шаронова Н.А. Новые собиратели для полиметаллических руд // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1988. — № 2. — С. 6—11.

Тумашев В.А., Богйдаев С.А. Адсорбция бутилового ксантогената на сульфидных минералах в присутствии продуктов гамма-радиолиза его водных растворов // Изв. вузов. Горный журнал. — 1990. — № 7. — С. 118—120.

Тюрникова В.И., Наумов М.Е. Повышение эффективности флотации. — М.: Недра, 1980. — 224 с.

Файдель В.В., Махмутов Ж.М., Гучаков Б.И., Салкимбеков А.А. Внедрение электрохимической технологии при обогащении руд Джезказганского месторождения // Цветные металлы. — 1988. — № 1. — С. 75—76.

Физика и химия соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведева. — М.: Мир, 1970. — 624 с.

Фишман М.А., Зеленов В.И. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. — Т. V (извлечение золота и алмазов из руд и россыпей). — М.: Недра, 1967. — 253 с.

Фишман М.А., Соболев Д.С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. — Т. I (обогащение полиметаллических руд). — М.: Госгортехиздат, 1957. — 596 с.

Фишман М.А., Соболев Д.С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. — Т. III (обогащение никелевых и кобальтовых руд). — М.: Госгортехиздат, 1961 а. — 150 с.

- Фишман М.А., Соболев Д.С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. — Т. IV (обогащение руд редких металлов). — М.: Госгортехиздат, 1961 г. — 150 с.
- Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А. и др. Кинетика электродных процессов. — М.: Изд-во МГУ, 1952. — 319 с.
- Хаджиев П. и др. Изыскания по замене цементации меди из растворов в руднике «Асарел» экстракцией и электролизом / 2-й Междунар. симп. «Проблемы комплекс. использ. руд». — Санкт-Петербург, 1996. — 132 с.
- Харлампиев Хр., Дамянов Ж., Захариев Д. Усовершенствование технологии на обогатительной фабрике «Кърджали» на основе минерально-технологической оценки перерабатываемых руд и продуктов их обогащения // Минно дело. — 1992. — № 6. — С. 5—8.
- Хопунов Э.А. Исследование механизма селективного разрушения руд // Сб.: Интенсификация технологических процессов рудоподготовки. — Л., 1987. — С. 116—135.
- Христов В. Преимущества и недостатки больших мельниц с центральной разгрузкой // Сб. науч. тр. обогат. / Нипроруда. — 1987. — № 30. — С. 102—123.
- Цонков Т. Методи за повишаване на флотационната активност на реагентите чрез енергетични въздействия върху тях // В кн.: Методы повышения флотационной активности реагентов путем энергетического воздействия на них // Минно дело и геол. — 1992. — № 5. — С. 28—31.
- Черкашин А.Ю., Карташова М.Е. Совершенствование технологии извлечения драгоценных металлов из сульфидных медных руд / Соверш. технол. процессов перераб. медьсодерж. сырья. — Свердловск: НИИпромедь, 1991. — С. 30—35.
- Черных С.И., Попов Р.Л., Геоня Н.И. Пути повышения извлечения благородных металлов на обогатительных фабриках // Цветные металлы. — 1991. — № 8. — С. 13—18.
- Черных С.И., Усков С.М., Воронин П.Г., Никитин В.А., Кармишин А.Б., Реутов Ю.А. Использование пневматических флотационных машин колонного типа в цикле разделения коллективных Мо—Си-концентратов на Жирекенской обогатительной фабрике // Цветные металлы. — 1992. — № 5. — С. 73—74.
- Черных С.И., Столяров В.М., Кайнбаев Д., Арустамян М.А. Внедрение нового поколения кондиционеров и флотационных машин пневматического типа с камерами большого объема // В кн.: Металлург. технол. и переработка руд и концентратов цв. мет. — М.: ГосНИИ цв. мет., 1993. — С. 90—97.
- Чижиков Д.М., Запрудский Н.Н., Шурыгин С.М. Обогащение окисленных руд цветных металлов // Цветная металлургия. — 1941. — № 8. — С. 11—17.
- Чуев Ю.А. Применение ксантата при обогащении молибденовых руд // Обогащение руд. — 1960. — № 2. — С. 11—15.
- Шафеев Р.Ш. О влиянии энергетического строения на гидрофобные свойства поверхности сульфидных минералов // Сб.: Научные сообщения Института горного дела им. А.А. Скочинского. — Вып. XIII. — М.: Наука, 1962. — № 13. — С. 86—89.

Шведов Д.А. Гипотеза о причинах легкой флотуемости сульфидных минералов и трудной флотуемости окисленных // Горно-обогатительный журнал. — 1936. — № 6. — С. 21—34.

Шоршер И.Н. Флотация церуссита и малахита. — Л.: Механообр, 1957. — 48 с.

Шоршер И.Н. Флотационное разделение медно-висмутовых концентратов // Обогащение руд. — 1965. — № 2. — С. 17—19.

Шоршер Г.И. Об утрате собирательных свойств углеводородными собирателями в процессе пропарки коллективных сульфидных концентратов // Обогащение руд. — 1975. — № 3 (119). — С. 16—17.

Шоршер Г.И. Изучение особенностей процесса флотации церуссит-малахитовых руд // Обогащение руд. — 1976. — № 1. — С. 13—17.

Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты при обогащении полезных ископаемых. — Т. 2. — М.: Недра, 1990. — 263 с.

Щербаков В.А., Пономарев Г.П., Манцевич М.И., Акимова Н.П. Повышение эффективности обогащения медно-никелевых руд и продуктов металлургического производства // В кн.: Металлургия и обогащ. руд тяж. цв. мет. — М., 1989. — С. 57—65.

Щирков П., Нестерова П., Христов В., Субаши Д., Владов И., Кунчева Н. Основные технологические решения и проблемы при обогащении медных порфириновых руд месторождения Елаците // Минно дело. — 1987. — № 3. — С. 21—26.

Щирков П., Нестерова П., Семков Н., Владков Н., Петрова Н., Русчев Л., Фурнаджиев Г. Основные направления развития технологии обогащения медных и медно-молибденовых руд // Обогащение руд (Ленинград). — 1988. — № 6. — С. 15—19.

Щирков П., Нестерова П., Семков Н., Мерзчиев Г., Владков Н., Петрова Н., Русчева Л., Фурнаджиев Г. Достижения и проблемы обогащения медных руд в НРБ // Сб. науч. тр. Обогащяване. КНИППИ «Нипроруда». — 1989. — № 32. — С. 3—18.

Эйгелес М.А. Основы флотации несulfидных минералов. — М.: Недра, 1964. — 378 с.

Эйгелес М.А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. — М.: Недра, 1977. — 216 с.

Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирменса, Дж. Веникса, В.М. Декейсера. — М.: Мир, 1981. — 468 с.

Ягодкина Н.Г., Теплякова М.В., Вигдергауз В.Е. Оптимизация флотации медных сульфидных руд Джезказганского месторождения с использованием каталитического окисления ксантогената // Сб.: Методы исслед. и технол. комплекс. перераб. руд / АН СССР. Ин-т пробл. комплекс. освоения недр. — 1991. — С. 14—24.

Яценко А.А. Разработка технологии обогащения сплошных сульфидных медно-никелевых руд с использованием эффекта избирательного измельчения // Обогащение руд. — 1986. — № 5. — С. 4—9.

Abramov A.A. Steigerung der Wirksamkeit der selektiven Flotation schlammiger Erze // Neue Bergbautechnik, 5 jg, Heft 5, May, 1975. — P. 360—366.

Abramov A.A. Combined technology of the difficult — to treat polymetallic ores treatment. Proceedings of the «5th International Mineral Processing Symposium», Cappadocia, Turkey: Progress in Mineral Processing Technology». Ed. H. Demirel and S. Ersayin, A.A. Balkema, Rotterdam, 1994. — P. 153—159.

Abramov A.A. The action of collector forms sorption in mineral flotation. Proceedings of the VI International Mineral Processing Symposium, Kusadasi, Turkey, Ed. M. Kemal, V. Arslan, A. Akar, M. Canbazoglu, A.A. Balkema, Rotterdam, 1996. — P. 181—186.

Abramov A.A. and Avdohin V.M. Oxidation of sulphide minerals in beneficiation processes. Gordon and Breach Science Publishers, Netherlands, 1997. — 321 p.

Abramov A.A., Avdokhin V.M., Leonov S.B., Kursakova G.M. Electrochemistry and thermodynamics of interaction of minerals with sulphhydrylic and cationic collectors. Proceedings of the XII IMPC. Special publication. — Vol. II. — Brasil, Sao-Paulo, 1977. — P. 73—95.

Abramov A.A., Leonov S.B., Kulikov I.M., Zapov V.Z., Kiseleva M.A. Technological peculiarities of flotation processing of oxidized and semi-oxidized lead-zinc ores. Proceedings of the XIII IMPC. Round table seminar, vol. 1, Polish Scientific Publishers, Warsaw, 1979. — P. 5—41.

Abramov A.A., Shtoit G.G., Filshin Yu.I., Avdohin V.M., Aseeva K.M. Improvement of technology for beneficiation of polymetallic ores having changeable composition. Proceedings of the XVth IMPC, Cannes, 1985. — Vol. III. — P. 314—327.

Abramov A.A., Avdohin V.M., Morozov V.V., Nenadov V.D., Shtoit G.G. Physico-chemical modelling and optimization of reagent action in sulfide ores flotation. Proceedings of the XVI IMPC, Part B. Ed. K.S.E. Forssberg, Elsevier, Amsterdam, 1988. — P. 1621—1631.

Abramov A.A., Avdokhin V.M., Airapetov R.V., Shtoit G.G., Nenadov V.D. Mechanism and regularities of activation and deactivation of zinc sulphides during flotation process. Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr. — 1991. — Vol. 2. — Dresden. — P. 33—43.

Abramov A.A., Naryshkin A.A., Blaeve V.H., Shtoit G.G., Potapov V.D. Development of sulphide flotation technology for conditions of water recycling Proc. 1st Int. Conf. Mod. Process Miner. and Miner. Process., Beijing, 1992. — P. 482—486.

Acar S., Somasundaran P. Flocculation of sulfides and the role of a complexing agent in it. Int. J. Miner. Process. — 1989. — № 1—2. — P. 111—123.

Ackermann P.K., Harris G.H., Klimpell R.R., Aplan F.F. Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite. III. Effect of Xanthate chain length and branching. Int. J. Miner. Process. — 1987. — № 1—2. — P. 141—156.

Adam K., Natarajan K.A. and Iwasaki I. Grinding media wear and its effect on the flotation of sulphide minerals. Int. J. Miner. Process. — 1984. — № 12. — P. 39—54.

Adel G.T., Mancosa M.J., Luttrell G.H., Yoon R.H. Full-scale tasting of microbubble column flotation. COLUMN 91: Proc. Int. Conf. Column Flotat. — 1991. — Vol. 1. — Sudbery. — P. 263—274.

- Agar G.E.* Flotation of chalcopyrite, pentlandite, pirrhotite ores. In: Flotation of sulphide minerals. Ed. by K.S.E. Forssberg. Elsevier, Amsterdam — London — New York — Tokio, 1990. — P. 1—19.
- Ahlberg E. and Elfstrom B.A.* Oxygen reduction at sulphide minerals:
A rotating ring disc (RRDE) study at galena and pyrite. Int. J. Miner. Process. — 1996 a. — № 46 (1—2). — P. 35—52.
A rotating ring disc (RRDE) study at galena and pyrite in the presence of xanthate. Int. J. Miner. Process. — 1996 b. — № 47 (1—2). — P. 33—47.
The effect of surface pre-treatment on the oxygen reduction of pyrite. Int. J. Miner. Process. — 1996 c. — № 47 (1—2). — P. 49—60.
- Ahlberg E., Forssberg K.S.E. and Wang X.* The surface oxidation of pyrite in alkaline solution. Journal of Applied Electrochemistry. — 1990. — № 20. — P. 1033—1039.
- Ahn J.H., Gebhardt J.E.* Effect of grinding media-chalcopyrite interaction on the self-included flotation of chalcopyrite. Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 1—4. — P. 243—262.
- Aliaga M., Somasundaran P.* Study of Adsorption of Hydroxyoximes onto CuO. Froth. Flotat.: Proc. II Lat.-Amer. Congr., Concepcion, 1988. — P. 261—270.
- Alvares J. and Castro S.H.* Copper Upgrade in Chalcopyritic Concentrates by Pyrite Rejection with Methyl Alcohol. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol.3, SME, Littleton, CO, 1995. — P. 267—273.
- Atkinson B.W., Griffin P.T., Jameson G.J. and Espinosa-Gomez R.* Jameson cell test work on copper streams in the copper concentrator of Mount Isa Mines Limited. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 823—828.
- Ayyala S., Subrahmanyam T.V., Pugh R.J. and Forssberg K.S.E.:*
Effect of corrosion inhibitors on grinding and flotation of a lead-zinc ore. Min. Eng. — 1993 a. — Vol. 6. — № 8—10. — P. 929—935.
A rotating ring disc (RRDE) study at galena and pyrite in the presence of xanthate. Int. J. Miner. Process. — 1993 b. — № 47 (1—2). — P. 33—47.
- Azefor A., Kesler S., Shergold H.L.* The Hydrometallurgical Treatment of Zinc Oxide Minerals by Solvents which form Soluble Zinc Complexes. Processing of Oxidized and Mixed Oxide-Sulphide Lead-zinc Ores. Polish Scientific Publishers, 1979. — P. 43—67.
- Ball B. and Rickard R.S.* The chemistry of pyrite flotation and depression. In: M.C.Fuerstenau (Editor), Flotation. AIME. — 1976. — Vol. 1. — P. 458—484.
- Baker M.W. and Willey G.J.* Potential Cadjebut plant performance enhancement by the air-sparged hydrocyclone. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 893—896.
- Bakinov K.G., Vaneev I.I., Gorlovsky S.I., Eropkin Yu.I., Zashikhin N.V. and Konev A.S.* New methods of sulphide concentrate upgrading. Proceed. VII Int. Miner. Process. Congr., Vol. 1, Arbiter №. (ed), Gordon and Breach, N.Y., 1964. — P. 227—238.
- Balaz P., Borbo M.* Influence of mechanical activation on the galvanic effect in the mineral mixture of chalcopyrite — pyrite. Banické listy. — 1988. — № 11. — P. 40—50 (in Slovakian).

- Balaz P., Tkacova K., Jakabsky S.* Влияние механической активации на магнитные свойства и выщелачивание халькопирита и его смеси с пиритом. XVI Celost. upr. konf., Kosice, 1987. — P. 151—158 (in Slovakian).
- Baldwin D.A., Manton M.R., Pratt J.M. and Storey M.J.* Studies on the flotation of sulphides. I. The effect Cu (II) ions on the flotation of zinc sulphide. Int. J. Miner. Process. — 1979. — № 6. — P. 173—192.
- Ball B. and Rickard R.S.* The chemistry of pyrite flotation and depression. In: M.S. Fuerstenau (Editor), Flotation. AIME. — 1976. — Vol. 1. — P. 458—484.
- Bampton K.F. and Winzar N.F.* Copper recovery by heap leaching and cementation by Adelaide Chemical Company Limited, Mount Gunson, SA. In: Australian Mining and Metallurgy. (Ed. J.T. Woodcock and J.K. Hamilton), Melbourne, 1993. — P. 717—721.
- Barbery G.* Complex sulfide ores: processing options. Miner. Process. Crossroads: Problems and Prospects. Proc. NATO Adv. Study Inst. Falmouth, 1986. — P. 157—194.
- Barzyk W.* Сегрегация примесей серебра в нестехиометрических зернах сульфида меди, приведенных в равновесие с Cu_2S . Semin. Fizykochem. probl. mineralurg. — № 25, Sobotka. — 1992. — P. 139—150 (in Polish).
- Basilio C.I., Marticorena M.A., Kerr A.N. and Stratton-Crawley R.* Studies of the Pyrrhotite Depression Mechanism with Diethylenetriamine. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr. — 1995. — Vol. 3, SME, Littleton, CO. — P. 275—279.
- Bekturganov N.S.* Elaboration, Testing and introduction of hydrothermal sulphurisation technology of oxidised and mixed copper ores. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney: Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 631—635.
- Berglund G.* Pulp chemistry in sulphide mineral flotation. Flotation of Sulphide Minerals 1990, K.S.E. Forssberg (Editor). Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 33. — P. 21—31.
- Berglund G. and Forssberg K.S.E.* Pulp chemistry measurement in sulphide mineral flotation. Erzmetall. — 1987. — № 40. — P. 189—195.
- Berglund G. and Forssberg E.* Pulp and oxygen influence on the flotation behaviour of sulphide ores. In: Proc. Int. Symp. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II, P.E. Richardson, S. Srinivasan and R. Woods, eds., Electrochem. Soc., Pennington, N.Y., 1988. — P. 183—197.
- Berglund G. and Forssberg K.S.E.* Influence of different gases in flotation of sulphide minerals. Proc. Eng. Found. Conference. Advances in Coal and Miner. Process. Using Flotation, S. Chander and R.R. Klimper (Editors), Littleton (Colorado), 1989. — P. 71—76.
- Bessiere J., Thiebaut J., Chlini K., Housni M.* Les methodes dielectriques: une nouvelle technique pour l'etude des mecanismes de flottation des mineraux sulfures. Mines et Carrieres. Suppl. Tech. — 1989. — № 3. — P. 57—61 (in French).
- Blake R.A.* Effect of partial removal of xanthate collector on size of material floated. Trans. Soc. Mining Eng. ASME. — 1977. — Vol. 252. — № 1. — P. 39—42.
- Blaschke W., Mokrzycki E., Grudzinski Z., Blaschke S.A., Gawlik L.* Costs of lead and zinc sulphide ore preparation. Proc. 1st Int. Conf. Mod. Process., Beijing, 1992. — P. 1—7.

Bogdanov O.S., Erokin Yu.I., Leonov N.B., Mikhailova N.S., Satayev I.Sh., Fyolord L.D. The use of antioxidants and nitrogen in complex sulphide ore flotation. *Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr.* — 1991. — Vol. 2. — Dresden. — P. 83—92.

Bolin N.J., Laskowski J.S. Polysaccharides in flotation of sulphides. Part II. Copper/lead separation with dextrin and sodium hydroxide. *Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 1—4. — P. 235—241.

Borkowski J., Pudlo W. Развитие технологии обогащения польских свинцово-цинковых руд и его перспективы. *Zesz. nauk. AGH Gorn.* — 1986. — № 128. — P. 51—64 (in Polish).

Born C., Bender F. and Kiehn O. Molybdenite flotation reagent development at Climax, Colorado. In: *M.C. Fuerstenau (Ed.), AIME.* — 1976. — Vol. 2. — P. 1147—1184.

Braga G.L.M., Oliveira J.F. The control of natural floatability of talc with carboxymethyl cellulose and aluminium chloride. *Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr.* — 1991. — Vol. 2. — Dresden. — P. 353—364.

Broekmant P. The Prieska experience: Flotation developments in copper-zinc separation. *J.S. Afr. Inst. Mining and Met.* — 1991. — № 8. — P. 257—265.

Bryant D.P., Forrest L.P., Richards R.G. Benefication of mercury ore from Kaco, Northland. «*Chem. Div. Dep. Sci. and Ind. Res. Rept.*». — 1976. — № 2248. — P. 46—49.

Buckley A.N., Walker G.W. Sulfur enrichment at sulfide mineral surfaces. *Proceed. XVI Int. Miner. Process. Congr., Pt. A, Stockholm, 1988.* — P. 589—599.

Buckley A.N., Woods R. and Wouterlood H.J. An XPS investigation of the surface of natural sphalerites under flotation-related conditions. *Int. J. Miner. Process.* — 1989. — № 26. — P. 29—49.

Bulatovic S.M., Wyslouzil D.M. Researches and development in selective froth flotation of mineral fines from polymetalli refractory sulphide ores. *Proc. Ist. Int. Conf. Mod. Process. Miner. and Miner. Process., Beijing, 1992.* — P. 475—481.

Bulatovic S. and Wyslouzil D.W. Chemical Aspects of Pulp Pretreatment Using High Intensity Conditioning in Sulphide Mineral Flotation. *Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 3, SME, Littleton, CO, 1993.* — P. 199—203.

Burke F. Mineral processing — a focus for changing technology. *Austral. Mining, Spec. guide, 1995.* — P. 1—10.

Bushell G.H.G. and Krauss C.J. Copper activation of pyrite. *Can. Min. Metall. Bull.* — 1962. — Vol. 55. — № 601. — P. 314—318.

Bushell C.H.G., Kraus G.J. and Brown G. Some reasons for selectivity of copper activation of minerals. *Trans SME/AIME.* — 1961. — Vol. 46. — P. 177—184.

Bustamante H. and Castro S. Hydrophobic effects of sodium sulphide on malachite flotation. *Trans. IMM, 84, 1975.* — P. 167—171.

Caproni G., Ciccu R., Ghiani M., Trudu I. The Processing of Oxidized Lead and Zinc Ores in the Campo Pisano and San Giovanni Plants (Sardinia). *Processing of Oxidized and Mixed Oxide-sulphide Lead-Zinc Ores.: Polish Scientific Publishers, 1979.* — P. 69—91.

Carlson C. and Muir W. The role of oxygen demand in the flotation of a complex sulphide ore. In: *A. Weiss (Editor). Word Mining and Metals Technology. AIME, New York, NY.* — 1976. — Vol. 1. — P. 464—477.

Carter R.A. Concentrating copper with columns: Arizona mine tries an all-column cell flotation circuit, with mixed results. *Eng. and Mining J.* — 1991. — № 8. — P. 200—201.

Cases J.M., Donato P.D. FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena. *Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 1—4. — P. 49—65.

Cases J.M., Trabelsi K., Predali J.J., Brion D. Concentration par flotation d'un mineral d'oxyde de zinc et de plomb. *Processing of Oxidized and Mixed Oxide-sulphide Lead-zinc Ores: polish Scientific Publishers*, 1979. — P. 93—121.

Cases J.M., Kongolo M., Donato Ph., Michot L. Interaction between finely ground galena and potassium amylxanthate in relation to flotation: influence of pH, grinding and collector concentration. *Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr.* — 1991. — Vol. 2. — Dresden. — P. 93—104.

Cases J.M., de Donato P., Kongolo M. and Michot L.J. Interaction between finely ground pyrite with potassium amylxanthate in flotation: Influence of pH, grinding media and collector concentration. *XVIII International Mineral Processing Congress*, 1993. — P. 663—668.

Castro S., Goldfarb J. and Laskowski J. Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals. I. Chemical factors in the sulphidization of copper oxide. *Int. J. Miner. Process.* — 1974 a. — № 1. — P. 141—149.

Castro S., Soto H., Goldfarb J. and Laskowski J. Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals. II. Role of the adsorption and oxidation of sodium sulphide in the flotation of chrysocolla and malachite. *Int. J. Miner. Process.* — 1974 b. — № 1. — P. 151—161.

Castro S.H. and Mayta P.E. A kinetics approach to the effect of particle size on the flotation molybdenite *A Sutulov Memorial Volume*, 1994. — Vol. II. Flotation. Ed. by S.

Cecile J.L. Application of XPS in the study of sulphide mineral flotation: A Review, «Flotation of sulphide minerals». K.S.E. Forssberg, ed, Elsevier, Amsterdam, 1985. — P. 61—88.

Chander S. Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of sulfide coatings and their properties, with special reference of chalcopyrite and pyrite. *Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 1—4. — P. 121—134.

Chander S. and Fuerstenau D.W. On the natural floatability of molybdenite. *Trans. SME.* — 1972. — № 252. — P. 62—69.

Charabarty S., Tewari U.K., Beri K.K. Recovery of uranium concentrate from copper tailings. *Proc. Int. Symp. Uranium Technol.* — 1989. — Vol. 1. — Bombay. — P. 254—283.

Chen C., Li G. Dexing Copper Mine. *Mining Mag.* — 1990. — № 4. — P. 287—288.

Cheng X., Smith K.A., Iwasaki I. Electrochemistry of chalcopyrite-pyrrhotite-mild steel interactions and its relevance to the flotation of complex sulfide ores. *Proc. in honor Paul E. Quenau Int. Symp.* — 1993. — Vol. 1. — Denver. — P. 971—991.

Chernov V.K., Voiloshnikov G.I., Elshin V.V., Rashchenko A.F., Khomutov V.V. Use of «carbon in pulp» process in Russia. *Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney*, 1993. — P. 1213—1215

- Chmielewski T., Novak P.* Impedance characteristics of purities in relation of their collectorless flotation. 28 Semin. Fizykochem. probl. mineralurg. — 1992. — № 25, Sobotka. — P. 59—67.
- Chuquicamata* treating sulphides. Mining J. — 1994. — № 8307. — 455 p.
- Clark M.L., Weitz Th.J., Banning W.R., Turk D.J., Paterson J.* Montana tunnels-startup efficiencies improved, expansion considered. Mining Eng. (USA). — 1989. — № 2. — P. 87—91.
- Clarke P., Fornasiero D., Ralston J., Smart R.St.C.* A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surfaces. Miner. Eng. — 1995. — № 11. — P. 8—12.
- Corrans I.J., Johnson G.D. and Angove J.E.* The recovery of nickel and gold from sulphide concentrates. Proc. XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 1227—1231.
- Cooke M., Nixon J.* Theory of water-repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solution of heteropolar compounds. J. Phys. and Colloid. Chem. — 1950. — Vol. 54. — № 4. — 449 p.
- Coombs D.* Mine and Quarry. — 1995. — № 9. — P. 30—31, 33—34, 36.
- Coung J.W.* Microbubble flotation technique. Colliery Guard. — 1989. — № 4. — P. 114, 118.
- Dauglas E.* Mining and milling cobalt ore. Min. Eng. — 1956. — Vol. 8. — № 3. — P. 282—285.
- Dayton H.* Magma modernizes San Manuel's big Cu-Mo concentrator. Eng. and Mining J. — 1988. — № 5. — P. 44—47.
- Deng H et al.* The important role of FeSO_4 and NaCN in the process of lead and zinc sulphides separation. Min. and Metal. Eng. — 1991. — № 4. — P. 41—44 (in Chinese).
- Deusic S., Salatic D.* La separation par flottation de la molybdenite provenant du gisement Mackatica en Yougoslavie. Mines et Carrieres. Suppl. Tech. — 1989. — № 2—3. — P. 88—91 (in French).
- Digre M.* Developments in autogenous grinding. Proceed. XVI Int. Miner. Process. Congr., Pt. A, Stockholm, 1988. — P. 45—61.
- Drzymala J.* Эффективная флотуемость сернистых минералов. Nauka, inf., biznes. — 1994. — № 4. — P. 27 (in Polish).
- Dunne R., Fickling R.* Flotation cells of the future. Appl. Surface Sci. Process. and Manuf. Conf., Perth., 1986. — P. 34—35.
- Ek C.S.* Flotation of Sulfide Ores with Mercaptobenzothiazole as Compared to Other Promoters. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr. 1995. — Vol. 3. — SME, Littleton, CO. — P. 291—295.
- El-Shall H.E.* Grinding aids. Reagents Miner. Technol., New York, 1988. — P. 159—177.
- Fairthorne G., Fornasiero D., Ralston J.* Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. Int. J. Miner. Process. — 1997. — № 49. — P. 31—48.
- Ferrao C., Coelho J., Pinto Coelho J.* Application des collones de flottation a la concentration dun mineral sulfire complexe. Mines et Carrieres. Suppl. Tech. — 1990. — № 2—3. — P. 61—66 (in French).

Finch J.A., Labonte G. Behavior of redox electrodes during flotation and relationship to mineral floatabilities. *Miner. and met. process.* — 1990. — № 2. — P. 106—109.

Finkelstein N.P. and Allison S.A. The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide: a review. In: M.S. Fuerstenau (Editor), *Flotation. A.M. Gaudin Memorial Volume. SME/AIME.* New York, N.Y. — 1976. — Vol. 1. — P. 414—457.

Finlow-Bates T, Bartrum J. Relationship between changes in ore type and performance of chalcopyrite flotation at Mount Isa, Oucensland. *Trans. Inst. Mining and Met.* C-86, June, 1977. — P. 71—76.

Fitzpatrick A. Uranium recovery from uranium-copper ore at the Olimpic Dam Joint Venture, Roxby Downs, S.A. In: *Australian Mining and Metallurgy.* (Ed. J.T. Woodcock and J.K. Hamilton), Melbourne, 1993. — P. 730—732.

Fleming M.G. Effects of alkalinity on the flotation of lead minerals. *Ming. Ing.* — 1952. — Vol. 4. — P. 1231.

Fleminglan T.R., Brooks M.J. Modernization of the Nchanga Flotation Plant: A Comparison of Flotation Cells and Columns. *Mining Mag.* — 1989. — № 7. — P. 34—35, 37—39.

Fornasiero D. and Ralston J. Iron hydroxide complexes and their influence on the interaction between ethyl xanthate and pyrite. *J. Colloid Interface Sci.* — 1992. — № 151. — P. 225—235.

Formanek V. Quelques considerations sur les parametres intervenant dans la flotation des mineraux complexes plomb-zinc-cuivre-pyrite et sur les formules de reactifs utilises. *Ann. mines Belg.* — 1976. — № 12. — P. 1035—1042.

Forsberg K.S.E. and Hallin M.I. Process water recirculation in a lead-zinc plant and other sulphide flotation plants. *Challenges in Mineral Processing.* K.V.S. Sastry and M.C. Fuerstenau (Editors), *SME Proc. of a symposium honoring D.W. Fuerstenau on his 60th birthday, Berkeley (California),* 1988. — P. 452—466.

Forsberg K.S.E. and Jonsson H. Adsorption of heavy metal ions on pyrrhotite. *Scandina vian Journal of Metallurgy.* — 1981. — № 10. — P. 225—230.

Forsberg K.S.E., Antti B.M. and Palsson B.I. Computer-assisted calculations of thermodynamic equilibria in the chalcopyrite-ethyl xanthate system. *Reagents in the Minerals Industry.* Michael J. Jones and R. Oblatt (Editors), Rome (Italy), 1984. — P. 251—264.

Forsberg K.S.E., Sundberg S., Hongxin Z. Der Einflub Verschiedener Mahlverfahren auf die Flotierbarkeit. *Neue Bergbautechn.* — 1986. — № 9. — P. 335—338 (in German).

Forsberg K.S.E., Sundberg S., Hongxin Z. Influence of Different Grinding Methods on Floatability. *Int. J. Miner. Process.* — 1988. — № 1—4. — P. 183—192.

Frew J.A. and Davey K.J. Effect of liberation on the flotation performance of a complex ore. *Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney,* 1993. — P. 905—912.

Fuerstenau M.C. and Han K.N. Activators. *Reagents in Mineral Technology,* New York, Basel, 1988. — P. 411—428.

Fuerstenau D.W. and Mishra R.K. On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collector. In: M.J. Jones (Editor), *Complex Sulphide Ores. IMM,* London, 1980. — P. 271—278.

- Fuerstenau D.W., Raghavan S.* Surface chemical properties of oxide copper minerals. Adv. Miner. Process. Proc. Symp. honor. Nathaniel Arbiter 75th birthday, Littleton, Colorado, 1986. — P. 395—407.
- Fuerstenau M.S., and Sabacky B.J.* On the natural floatability of sulphides. Int. J. Miner. Process. — 1981. — № 8. — P. 79—84.
- Fuerstenau M.C., Kuhn M.C. and Elgillani D.A.* The role of dioxanthogen in the pyrite flotation. Trans. AIME. — 1968. — № 243. — P. 148—156.
- Fuerstenau D.W., Herrera-Urbina R., Laskowski J.* Surface properties and flotation behavior of chrysokolla in the presence of potassium octylhydroxamate. Froth. Flotat.: Proc. II Lat.-Amer. Congr., Concepcion, 1988. — P. 245—260.
- Fuerstenau M.C., Natalie C.A. and Rowe R.M.* Xanthate adsorption on selected sulphides in the virtual absence and presence of oxygen. — Part. 1. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 29. — P. 89—98. — Part 2. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 29. — P. 111—119.
- Furey J.T., Moon K.S.* Unit column flotation. COLUMN 91: Proc. Int. Conf. Column Flotat., vol.1, Sudbery, 1991. — P. 15—29.
- Gan J.* Review. Science and technology in KNR in 1886 year. Nonferrous Metals. — 1987. — № 1. — P. 7—17 (in Chinese).
- Gao M. and Forssberg K.S.E.* A study of the efficiency of the large ball mills. Project 3.1, Grinding Techniques-Parameters and Efficiency in Rotating Mills, STU-Information. — 1989. — № 718. — P. 1—17.
- Gaudin A.M., Dewey F., Duncan W.E., Johnson R.A. and Tangel O.F.* Reactions of xanthates with sulphides minerals. Trans. AIME. — 1934. — № 112. — P. 319—347.
- Gaudin A.M., de Bruyn P.L. and Mellgren O.* Adsorption of Ethyl Xanthate on pyrite. Trans. AIME. — 1956. — № 205. — P. 65—70.
- Gigowski B., Vogg A., Wierer K., Dobias B.* Effect of Fe-lattice ions on adsorption, electrokinetic, calorimetric and flotation properties of sphalerite. Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 1—4. — P. 103—120.
- Goble R.J., Whiteside L.S., Ghazi A.M.* Geerite-type structures and the flotation of sphalerite. CIM Bull. — 1988. — № 911. — P. 110—114.
- Gomes L.M.B., de Oliveira J.F.* Floatability control of talc by the use of carboxy-methyl-cellulose. Metallurgia-abm, 45 (382), 1989. — P. 908—913.
- Gornostal A., Solozhenkin P., Avrachov A. and Abdurazakov A.* Carboxylic acids modified by dithio fragments as reagents for gold and copper containing ores flotation. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 549—555.
- Grano S., Ralston J., Smart R.St.C.* Influence of electrochemical environment on the flotation behaviour of Mt. Isa copper and lead-zinc ore. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 1—2. — P. 69—97.
- Hadson M., Agar G.E.* Electrochemical investigations into the flotation chemistry of pentlandite and pyrrhotite process water and xanthate interactions. Can. Met. Quart. — 1989. — № 3. — P. 189—198.
- Hall S.T.* The treatment of industrial minerals by column flotation. Ind. Miner. (Gr.Brit.), Suppl. — 1990. — P. 30—33, 35—36.
- Hall S.T.* Developing Flotation Technologies. Mining Mag. — 1991. — № 6. — P. 379—381.

- Hall C.I., Johnson N.W. and Quast K.B.* The interaction of ethyl xanthate and cyanide in the lead roughing of a Mount Isa ore. *Proc. Aust. Inst. Min. Metall.* — 1990. — № 2. — P. 39—43.
- Hammack R.W., Lair W., Diehl J.R.* Methods for determining fundamental chemical differences between iron disulphides from different geological provenances. *Inf. Circ. Bur. Mines. US Dep. Inter.* — 1988. — № 9183. — P. 136—146.
- Hannah A.H., Chiwara C.S.* Concentrator practice at Trojan Nickel Mine. *Afr. Mining: Conf. Harare, London, 1987.* — P. 161—169.
- Hanson J.S., Fuerstenau D.W.* The electrochemical and flotation behavior of chalcocite and mixed oxide/sulphide ores. *Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 1—4. — P. 33—47.
- Hanson J.S., Barbaro M., Fuerstenau D.W., Marabini A., Barbucci R.* Interaction of glycine and glycine-based polymer with xanthate in relation to the flotation of sulfide minerals. *Int. J. Miner. Process.* — 1988. — № 1—2. — P. 123—135.
- Harris G.H.* Xanthates. *Reagents Miner. Technol., New York, 1988.* — P. 371—383.
- Haung H.H. and Miller J.D.* Kinetic and thermochemistry of amylxanthate adsorption on pyrite and marcasite. *Int. J. Miner. Process.* — 1978. — № 5. — P. 241—266.
- Hayes R.A., Ralston J.* The collectorless flotation and separation of sulphide minerals by Eh control. *Int. J. Miner. Process.* — 1988. — № 1—2. — P. 55—84.
- Heiskanen K., Kirjavainen V., Laapas H.* Possibilities of collectorless flotation in the treatment of pentlandite ores. *Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 1—4. — P. 263—274.
- Heyes G.W., Trahar W.* The natural floatability of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.* — 1977. — № 4. — P. 317—344.
- Hintikka V.V., Leppinen J.O.* Potential control in the flotation of sulphide minerals and precious metals. *Miner. Eng.* — 1995. — № 10. — P. 1151—1158.
- Hoberg H., Loesche T., Schneider F.U.* Investigations on the floatability of silphides after dry grinding. *Aufbereitungs Technik.* — 1985. — № 4. — P. 171—182.
- Hoffman J.E.* Winning copper via chloride chemistry — an elusive technology. *JOM.* — 1991. — № 8. — P. 48—50.
- Holmsen T.W.* Influence of oxidation on the flotation of complex Cu-Zn iron sulfide ores. *Mining Magazine.* — 1967. — Vol. 117. — № 2. — P. 86—92.
- House C.I., Veal C.J.* Selective recovery of chalcopyrite by spherical agglomeration. *Miner. Eng.* — 1989. — № 2. — P. 171—184.
- Hu Y., Wang D.* Points of zero charge on the mineral surface — calculation and use in flotation. *Nonferrous Metals.* — 1987. — № 3. — P. 46—56 (in Chinese).
- Hu Y., Wang D., Qu G.* Principle and Application of ramification carrier flotation. *J. Cent.-S. Inst. Min. and Met.* — 1987. — № 4. — P. 408—414.
- Hukki R.T.* Hot flotation improves selectivity and raises mineral recoveries. *World Mining.* — 1973. — Vol. 26. — № 3. — P. 74—76.
- Hyde G.R., Stojic A.* Electrochemical and column flotation technologies can mean higher recovery at lower operating costs. *Mining Eng. (USA).* — 1987. — № 7. — P. 481—487.

Janetski N.D., Woodburn S.I. and Woods R.D. An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression. *Int. J. Miner. Process.* — 1977. — № 4. — P. 227—239.

Janusz W., Komosa A., Monies A., Szczypa J. Влияние полиакриламидных флокулянтов на флотацию халькозина с использованием калиевого этилксантогената. *Fizykochem. probl. mineralurg.* — 1987. — № 19. — P. 125—133 (in Polish).

Janucz W., Monies A., Komosa A., Szczypa J. Flotation of fine chalcocite grains by means of long chain xanthates. *Proceed. XVI Int. Miner. Process. Congr., Pt. B, Stockholm, 1988.* — P. 1155—1161.

Jirestig J.A. and Forssberg K.S.E. Magnetic separation of sulphide minerals. *Erzmetall.* — 1992. — № 46. — P. 30—37.

Jirestig J.A. and Forssberg K.S.E. Magnetic separation in sulfide processing. *Min. and Met. Process.* — 1993. — Vol. 10. — № 4. — P. 176—181.

Jones M.H. Some recent development in the measurement and control of xanthate, perxanthate, sulphide, and redox potential in flotation. *Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 1—4. — P. 193—205.

Jones C.F., Le Count S., Smart R.S.C. and White T.J. Compositional and structural alteration on pyrrhotite surfaces in solution: XPS and XRD studies. *Appl. Surf. Sci.* — 1992. — № 55. — P. 65—85.

Kakovskii I.A. Physical properties of some flotation reagent and their salts with ions of heavy non-ferrous metals. *Proc. 2nd Int. Conf. Surface Activity, London, 1957.* — P. 225—237.

Kaya M., Laplante A.R. Froth washing technology in mechanical flotation machines. *Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr.* — 1991. — Vol. 2. — Dresden. — P. 203—214.

Kelebek S. The effect of oxidation on the flotation behaviour of nickel-copper ores. *Proc. XVII Int. Miner. Proc. Congress, Sydney, 1993.* — P. 999—1005.

Kelebek S., Fekete S.O. and Weiis P.F. Selective Depression of Pyrrhotite Using Sulphur Dioxide-Diethylenetriamine Reagent Combination. *Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 3, SME, Littleton, CO, 1995.* — P. 181—187.

Kennedy A. The Jameson Flotation Cell. *Mining Mag.* — 1990. — № 4. — P. 281, 283—285.

Kilan I.H., Mahmood F., Masud Kh. Mineral processing studies for the utilization of iron, copper and precious metals bearing ores of Chilghazi, Baluchistan. *Pakistan J. Sci. and Ind. Res.* — 1990. — № 5—6. — P. 187—192.

Kimble K.B., Bresson C.R., Mark H.W. Phillips Petroleum Co. Trithiocarbonates as depressants in ore flotation. Патент 4650568, США. Заявл. 22.03.85. — № 715222, опубли. 17.03.87.

Kirjavainen V.M. Review and analysis of factors controlling the mechanical flotation of gangue minerals. *Int. J. Miner. Process.* — 1996. — № 46. — P. 21—34.

Kirjavainen W.M., Iiapas H.R., Heiskanen K.G.H. Collectorless flotation of some nickel ores. *Today's Technol. Mining and Met. Ind.: Pap. MMIJ/IMM Joint Symp., Kyoto, 1989.* — P. 281—286.

Kittel S. et al. Appraisal of the Jameson flotation cell for recovery of cyanide soluble copper. *Extract. Met. Gold and Base Metals, Мельбурн, 1992.* — P. 211—215.

Klimpel R.R.:

Grinding aids based on slurry «rheology» control. Reagents Miner. Technol., New York, 1988 a. — P. 179—194.

The industrial practice of sulfide mineral collectors. Reagents Miner. Technol., New York, 1988 b. — P. 663—682.

Kocabag D. and Smith M.R. The effect of grinding media and galvanic interactions upon the flotation of sulphide minerals. Complex Sulfides. Processing of ores, concentrates and by-products. Publication of the Metallurgical Society of AIME, 1985. — P. 55—81.

Kocabag D., Kelsall G.H., Shergold H.L. Natural oleophilicity/ hydrophobicity of sulphide minerals. Galena. Int. J. Miner. Process. — 1990 a. — № 3—4. — P. 195—210.

Kocabag D., Shergold H.L., Kelsall G.H. Natural oleophilicity/ hydrophobicity of sulphide minerals. Pyrite. Int. J. Miner. Process. — 1990 b. — № 3—4. — P. 211—219.

Koch D.F.A. and Mc Intyre R. The application of reflectance spectroscopy to a study of the anodic oxidation of cuprous sulphide. J. Electroanal. Chem. — 1976. — Vol. 71. — P. 287—296.

Kordosky G.A. Copper solvent extraction: the stage of the art. JOM. — 1992. — № 5. — P. 40—45.

Kordosky G.A. Solvent extraction in the copper industry, a success story. A. Sutulov Memorial Volume. Vol. III. Chemical Metallurgy, IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Ed. by J. Wilkomirsky, M. Sanchez and C. Hecker, Universidad de Concepcion, Concepcion-Chile, 1994. — P. 1—19.

Krishnan S.V., Attia Y.A. Polymeric Flocculants. Reagents Miner. Technol., New York, 1988. — P. 485—518.

Kriveleva E.D., Konev V.A. Quantitative evaluation of forms of potassium butyl xanthate adsorption on galena from IR spectra. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 3—4. — P. 189—197.

Lahteenmaki S. Pyhasalmi Concentrator. Mining Mag. — 1989. — № 7. — P. 40—47, 47.

Lai R.W.M., Stone L.C. and Rimmasch B.E. Effect of humus organics on the flotation recovery of molybdenite. Int. J. Miner. Process. — 1984. — № 12. — P. 163—172.

Lane G.S. and Richmond G.D. Improving fine particle flotation selectivity at Hellyer. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 897—904.

Laskowski J.S. The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, II. Chalcopyrite-galena separations in the presence of dextrin. Int. J. Miner. Process. — 1989. — № 1—2. — P. 147—155.

Laskowski J.S., Lui Q., Bolin N.J. Polysaccharides in flotation of sulphides. Part I. Adsorption of polysaccharides onto mineral surface. Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 1—4. — P. 223—234.

Lawrence G.A. Innovations in the Design of Super-Large Flotation Cells. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 3, SME, Littleton, CO, 1995. — P. 227—230.

Ledesman H., Guzman M. Electroflotation of chalcocite. Prod. and Proc. Fine Part: Proc. Int. Symp., Montreal, 1988. — P. 195—202.

Leja J. Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press, New York, N.Y., 1981. — 745 p.

Lekki J.J.:

Флотация пирита с помощью ксантогената. Fizykochem. probl. mineralurg. — 1990 a. — № 22. — P. 75—87.

Влияние структуры сульфидов цинка на их естественную флотирuemость. Zesz. nauk. Gor. PSL. — 1990 b. — № 190. — P. 135—144 (in Polish).

Lekki J., Chmielewski T. Образование диксантогенида на поверхности галенитов разного происхождения. Fizykochem. probl. mineralurg. — 1988. — № 20. — P. 115—124 (in Polish).

Leppinen J.O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 3—4. — P. 245—263.

Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H. In-Situ FTIR Study of Ethyl Xanthate Adsorption on Sulfide Minerals under Conditions of Controlled Potential. Int. J. Miner. Process. — 1989. — № 3—4. — P. 259—274.

Leppinen J.O., Yoon R.-H. and Mielczarski J.A. FT-IR studies of ethyl xanthate adsorption on gold, silver and gold-silver alloys. Colloids and Surfaces, 61, 1991. — P. 189—203.

Leppinen J., Laajalehto K., Kartio I., Suoninen E. FTIR and XPS Studies of Surface Chemistry of Pyrite Flotation. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 3, SME, Littleton, CO, 1995. — P. 35—38.

Leroux M. Continuous minicell test of collectorless flotation at Mattabi Mines Ltd., CIM Bull. — 1994. — № 985. — P. 53.

Lihua G., Ruilu L. Study on comprehensive utilization of secondary resources. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 4, San Francisco, 1995. — P. 159—161.

Lin K.F., Burdick C.L. Polymeric depressants. Reagents Miner. Technol., New York, 1988. — P. 471—483.

Lindsberg R. Column flotation at various process stages. Column. Flotat. 88: Proc. Int. Symp.: SME Annu. Meet., Littleton (Colo), 1988 a. — P. 187—190.

Lindsberg R. Flotation in grinding circuit by Skim-Air flotation machine—operational experience from present installations. Froth. Flotat.: Proc. II Lat.-Amer. Congr., Concepcion, 1988 b. — P. 459—468.

Lin F.F. and Adamian R. Some chemical aspects of gold particles flotation. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 1119—1122.

Liu Q.I., Laskowski J.S. The role of metal hydroxides at Mineral Surfaces in Dextrin Adsorption. I. Studies of Modified Quartz Samples. Int. J. Miner. Process. — 1989. — № 3—4. — P. 297—316.

Luttrell G.H., Mankosa M.J. and Yoon R.-H. Design and scale-up criteria for column flotation. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 785—791.

Majima M. Activation of pyrrhotite by heavy metal ions. J. Min. Met. Inst. Japan. — 1968. — Vol. 83. — № 4. — P. 651—655.

Maksimov I.I., Yemelianov M.F., Koltunova T. Ye. Some aspects of fine particles flotation efficiency increase. Prod. and Proc. Fine Part: Proc. Int. Symp., Montreal, 1988. — P. 131—140.

Maksimov I.I., Onrozhdennova L.A., Borkin A.D., Yemelyanov M.F., Koltunova T.Ye., Malinovskaya N.D. and Nechay L.A. An investigation to increase the efficiency of coarse and fine particle flotation in ore processing of non-ferrous metals. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 685—687.

Malghan S.G. Role of sodium sulphide in the flotation of oxidized copper, lead and zinc ores. Miner. Metall. Process. — 1986. — № 3. — P. 158—163.

Manqiu X., Finch J.A., Rao S.R., Lid D. Reverse flotation of pyrite from a zinc — concentrate using nitrogen. Miner. Eng. — 1995. — № 10. — P. 1159—1173.

Marabini A.M., Barbaro M., Alesse V. New reagents in sulphide mineral flotation. Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 1—4. — P. 291—306.

Markwell A.J. and Pratt J.M. Studies on the flotation of sulphides. III. A manometric study of the uptake of O₂ by aqueous suspensions of zinc sulphide particles. Int. J. Miner. Process. — 1984. — № 13. — P. 43—52.

Martin C.J., Rao S.R., Finch J.A. and Leroux M. Complex sulphide flotation using nitrogen. Proc. 20th Annu. Mg. Can. Min. Proc., Can. Inst. Min. Metall, 1988. — P. 479—503.

Martin C.J., Rao S.R., Finch J.A., Leroux M. Complex sulphide ore processing with pyrite flotation by nitrogen. Int. J. Miner. Process. — 1989. — № 1—2. — P. 95—110.

Martin C.J., Finch J.A., Rao S.R. Pilot flotation-column test of nitrogen flotation of pyrite in pyrite / sphalerite separation. Trans. Inst. Mining and Met. C. — 1990. — May-Aug. — P. 115—116.

Marunic Dj. Possibility of concentration of antimony oxides from slags and oxides of some other metals from ores which cannot be treated by flotation or by wet processes. Bulletin of Mines. — 1965. — № 1. — P. 99—105.

Maust E.E. and Richardson P.E. Electrophysical considerations of the activation of sphalerite for flotation. U.S. Bureau of Mines report of investigation 8108, 1976.

Mellgren O., Gochin R.J., Shergold H.L., Kitchener J.J. Thermochemical measurements in flotation research. Proceed. X Int. Miner. Proc. Congr., London, 1973. — P. 451—471.

Meng S., Wang Y., Hu X. Mechanism of interaction of the reagent mixture hydrosulphite and lime with the surface of copper-nickel minerals. J. Cent.- S. Inst. Min. and Met. — 1990. — № 6. — P. 595—601 (in Chinese).

Merson J. Mining with microbes. New Sci. — 1992. — № 1802. — P. 17—19.

Mielczarski J. In situ ATK-IR spectroscopic study of xanthate adsorption of marcasite. Colloids Surf. — 1986. — № 17. — P. 251—271.

Mielczarski J.A. Структура адсорбционного слоя тиоловых флотационных реагентов на меди и сульфидных минералах. Zesz. nauk. PSI Chem. — 1987. — № 116. — P. 1—114 (in Polish).

Mielczarski J. and Suoninen E. Surf. Interface Anal. — 1984. — № 6. — 34 p.

Mielczarski J.A., Cases J.M., Mielczarski E., Alnot M., Ehrhardt J.J. and Franco. A. Surface Products of Water and Xanthate Interaction with Copper Sulfide Minerals. Selective Separation. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 3, SME, Littleton, CO, 1995. — P. 29—34.

Minerals Engineering. — 1990. — № 3—4. — 3 p.

Miyashita H., Nakazawa H., Hisatsune M. Method of beneficiation of complex sulfide ores. Sumitomo metal Mining Co Ltd. Пат. 4663279, США. Заявл. 11.07.86, № 883280, опубли. 05.05.87. Приор. 21.03.84. — № 54—54020, Япония. МКИ В 03 D 1/00, НКИ 423/25.

Molicka-Haniawetz A., Slusarek M., Borowski J., Cichy K. Wrbogacanie rudy cynkowo-olowiowej w zakładzie przerobczym Olkusz.-Rudy I met. Niezel., 26, 1981. — № 9. — P. 480—495.

Moon K.S., Sirois L.L. Theory and industrial application of column flotation in Canada. Column. Flotat. 88: Proc. Int. Symp.: SME Annu. Meet., Littleton (Colo). — 1988. — P. 91—102.

Morizot G., Save M., Conil P., Mc Kay J. Shrinkage of roughing and cleaning stage with column flotation the Chessy case. COLUMN 91: Proc. Int. Conf. Column Flotat. — 1991. — Vol. 1. — Sudbery. — P. 75—88.

Morris G.E., Fornasiero D. and Ralston J. The Surface Properties of Depressants at the Talc-water Interface. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 3, SME, Littleton, CO, 1995. — P. 43—47.

Muir D.M., La Brooy S.R., Cao C. Recovery of gold from copper-bearing ores. Cold Forum. Technol. and Proc. World Gold-89: Proc. 1st Int. Meet. Behveen SME and Aust. IMM, Reno, Nev., 1989. — P. 363—374.

Murdock D.J. Technology development — An overview of column flotation. J.S. Afr. Inst. Mining and Met. — 1991. — № 3. — P. 1—11.

Murdock D.J., Wyslouzll H.E. Large-diameter column flotation cells take hold. Eng. and Mining J. — 1991. — № 8. — P. 40—42.

Nagaraj D.R. Potential-controlled flotation and depression of copper sulfides and oxides using hydrosulfide in non-xanthate system. Can. Met. Quart. — 1991. — № 2. — P. 79—86.

Nagaraj D.R. and Brinen J. Sims Study of Metal Ion Activation in Gangue Flotation. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr., vol. 3, SME, Littleton, CO, 1995. — P. 253—257.

Nagaraj D.R., Jewellyn M.E., Wang S.S., Mingione P.A., Scanlon M.J. New sulfide and precious metal collectors: for acid, neutral and mildly alkilene circuits. Proceed. XVI Int. Miner. Process. Congr., Pt. B, Stockholm, 1988. — P. 1221—1232.

Nakazawa H., Koizumi M., Sato H. Bacterial leaching of copper-nickel sulphide ores of Jinchuan deposit (China). J. Mining and Mater. Process. 1st Jap. — 1992. — № 10. — P. 29—33 (in Japanese).

Namuta Y., Wakamatsu T. Фундаментальные исследования флотации сульфидных минералов с применением 2-меркаптобензотиазола в качестве собирателя. J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap. — 1995. — № 4. — P. 253—258 (in Japanese).

Narasimhan K.S., Forssberg E. Spezifischer Durchsatz von Saulenflotationen. Aufbereit. Techn. — 1991. — № 3. — P. 129—130.

New flotation process. Austral. Mining. — 1994 a. — № 11. — 28 p.

New flotation process for complex ores. Mining Mag. — 1994 b. — № 4. — 224 p.

Newdert A., Sommer H. Oberflächenchemie von Pyrit während der Vorehndlung für die Flotation im sodaalkalischen Medium bei der Uranerzaufbereitung. Neue Bergbautechn. — 1991. — № 6. — P. 222—225 (in German).

Nott M.C. and Manlapig E.V. The effect of a flotation enhancement device on sulphide mineral flotation. A. Sutulov Memorial Volume. Vol. II Flotation. Ed. by S. Castro and J. Alvarez, Universidad de Concepcion, Concepcion-Chile, 1994. — P. 241—254.

Numata Y., Wakamatsu T. Studies on the adsorption of 2-mercaptobenzo-thiazole onto chalcopyrite. Proc. Ist. Int. Conf. Mod. Process Miner. and Miner. Process., Beijing, 1992. — P. 519—525.

Oi D., Li Z., Hu X. Selective flotation of chalcopyrite with the use of sodium polyacrilate as depressor of galena. Min. and Metall. Eng. — 1991. — № 3. — P. 32—34, 38 (in Chinese).

Olsen T.M., Meik S.S. Oracle ridge column flotation circuit from concept to production. COLUMN 91: Proc. Int. Conf. Column Flotat., vol. 1, Sudbery, 1991. — P. 137—148.

Onstott K.Y. and Person P.L. By-product molybdenum flotation for copper sulphide concentrates with nitrogen gas in enclosed Wemco flotation machine. Preprint, 1984. — P. 84—65, AIME, Annu. Mtg. Los Angeles.

Osseo-Asare K., Xue T. and Ciminelli S.T. Solution chemistry of cyanide leaching systems. In: V. Kurdryk, D.A., D. a. Corrigan and W.W. Liang (Editors), Precious Metals. Mining. Extraction and Processing. TMS-aust. Inst. Min. Eng, 1984. — P. 173—197.

Palsson B.I. Analysis of xanthate and its degradation products by ion chromatography. Trans. Inst. Min. Met., Sect. C. — 1989. — № 98. — P. 132—140.

Palsson B.I. Computer-assisted calculations of chemical equilibria with relevance to the chromate depression of galena. Flotation of Sulphide Minerals 1990, K.S.E. Forssberg (Editor), Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 33. — P. 207—221.

Palsson B.I. and Forssberg K.S.E. Computer-assisted calculations of thermodynamic equilibria in the galena-ethyl xanthate system. Int. J. Miner. Process. — 1988. — № 23. — P. 93—121.

Pallson B.I., Forssberg K.S.E. Computer-assisted calculations of thermodynamic equilibria in sphalerite-xanthate systems. Int. J. Miner. Process. — 1989. — № 3—4. — P. 223—258.

Palsson B.I., Yuan X. Monitoring operation state by measuring vibration and acoustic signals in an industrial scale ball mill. Medd. fran Min Fo Nr, 24. Konferens i Mineralteknik, 1994. — P. 241—251.

Pang J. and Chander S. Properties of surface films on chalcopyrite and pyrite and their influence in flotation. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 669—677.

Panzer H.P., Peart M., Lewis M.J., Williams K.P. Hemicelluloses as depressants for hydrous, layered silicates. Miner., Mater. and Ind.: Pap. 14th Congr. Counc. Mining and Met. Inst., Edinburgh, 1990. — P. 279—284.

Parekh B.K., Jordon C.E. Flotation. Mining Eng. (USA). — 1990. — № 5. — P. 485—486.

Perry D.L., Tsao L. and Taylor L.A. Surface studies of the interaction of copper ions with metal sulphide minerals. In: Proc. Int. Symp. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, P.E. Richardson, S. Srinivasan and R. Woods, eds., Electrochem. Soc., Pennington, N.Y., 1984. — P. 169—184.

Petruk W. Application of the cobalt-nickel-silver ores of cobalt, Ontario, to metallurgical treatment. Proc. in honor Paul E. Quenau Int. Symp. — 1993. — Vol. 1. — Denver. — 441 p.

Popov S.R., Vicinic V.R. The ethylxanthate adsorption on copper-activated sphalerite under flotation-related conditions in alkaline media. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 3—4. — P. 229—244.

Prapid Singh R., Das K.K., Sankar T.A.P., Sunil K.T.S., Narsimhan D., Rao N.K. Studies to improve the flotation recovery in the beneficiation of a complex mixed sulphide-oxide ore from Malankhand, India. Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr. — 1991. — Vol. 4. — Dresden. — P. 151—162.

Prestige C.A., Ralston J., Smart R.S.C.:

The competitive adsorption of cyanide and ethyl xanthate on pyrite and pyrrhotite surfaces. Int. J. Miner. Process. — 1993 a. — № 3—4. — P. 205—231.

The role of cyanide in the interaction of ethyl xanthate with galena. Colloids and surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects, 1993 b, 81, 103—119, 0927—7757 93/0600. C1993 — Elsevier Science Publishers.

Prorok E. Сравнительный анализ технологий обогащения медных руд в стране и в мире. Gosp. surov. miner. — 1989. — № 3. — P. 709—735 (in Polish).

Pugh R.J. Macromolecular organic depressants in sulphide flotation: A review, 1. Principles, types and applications, Int. J Miner. Process. — 1989. — № 25. — P. 101—130.

Pugh R.J. The interaction of polyethylene oxide ion-ionic surfactant layers adsorbed on hydrophobic minerals. Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 1—4. — P. 307—320.

Qi D., Li Zh., Hu X. A study of the mechanism of separating the copper-lead bulk concentrate with PAS. J. Cent.-S. Inst. Min. and Met. — 1990. — № 2. — P. 151—156 (in Chinese).

Qiu H. and Dobias B. Flocculation-Column flotation of fine particles based on frother and flocculant control. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr. Sydney, 1993. — P. 699—703.

Qun W., Heiskanen K. Separation of pentlandite and nickel arsenide minerals by aeration conditioning flotation. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 1—2. — P. 99—109.

Raghavan S. and Hsu L.L. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores. Int. J. Miner. Process. — 1984. — № 12. — P. 145—162.

Raja Arjun. Research shows way to send Indian copper rougher concentrates directly to smelter. Eng. and Mining J. — 1976. — № 7. — P. 80—82.

Ralston J. and Healy T.W. Activation of zinc sulphide with Cu^{II} , Cd^{II} and Pb^{II} . I. Activation in weakly acidic media. Int. J. Miner. Process. — 1980. — № 7. — P. 175—201.

Ramon M.J., Acosta F.M. Operation et evaluation technico-economique de la cellule colonne de flottation dans le circuit de flottation de zinc du concentrateur de Sotiel. Mines et Carrieres. Suppl. Tech. — 1990. — № 2—3. — P. 53—60 (in French).

Rao S.R., Finch J.A. Adsorption of amyl xanthate at pyrrhotite in the presence of nitrogen and implications in flotation. Can. Met. Quart. — 1991. — № 1. — P. 1—6.

Richardson P.E., Stout III J.V., Proctor C.L. and Walker G.W. Electrochemical flotation of sulphides: chalcocite-ethyl xanthate interaction. Int. J. Miner. Process. — 1984. — № 12. — P. 73—93.

Rinelli G., Abbruzzese C.C. Ammonical Leaching of Oxidized Lead-zinc Ores. Processing of Oxidized and Mixed Oxide-sulphide Lead-zinc Ores., Polish Scientific Publishers, 1979. — P. 147—172.

Roa Y., Nataraj K.A. Effect of grinding media-mineral galvanic interaction on chalcopyrite flotation. Asian Mining 88. — Pap. Conf., London, 1988. — P. 147—157.

Roos J.R., Celis J.P. and Sudarsono A.S.:

Electrochemical control of chalcocite and covellite-xanthate flotation. Int. J. Miner. Process. — 1990 a. — № 29. — P. 17—30.

Electrochemical control of metallic copper and chalcopyrite-xanthate flotation. Int. J. Miner. Process. — 1990 b. — № 3—4. — P. 231—245.

Rubinstein J. and Gerasimenko M.P. Design, simulation and operation of a new generation of column flotation machines. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993. — P. 793—804.

Rubio J. and De Brum I. The conditioning effect on the flotation of copper/molybdenum sulphides mineral particles. A Sutulov Memorial Volume, Vol. II Flotation. Ed. by S. Castro and J. Alvarez. Universidad de Concepcion, Concepcion, Chile, 1994. — P. 295—306.

Russel A. Fine grinding: A review. Ind. Miner (Gr. Brit.). — 1989. — № 259. — P. 57—70.

Rybas V. Ecological outlook of the new technology of the copper-nickel ore beneficiation based on the flotation with nitrogen. Proc. XVIII Int. Miner. Proc. Congress, Sydney, 1993. — P. 997—998.

Saari M. Flotation of nickel ores in Finland. Appl. Surface Sci. Process. and Manuf. Conf., Perth., 1986. — P. 30—31.

Salatic D., Grujic M. Recherche et resultats sur l'utilisation d'une colonne de flotation pour le lavage du concentré de Majdanpek. Mines et Carrieres. Suppl. Tech. — 1990. — № 2—3. — P. 66—69 (in French).

Salzman G. Betriebserfahrungen mit der flotation arsenidischer kobalt-nickelerze und oxidischer wismuterze. Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen. — 1951. — Bd. 4. — № 6. — P. 222—229.

Sandstrom E., Jonsson H. Boliden Mineral AB. Unit flotation practice at Boliden Mineral AB. Proceed. XVI Int. Miner. Process. Congr., Pt. A, Stockholm, 1988. — P. 525—533.

Sandstrom E., Jonsson H. Flotacni praxe Boliden Mineral AB. Rudy. — 1989. — № 1. — P. 6—14 (in Czech).

Sasaki H., Sakata K., Usui S. Разделение халькопирита от галенита при флотации ксантогенатом с применением ксантогената крахмала в качестве депрессора галенита. J. Mining and Met. Inst. Jap. — 1987. — № 1187. — P. 29—33 (in Chinese).

Scales M. Staying on Top. Can. Mining J. — 1993. — № 2. — P. 8—13.

Sekhar D.M.R., Chiranjeevi C. Selective separation with formaldehyde of sphalerite from Deri ore, Rajasthan, India. Trans. inst. mining and met. C. — 1990. — May-Aug. — P. 113—115.

Senior G.D. The flotation of pentlandite from pyrrhotite with particular reference to the effects of particle size. Int. J. Miner. Process. — 1994. — № 3—4. — P. 169—190.

Senior G.D., Trahar W.J. The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 1—4. — P. 321—341.

Senior G.D., Shannon I.K. and Trahar W.J. The flotation of pentlandite from pyrrhotite with particular reference to the effects of particle size. Int. J. Miner. Process. — 1994. — № 42. — P. 169—190.

Senior G.D., Trahar W.J., Guy P.J. The selective flotation of pentlandite from nickel ores. Int. J. Miner. Process. — 1995. — № 43. — P. 209—234.

Shannon L.K., Trahar W.J. The Role of Collector in Sulfide ore Flotation. Adv. Miner. Process. Proc. Symp. honor. Nathaniel Arbiter 75th birthday, Littleton, Colorado, 1986. — P. 408—425.

Sheikh N. The Chemical Stability of the Heavy Metal Xanthates. Ph. D. thesis, University of British Columbia, Canada, 1972. — 154 p.

Sheikh N. and Leja J. Mossbauer spectroscopy of Fe-xanthates. Sep. Sci. — 1977. — № 12 (5). — P. 529—540.

Singh B.P. Effect of ultrasonication on the floatability of galena. Curr. Sci. (India). — 1993. — № 8. — P. 558—559.

Sivomahan R. The Problem of recovering Very Fine Particles in Mineral Processing: A Review. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 28. — P. 247—288.

Skilling S. Minera Escondida Ltd., to proceed with world's largest copper development. Skill. mining rev. — 1988. — № 20. — P. 4—7.

Skvarla J. and Kmet S. Influence of wettability on the aggregation of fine minerals. Int. J. Miner. Process. — 1991. — № 32. — P. 111—131.

Smart R.S.C. Surface layers in base metal sulphide flotation. Miner. Eng., 1991. — P. 107—111.

Smith E.H. Metallurgy and mineral processing plant at St. Joes El. India mine in Chile. Mining Eng. (USA). — 1986. — № 10. — P. 971—979.

Smith M. Reagent usage in mineral processing. Mining Mag. — 1988. — № 6. — P. 472—473, 475, 477, 479—481.

Somasundaran P., Nagaraj D.R., Kurugudenli O.E. Chelating agents for selective flotation of minerals. Proc. XVIII Inter. Mineral Processing Congress, Flotation I, Sydney, 1993. — P. 577—585.

Soto H. and Laskowski J. Redox conditions in the flotation of malachite with sulphidizing agent. Trans. IMM. — 1973. — № 82. — P. 153—157.

Soto N., Villar R. Flottation de grosses particules avec une colonne a «bias» negatif. Mines et Carrieres. Suppl. Tech. — 1990. — № 2—3. — P. 49—52 (in French).

Spira P., Rosenblum F. Application of oxygen demand to aeration. Can. Mining J., 99. — 1978. — № 3. — P. 28—29.

Stachurski J., Sanak S., Zdobiewska K., Wicher S. Kombiniertes aufbereitungsverfahren (thermochemische behandlung-flotation) armer, oxidierter zinkbleierze. Processing of Oxidized and Mixed Oxide-sulphide Lead-zinc Ores., Polish Scientific Publishers, 1979. — P. 197—217.

Stajsic A., Bulatovic P., Milosevic M. Investigation on possibilities of antimony concentration from oxide ores by a combined segregation-flotation process. Rudy. — 1970. — № 5. — P. 176—180.

Stolze F. Der derzeitige erfahrungstand auf dem gebiete der erzflotation. Aufbereitungs-Technik, Heft. — 1963. — № 1. — P. 1—14.

Subrahmanyam T.V. and Forssberg K.S.E.:

Frother performance in flotation of copper and lead-zinc ores. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect.C: Mineral Process. Extr. Metall.), 97. — 1988 a. — P. 134—141.

Froth characteristics and grade-recovery relationships in the flotation of lead — zinc and copper ores. Min. Eng. — 1988 b. — Vol. 1. — № 1. — P. 41—52.

Froth stability, particle entrainment and drainage in flotation: A review. Min. Eng. — 1988 c. — № 23. — P. 33—53.

Recovery problems in gold ore processing with emphasis on heap leaching. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. — 1988 d. — Vol. 4. — P. 201—215.

A study of particle entrainment in flotation with different frothers — the case of copper ore. Proceed. XVI Int. Miner. Process. Congr., Pt. A, Stockholm, 1988 e. — P. 785—796.

Subrahmanyam T.V. and Forssberg K.S.E. Frother performance in flotation of copper and lead-zinc ores. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section, 1989. — № 97. — P. 134—142.

Subrahmanyam T.V., Forssberg K.S.E. Fine particles processing: shear flocculation and carrier flotation: A review. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 3—4. — P. 265—286.

Subrahmanyam T.V., Forssberg K.S.E. Mineral solution — interface chemistry in mineral engineering. Min. Eng. — 1993. — Vol. 6. — № 5. — P. 439—454.

Subrahmanyam T.V., Forssberg K.S.E. Technical Note. Grinding and flotation pulp chemistry of a low grade copper ore. Min. Eng. — 1995. — Vol. 8. — P. 913—921.

Sun S., Li B. Designs and applications of collectorless flotation flowsheets of sulphide ores. J. Cent. S. Univ. Technol. — 1995. — № 1. — P. 38—43.

Sun S., Li B., Wang D. Collectorless flotation of sulphide minerals. J. Cent.-S. Inst. Min. and Met. — 1990. — № 5. — P. 473—478 (in Chinese).

Sun S., Li B., Wang D. Electrochemical and quantumchemical investigations of collectorless flotation. Proc. 1st Int. Conf. Mod. Process Miner. and Miner. Process., Beijing, 1992. — P. 499—503.

Sun S., Wang D., Li B.:

The collectorless flotation and separation of chalcopyrite and pyrite by potential control. J. Cent. S. Inst. Min. and Met. — 1993 a. — № 4. — P. 466—471.

Исследование естественной флотации арсенопирита. J. Cent.-S. Inst. Min. and Met. — 1993 b. — № 2. — P. 181—186 (in Chinese).

Исследование флотации арсенопирита в условиях действия сульфида натрия. J. Cent. S. Inst. Min. and Met. — 1993 c. — № 2. — P. 187—192 (in Chinese).

Adsorption Mechanisms of HS-ions on Sulphide Mineral Surfaces related to Na₂S-included Flotation. Trans. nonferrous Metals Soc. China. — 1993 d. — № 3. — P. 20—26.

Sutherland K.L. and Wark J.W. Principles of flotation. (Melbourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy), 1955. — 489 p.

Suttill K.R. Column Cells Raise Grade at Sierra. Eng. and Mining J. — 1987. — № 10. — P. 54—55.

Suttill K.R.:

Larger sizes still dominate flotation cell applications. Eng. and Mining J. — 1989 a. — № 1. — P. 98—103.

Troya — Spain's newest metal mine. Eng. and Mining, 190. — 1989 b. — № 2. — P. 28—31.

Suttill K.R. Why are we content with ninety percent? Eng. and Mining J. — 1990. — № 11. — P. 26—29.

Sutulov R. Recovery of molybdenum and rhenium from porphyry copper ores. University of Concepcion, Chile, 1971.

Taggart A.F., del Guidice G.R.M. and Ziehl O.A. The case of the chemical theory of flotation. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. — 1934. — № 112. — P. 348—381.

Takahashi K. Quantum chemical approach to the adsorption of ethylxanthate on pyrite. Today's Technol. Mining and Met. Ind: Pap. MMIJ/IMM Joint Symp., Kyoto, 1989. — P. 295—308.

Toshiaki. Experimental study of adsorption and desorption of xanthate by sphalerite. Trans. Of the Int. of Min. and Metall. — 1960—1961. — Vol. 70. — P. 329—335.

Treloar J.H. and Wilmshurst R.E. Copper recovery by in situ leaching, solvent extraction and electro-winning by Gunpowder Copper Ltd., Gunpowder, Qld. In: Australian Mining and Metallurgy. (Ed. J.T. Woodcock and J.K. Hamilton). — Melbourne, 1993. — P. 724—729.

Usul A.H. and Tolun R. Electrochemical study of the pyrite-oxygen-xanthate system. Int. J. Miner. Process. — 1974. — № 1. — P. 135—140.

Valderrama L., Perez, C., Rubio J. High intensity conditioning to improve flotation of gold fine particles. Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr. — 1995. — Vol. 4. — San Francisco. — P. 27—30.

Vathsala Natarajan K.A. Some electrochemical aspects of grinding media corrosion and sphalerite flotation. Int. J. Miner. Process. — 1989. — № 3—4. — P. 192—203.

Vesely J. Современные методы предварительного обогащения. Rudy. — 1986. — № 9. — P. 246—268 (in Chekh).

Vetejska K. Возможности получения молибденитового концентрата. Uhli -Rudy. — 1992. — № 11. — P. 389—392 (in Chekh).

- Walker G.W., Richardson P.E., Buckley A.N. Workshop on the flotation-related surface chemistry of sulfide minerals. *Int. J. Miner. Process.* — 1989. — № 1—2. — P. 153—158.
- Wan Yu. et al. Исследование флотации пирита. *Met. Min.* — 1991. — № 20. — P. 55—58 (in Chinese).
- Wang X. and Forssberg E.:
The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals: A review. Part I: An electrochemical model. Mineral processing and extractive metallurgy review. — 1989 a.— Vol. 4. — P. 135—165.
A study of the natural and induced hydrophobicity of some sulphide minerals by collectorless flotation. Proc. Int. Symp. on Process. of Complex Ores, G.S.Dobby and S.R. Rao (Editors), Halifax (Canada), 1989 b. — P. 1—17.
- Wang X. and Forssberg K.S.E. EDTA — induced flotation of sulphide minerals. *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1990. — Vol. 140. — № 1. — P. 217—226.
- Wang X. and Forssberg K.S.E. Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. *Flotation of Sulphide Minerals 1990, K.S.E. Forssberg (Editor), Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 33. — P. 275—290.
- Wang X.H. and Forssberg K.S.E. The solution electrochemistry of sulfide-xanthatecyanide systems in sulfide mineral flotation. *Min. Eng.* — 1996. — Vol. 9. — № 5. — P. 527—546.
- Wang X., Forssberg K.S.E. and Bolin N.J.:
The aqueous and surface chemistry of activation in the flotation of sulphide minerals: A review. Part II: A surface precipitation model. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. — 1989 a.— Vol. 4. — P. 167—199.
Thermodynamical calculations on iron-containing sulphide mineral flotation systems. I. The stability of iron xanthates. Int. J. Miner. Process. — 1989 b. — № 27. — P. 1—19.
Activation of arsenopyrite by copper (II) ions. Scandinavian Journal of Metallurgy. — 1989 c. — № 18. — P. 288—294.
Adsorption of copper (II) by pyrite in acidic to neutral pH media. Scandinavian Journal of Metallurgy. — 1989 d. — № 18. — P. 262—270.
Effect of oxygen on Cu (II) adsorption by sphalerite in acidic to neutral pH media. Scandinavian Journal of Metallurgy. — 1989 e. — № 18. — P. 243—250.
Purrrhotite activation by Cu (II) in acidic to neutral pH media. Scandinavian Journal of Metallurgy. — 1989 f. — № 18. — P. 271—279.
- Wang D., Hu Y., Li B., Huang K., Sun S. Технологические параметры и практика бесколлекторной флотации сульфидных минералов. *Nonferrous Metals.* — 1991. — № 4. — P. 21—26, 40 (in Chinese).
- Wang X., Ahlberg E. and Forssberg K.S.E. Electrochemical study of surface oxidation and collectorless flotation of arsenopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry.* — 1992. — № 22. — P. 1095—1103.

Wang D., Qu G., Zhang Sh. and Xu J. Effect of coarse particles in mineral flotation. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr., Sydney, 1993 a. — P. 705—709.

Wang X., Jiang C.I., Xuan D. and Forssberg K.S.E. An electrochemical study of selective separation of Cu (II) — activated pyrite and arsenopyrite. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. Proc. — 1993 b. — Vol. 92—17. — P. 235—258.

Webber C.B., Bharadwaj B.P., Moon K.S. Zinc cleaning using column flotation at Ruttan operation, Hudson Bay mining and smelting. COLUMN 91: Proc. Int. Conf. Column Flotat. — 1991. — Vol. 1. — Sudbery. — P. 45—61.

Wheeler D.A. Column flotation — the original column. Froth. Flotat.: Proc. II Lat.-Amer. Congr. — Concepcion, 1988 a. — P. 27—40.

Wheeler D.A. Historical view of column flotation development. Column. Flotat. 88: Proc. Int. Symp.: SME Annu. Meet. — Littleton (Colo), 1988 b. — P. 3—4.

Wie J.M. and Fuerstenau D.W. The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite. Int. J. Miner. Proces. — 1974. — Vol. 1. — № 1. — P. 17—32.

Wills B.A.:

Enhancement of mineral liberation. Proceed. XVI Int. Miner. Process. Congr., Pt. A, Stockholm, 1988 a. — P. 293—297.

Mineral Processing. Mining Annu. Rev. — 1988 b. — June. — P. 203—223.

Wills B.A.:

Developments in mineral processing. Mine and Quarry. — 1989 a. — № 3. — P. 45—48.

Mineral processing. Mining Annu. Rev. — 1989 b. — June: B/63—B/64, B/66, B/66, B/68, B/70, B/72, B/73, B/75, B/77, B/79, B/81.

Wills B.A. Mineral and Coal Processing. Mining Annu. Rev. — 1990. — June. — P. 283, 285—286, 288, 290, 292—294, 297, 299, 301.

Wood K., Duval L. Les mines Selbaie story: concentrator development and operation. CIM Bull. — 1990. — № 936. — P. 94—100.

Woods R. Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, ed. By M.C. Fuerstenau. AIME, New York, 1976. — 298 p.

Woods R., Richardson P.E. The flotation of sulfide minerals — electrochemical aspects. Adv. Miner. Process. Proc. Symp. honor. Nathaniel Arbiter 75th birthday, Littleton, Colorado, 1986. — P. 154—170.

Woods R., Yoon R.H., Young C.A. Eh — pH Diagrams for Stable and Metastable Phases in the Copper-Sulfur-Water System. Int. J. Miner. Process. — 1987. — № 1—2. — P. 109—120.

Woods R., Young C.A. and Yoon R.H. Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh — pH diagrams for the copper / water / xanthate and chalcocite / water / xanthate systems. Int. J. Miner. Process. — 1990. — № 30. — P. 17—33.

Yang F. and Gao H. Discussion of some technological problems in increasing the recovery of gold and silver associated with sulphides. Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr. Sydney, 1993. — P. 1223—1226.

Ye Y., Zang W.H., Yalamanchili M.R., Miller J.D. Molybdenite flotation from copper / molybdenum concentrates by ozone conditioning. Miner. and met. process. — 1990. — № 4. — P. 173—179.

Yelloji Rao M.K., Natarajan K.A. Effect of galvanic interaction between grinding media and minerals on sphalerite flotation. *Int. J. Miner. Process.* — 1989. — № 1—2. — P. 95—109.

Yelloji Rao M.K., Natarajan K.A. Effect of electrochemical interactions among sulphide minerals and grinding medium on the flotation of sphalerite and galena. *Int. J. Miner. Process.* — 1990. — № 3—4. — P. 175—194.

Yoon R.-H., Chen Z., Finkelshtein N.P. and Richardson P.E. An Electrochemical Study of Sphalerite Activation by Copper in Acid Solution. *Proc. XIX Int. Miner. Process. Congr.*, vol. 3, SME, Littleton, CO, 1995. — P. 297—302.

Young C.A., Basilio C.J. Thermodynamics of chalcocite-xanthate interactions. *Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 3—4. — P. 265—279.

Yuan X.M., Palsson B.I. and Forssberg K.S.E.:

Flotation of a complex sulphide ore I. Cu/Zn selectivity control by adjusting pulp potential with different gases. *Int. J. Miner. Process.* — 1996 a. — № 46. — P. 155—179.

Flotation of a complex sulphide ore II. Influence of grinding environments on Cu / Fe sulphide selectivity and pulp chemistry. *Int. J. Miner. Process.* — 1996 b. — № 46. — P. 101—104.

Yushina T.I. and Abramov A.A. Use of azines compounds in separation of copper and lead sulphides. *Proceed. VII IMPS — Innovations in mineral and coal processing*, Istanbul, Turkey, 1998. — P. 503—508.

Zhang W. Thirty-year plant practice of sulphidisation-flotation of copper oxidised ores. *Proceed XVIII Int. Miner. Process. Congr.*, Sydney, 1993. — P. 619—624.

Zhang W., Poling G. Ammonium sulphate as activator in sulphidized xanthate flotation of malachite. *CIM Bull.* — 1989. — № 926. — P. 35—39.

Zhang W., Poling G.W. Sulfidization-promoting effects of ammonium sulphate on sulphidized xanthate flotation of malachite. *Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr.* — 1991. — Vol. 4. — Dresden. — P. 187—197.

Zhou R., Chander S. Sulfidization-flotation of malachite with sodium tetrasulfide. *Proceed. XVII Int. Miner. Process. Congr.* — 1991. — Vol. 4. — Dresden. — P. 47—57.

Zhou R., Chander S. Kinetics of sulfidization of malachite in hydrosulfide and tetrasulfide solutions. *Int. J. Miner. Process.* — 1993. — № 3—4. — P. 257—272.

Zipperian D.E., Sundberg R.T., Serbon J.S. Le cellule de flottation colonne Flotaire, exemple d'applications industrielles a la flottation des mineraux. *Mines et Carrieres. Suppl. Tech.* — 1989. — № 2—3. — P. 97—102 (in French).

Перечень фабрик, месторождений, рудников

«Абекаб» (ЮАР)	«Бафокенг» (ЮАР)
«Авока» (Ирландия)	«Башкирская» («Сибайская»)
«Агаракская» (Армения)	(Россия)
Агаракское (Армения)	«Белоусовская» (Казахстан)
Адрасманское (Россия)	«Березовская» (Россия)
«Азналколлар» (Испания)	«Берг Анкас» (Намибия)
«Айленд Коппер» (Канада)	«Бетонг Бехей» (Индия)
«Айрон Кинг» (Новая Гвинея)	«Блайберг» (Австрия)
«Айтик» (Швеция)	«Биг Майк» (США)
«Акенобе» (Япония)	«Бингхэм Каньон» (США)
«Акджальская» (Казахстан)	«Бингхэм» (США)
«Акджоут» (Мавритания)	«Бисби» (США)
Акчатауское (Казахстан)	«Блекберд» (Канада)
«Алдермак» (Канада)	«Блэк» (США)
Алжуштрел (Португалия)	«Блэк Маунтин» (Австралия)
«Алмалыкская» (Узбекистан)	«Блэк Энджел» (Гренландия)
«Амакан» (Филиппины)	«Блюберд» (США)
«Амиато» (Италия)	Блявинское (Россия)
«Анаконда» (США)	«Болеслав» (Польша)
«Анаконда Верингтон» (США)	«Болиден Минерал АБ» (Швеция)
«Аргайл Даймонд» (ЮАР)	«Бонг Рейндж» (Либерия)
«Аренас» (Италия)	«Бор» (Югославия)
«Арройо де Мантуа» (Италия)	«Бос Маунтин» (Канада)
«Артемовская» (Россия)	«Боу Аззер» (Марокко)
«Артур» (США)	Бошекульское (Казахстан)
«Асарел» (Болгария)	«Брансуик» № 6 и 12 (Канада)
«Астарат» (Болгария)	«Брасина» (СФРЮ)
«Ахтальская» (Россия)	«Браши Крик» (Канада)
«Ачисайская» (Казахстан)	«Бренда» (Канада)
	«Британия» (Канада)
«Байя Маре» (Румыния)	Брокен Хилл (Австралия)
«Багдад» (США)	«Брунсвик Майнинг энд
«Байкуаньшань» (Китай)	Смелтинг» (Австралия)
«Балмет» (Канада)	«Бугтеру» (Италия)
«Балхашская» (Казахстан)	«Бугенвиль» (Папуа — Новая Гвинея)
«Балхашский» (Казахстан)	«Бункер Хилл» (США)
Балхашское (Казахстан)	«Бучанс» (Канада)
«Банкрофт» (Замбия)	

«Буяновце» (СФРЮ)
«Бьюкенс» (Канада)
«Бьют» (США)
«Бэнкрофт» (Замбия)

«Ваммала» (Финляндия)
«Варински» (Польша)
«Вассбо» (Швеция)
«Верингтон» (США)
«Вермонт Коппер Майн» (Австралия)
«Вернер Лейк» (Канада)
«Весфроб» (Канада)
«Виханти» (Финляндия)
«Влайхов Врах» (Болгария)
«Вудлоун» (Австралия)
«Вуонос» (Финляндия)

«Гайская» (Россия)
Гайское (Россия)
«Галетти» (Италия)
«Ганпаудер» (Канада)
«Гарпенберг» (Швеция)
«Гаспе» (Канада)
«Гендерсон» (США)
«Гермес» (США)
«Гибралтар» (Канада)
«Голден Монитор» (Канада)
«Грандюк» (Канада)
«Грейт Боулдер» (Австралия)
«Гронг Грубер» (Норвегия)
«Гульшадская» (Казахстан)
Гульшадское (Казахстан)
«Гунтцуко» (Мексика)

«Дальнегорская» (Россия)
«Дарасунская» (Россия)
«Дарвин» (США)
Дегтярское (Россия)
«Дексинг» (Китай)
«Джайент Маскот» (Канада)
«Джезказганская» (Казахстан)
Джезказганское (Казахстан)
«Джеко» (Канада)
«Дженшле» (Конго)
«Джижикрутская» (Узбекистан)
Джиндара (Армения)

«Джинли Кайя» (Турция)
Джинмин (Китай)
«Джинчнан» (Китай)
«Джонсон» (США)
«Дойашики» (Япония)
«Доум» (Канада)

«Елаците» (Болгария)
«Енансен» (Швеция)
«Ерма Река» (Болгария)

«Жайремская» (Казахстан)
Жайремское (Казахстан)
«Ждановская» (Казахстан)
Ждановское (Россия)
«Жирекенская» (Россия)

«Замбейлз» (Филиппины)
Зерентуевское (Россия)
Змеиногорское (Россия)
«Золотушинская» (Казахстан)
Золотушинское (Казахстан)
«Зонтелли» (США)
«Зырянская» (Казахстан)
Зырянское (Казахстан)

«Ингуртозу» (Италия)
«Инспирейшн» (США)
«Иокота» (Япония)
«Июшино» (Япония)
«Итомуко» (Япония)

«Йелоу Пайн» (США)

«Каваяма» (Япония)
«Кадаинская» (Россия)
Кадаинское (Россия)
«Кадамжайская» (Таджикистан)
«Каджаранская» (Армения)
Каджаранское (Армения)
«Каканда» (Заир)
Калимансурское (Россия)
«Калифорния» (США)
Кальмакырское (Узбекистан)
«Камбалда» (Австралия)
«Камикита» (Япония)

«Камиока» (Япония)
«Кам-Котиа» (Канада)
«Камото» (Заир)
«Кансайская» (Казахстан)
«Кананеа» (Мексика)
«Карабашская» (Россия)
Карабашское (Россия)
«Карагайлинская» (Казахстан)
Карпушинское (Россия)
«Кастл Доум» (США)
«Каталаhti» (Финляндия)
«Катанга» (Заир)
«Катанна» (Перу)
«Каула-Котсельвара» (Россия)
Каунрадское (Казахстан)
«Кафанское» (Армения)
«Каяли» (Турция)
«Квайсинская» (Россия)
«Квемонт» (Канада)
«Кзыл-Эспе» (Казахстан)
Кейвское (Казахстан)
«Кемпбелл Чибугама» (Канада)
«Кентауская» (Казахстан)
«Кеннекот» (США)
«Кен-Чаку» (Казахстан)
«Керджали» (Болгария)
«Керетти» (Финляндия)
«Кид Крик» (Канада)
«Кировоградская» (Россия)
Кировоградское (Россия)
«Клаймакс» (США)
«Кларабелл» (Австралия)
«Кличкинская» (Россия)
Кличкинское (Россия)
«Кобар» (Австралия)
«Коза Гранде» (США)
«Коллинз» (США)
«Колон» (Чили)
«Кольвези» (Конго)
«Коншанчань» (Китай)
Комсомольское (Россия)
«Консайская» (Казахстан)
«Коппер Клифф» (Канада)
«Коппер Сити» (США)
«Корнуэлл» (США)
«Косака» (Япония)
«Косака-Утинотай» (Япония)

«Коукр» (Канада)
«Красноуральская» (Россия)
«Крейтон» (Канада)
«Кризмас» (США)
«Ксеро» (Кипр)
«Кюльмекоски» (Финляндия)
«Кюре» (Турция)

«Лавендер» (США)
«Ламентос» (Мексика)
«Ла-Мот» (Франция)
«Лебединская» (Россия)
«Лейк Джордж» (Австралия)
«Лейк Дюфо» (Канада)
«Лейкшор» (США)
«Лениногорская» (Казахстан)
«Лима» (Перу)
«Линн Лейк» (Канада)
«Локкен» (Норвегия)
«Локкен Верк» (Норвегия)
«Лорнекс» (Канада)
«Лос-Мантос» (Чили)
«Лоувелд» (ЮАР)
Луцелло (Португалия)
Ла Корн (Канада)
Ла Царца (Испания)

«Магмонт» (США)
«Магна» (США)
«Маджарово» (Болгария)
«Майами» (США)
«Майданпек» (Югославия)
«Майкаинская» (Россия)
«Майнз Гаспе» (Канада)
«Мак Гилл» (США)
«Макатика» (Япония)
«Мамели» (Италия)
«Мамут» (Малайзия)
«Мангула» (Зимбабве)
«Манибридж» (Канада)
«Мантос Бланкос» (Чили)
«Марриетта» (США)
«Маркоппер» (Филиппины)
«Мархлевски» (ПНР)
«Марчисон» (ЮАР)
«Матсумайн» (Япония)
«Маттагами» (Канада)

«Маунт Гансон» (Австралия)
«Маунт Иза» (Австралия)
«Маунт Иза Майнз» (Австралия)
«Маунт Лейл» (Австралия)
«Маунт Морген» (Австралия)
«Мафулира» (Замбия)
«Мацуа» (Италия)
«Мегген» (Германия)
«Медет» (Болгария)
«Межица» (Югославия)
«Меслула» (Зимбабве)
«Метал Кемикл» (США)
«Метахамбр» (Куба)
«Мехерник» (Германия)
«Мибладен» (Марокко)
«Мизурская» (Россия)
«Микохата» (Япония)
«Миненосава» (Япония)
«Минера Эскондида» (Чили)
«Миргалимская» (Казахстан)
«Мишен» (США)
«Могул» (Ирландия)
«Моинхо» (Португалия)
«Монтана» (США)
«Монт-Агруксо» (Италия)
«Монтевекио» (Италия)
«Моренси» (США)
«Мотояма» (Япония)
«Муквамба» (Заир)
«Мэскот» (США)

«Невес Корво» (Португалия)
«Нерчинская» (Россия)
Николаевское (Казахстан)
«Нкана» (Замбия)
Новосибаевское (Россия)
«Норанда» (Канада)
«Нордак» (Канада)
«Норильск-1» (Россия)
«Норильская» (Россия)
«Норметалл» (Канада)
«Нью Брокен Хилл» (Австралия)
«Нью Брунсуик» (Канада)
«Нчанга» (Замбия)

«Оахаса» (Япония)
«Огайо» (США)

«Оджанкос» (Чили)
«Ожел Бялый» (Польша)
«Ок Теди Майнинг» (Папуа —
Новая Гвинея)
«Олд Рэлайэбл» (США)
«Олькуш Помоззани» (Польша)
«Онтарио» (Канада)
«Оракл Ридж» (США)
«Осаридзава» (Япония)
«Осаро Зова» (Япония)
«Осогово» (Болгария)
«Орчан» (Канада)

«Пайн» (Канада)
«Пайн-Крик» (Австралия)
Пайн-Пойнт (Канада)
«Палабора» (ЮАР)
«Панда» (Заир)
«Пандора» (США)
«Пачук» (Канада)
«Печенганикель» (Россия)
«Пико Майнз» (Австралия)
«Пима» (США)
«Пинто Велли» (Канада)
«Пойнт» (Канада)
Покров-Киреевское (Россия)
Почекуевское (Россия)
«Прейссак» (Канада)
«Принц Леопольд» (Заир)
«Пышминская» (Россия)
«Пюхасалми» (Финляндия)

«Раджипура Дариба» (Индия)
«Рам Джангл» (Австралия)
«Раммельсберг» (Германия)
Ред-Дог (США)
«Ред-Маунтин» (Канада)
«Рей» (США)
«Ремсбек» (Германия)
«Ренаби» (Канада)
«Ренд» (ЮАР)
«Рензи» (Канада)
«Рерос» (Норвегия)
«Рерос Кобберверк» (Норвегия)
«Ризо» (Италия)
«Рио Тинто» (Испания)
«Рокома» (Замбия)
«Рудозём» (Болгария)

«Рунберг» (ЮАР)
«Рустенбург» (ЮАР)
«Руттен» (Канада)
«Рэнкин» (Канада)

Садбери (Канада)
«Са Дени» (Польша)
«Сайпрус Багдад» (Кипр)
«Сайпрус Сьеррита» (Кипр)
«Сакатон» (США)
«Салаирская» (Казахстан)
«Сан-Алто» (Мексика)
«Сан-Антонио» (Италия)
«Сан-Антонио» (Филиппины)
«Сан-Висенте» (Перу)
«Сан-Георгио» (Перу)
«Сан-Даминго» (Португалия)
«Сан-Джованни» (Италия)
«Сан-Джуан Луканас» (Мексика)
«Сан-Ксавьер» (США)
«Сан-Мануэль» (США)
«Сан-Мартин» (Мексика)
«Санта-Доминго» (Португалия)
«Сан-Франциско» (Мексика)
«Саншайн» (США)
«Сартори» (Италия)
«Сасапура» (Япония)
Сары-Чекинское (Узбекистан)
«Селби» (Канада)
«Семилетка» (Россия)
«Семилкамин» (Канада)
«Серро-Верде» (Перу)
«Серро-Короладо» (Испания)
«Серро-Колорадо» (Чили)
«Серро-Колорадо» (Панама)
«Сибайская» (Россия)
Сибайское (Россия)
«Сьеррита» (США)
«Силвер Белл» (США)
«Силвер Саммит» (США)
«Симокава» (Япония)
«Сипалей» (Филиппины)
Снегиревское (Казахстан)
«Сорская» (Россия)
Сорское (Россия)
«Сотиел» (Испания)
Спасское (Россия)
«Среднеуральская» (Россия)

«Степеньок» (Швеция)
«Стибнит» (США)
«Столице» (СФРЮ)
«Страткона» (Канада)
«Стэджен Лейк Майнз» (Канада)
«Сулейман-Сай» (Казахстан)
«Сулливан» (Канада)
«Сульфур Бенк» (США)
«Сью Эл» (Мексика)

«Тайнах» (Ирландия)
«Талнахская» (Россия)
Талнахское (Россия)
«Тара» (Ирландия)
«Тарсис» (Испания)
«Тасу» (Канада)
«Ташира» (Япония)
«Тверфиел» (Норвегия)
«Твин Бьютс» (США)
«Текелийская» (Казахстан)
Текелийское (Казахстан)
«Тексада» (Канада)
Тенке-Фунгуруме (Заир)
«Тетюхе» (Россия)
«Тинай» (Италия)
«Тинтик» (США)
«Токепала» (Перу)
«Толедо» (Филиппины)
«Томпсон» (Канада)
«Тошибора» (Япония)
«Тржебионка» (Польша)
«Трой» (США)
«Троя» (Испания)
«Троян» (Зимбабве)
«Троян никель» (Зимбабве)
«Тсумеб» (Намибия)
«Тульсеква» (Канада)
«Турхей» (Турция)
«Тырныаузская» (Россия)
«Тхаланга Майн Консентрейтор» (Австралия)

Удоканское (Россия)
«Урад» (США)
«Уид Хайтс» (США)
«Урупская» (Россия)
Усуглинское (Россия)

«Устрем» (Болгария)
«Утинотай» (Япония)
«Учалинская» (Россия)
Учалинское (Россия)

«Фалконбридж» (Канада)
«Фарбани Поток» (бывш. СФРЮ)
«Федерал» (США)
«Фекунис Лейк» (Канада)
«Филекс» (Филиппины)
«Флин Флон» (Канада)
«Франклин» (США)
«Фредериктаун» (США)
«Френдсвилл» (США)
«Фокс» (Канада)
«Фруд Стоби» (Канада)
«Фурутобе» (Япония)

«Хадсон Бей» (Канада)
Хайдарканское (Таджикистан)
«Хайеленд Вэлли Коппер» (Канада)
«Хаммаслахти» (Финляндия)
«Ханава» (Япония)
«Ханаока» (Япония)
«Харди» (Канада)
«Хаф Стил» (Канада)
«Хейден» (США)
«Хелена» (США)
«Хелкин» (Канада)
«Хеллиер» (Австралия)
«Хилтон» (Австралия)
«Хитачи» (Япония)

«Хитура» (Финляндия)
«Хосокура» (Япония)
«Хоумстейк» (США)

Четыркульское (Казахстан)
«Чибулума» (Замбия)
«Чилгари» (Пакистан)
«Чингола» (Замбия)
«Чино» (США)
«Чихуахуа» (Мексика)
Чуквикамата (Чили)

«Шаканаи» (Япония)
«Шебандован» (Канада)
«Шикама» (Япония)
Шилкинское (Россия)

«Экстол» (Канада)
«Эль Сальвадор» (Чили)
«Эль Тениенте» (Чили)
«Энвил» (Канада)
«Эндако» (Канада)
«Эрдэнэт» (Монголия)
«Эренфридерсдорф» (Германия)
«Эртсберг» (Индонезия)
«Эскондида» (Чили)
«Эсперанца» (США)

«Янг» (США)
«Янга-Кубенза» (Конго)
«Яссо» (Япония)

ПРЕДИСЛОВИЕ	5

Глава 1

РУДЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ	9
1.1. Типы руд и месторождений цветных металлов	11
1.2. Особенности руд цветных металлов	13
1.3. Технологические процессы добычи, переработки и обогащения руд цветных металлов	17
1.3.1. Добыча руд	17
1.3.2. Дробление и измельчение руд	19
1.3.3. Переработка и обогащение руд	31
1.3.4. Обезвоживание продуктов обогащения	47
1.4. Влияние вещественного состава руд на показатели обогащения	50
1.5. Комплексность использования сырья в процессах добычи и обогащения руд	53
1.6. Комплексность использования сырья при металлургическом переделе	57
1.7. Охрана окружающей среды	58

Глава 2

ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ К ПЕРЕРАБОТКЕ И ОБОГАЩЕНИЮ	63
2.1. Технологические требования к качеству руд, поступающих на обогащение	65
2.2. Геолого-технологическое картирование месторождений	66
2.3. Усреднение руд и продуктов их обогащения	68
2.4. Промывка руд	70
2.5. Предварительная концентрация руд	73
2.6. Схемы дробления	79
2.7. Схемы измельчения	85

2.8. Особенности режимов и схем измельчения окисленных и смешанных руд цветных металлов	97
2.9. Подготовка пульпы к флотации в процессах измельчения и кондиционирования	99
2.9.1. Регулирование взаимного влияния сульфидных минералов на их окисление	99
2.9.2. Регулирование условий взаимодействия поверхности минералов с реагентами	111
2.9.3. Нейтрализация вредного влияния растворимых солей и шламов	116
2.9.4. Кондиционирование ионного состава промышленных и оборотных вод	118
2.10. Влияние крупности измельченного материала на выбор флотационных машин, режимов и схем флотации	119
2.11. Принципы построения и оформления операций флотационного цикла	132

Глава 3

СУЛЬФИДНЫЕ МЕДНЫЕ РУДЫ	137
3.1. Минеральный состав. Технологические особенности руд	139
3.2. Свойства поверхности сульфидных минералов меди и железа	144
3.3. Характер и закономерности действия собирателей при флотации сульфидов меди и железа	166
3.4. Механизм и закономерности действия реагентов-модификаторов при флотации сульфидов меди и железа	182
3.4.1. Влияние pH на необходимую концентрацию ксантогената в пульпе при флотации	182
3.4.2. Активирующее действие соды при флотации пирита	191
3.4.3. Депрессирующее действие извести на флотацию сульфидов меди и железа	193
3.4.4. Депрессирующее действие цианида на флотацию сульфидов меди и железа	199
3.5. Флотационные свойства золота	209
3.6. Схемы и режимы обогащения	211
3.6.1. Общая характеристика схем обогащения	211
3.6.2. Медные руды с небольшим содержанием сульфидов железа	214

3.6.3. Медные руды со средним содержанием сульфидов железа	219
3.6.4. Массивные медно-пиритные и медно-пиритно-пирротиновые руды	226
3.6.5. Медно-магнетитовые руды	231
3.7. Комплексность использования сырья	233

Глава 4

ОКИСЛЕННЫЕ МЕДНЫЕ РУДЫ	247
4.1. Минеральный состав. Технологические особенности руд	249
4.2. Действие реагентов на флотуемость минералов и металлической меди	254
4.3. Схемы и режимы флотации	277
4.4. Комбинированные схемы с предварительным кислотным выщелачиванием меди	293
4.5. Комбинированные схемы с применением комплексообразователей для выщелачивания меди	333
4.6. Комбинированные схемы с предварительным восстановительным обжигом руды	338

Глава 5

МОЛИБДЕНОВЫЕ И МЕДНО- МОЛИБДЕНОВЫЕ РУДЫ	347
5.1. Особенности вещественного состава руд	349
5.2. Действие реагентов на флотуемость сульфидов и флотоактивных минералов породы	351
5.3. Схемы и режимы обогащения сульфидных молибденовых руд	378
5.4. Режимы получения медно-молибденовых концентратов	375
5.5. Режимы разделения медно-молибденовых концентратов	400
5.6. Схемы и режимы извлечения молибдена при переработке окисленных и смешанных руд	414
5.7. Комплексность использования сырья	419

Глава 6

МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ РУДЫ	425
6.1. Минеральный состав. Технологические особенности руд	427

6.2. Действие применяемых реагентов	432
6.3. Схемы обогащения	468
6.4. Режимы флотации.....	478
6.5. Повышение качества цинковых и пиритных концентратов	510
6.6. Переработка и обогащение труднообогатимых руд и коллективных концентратов	514
6.7. Комплексность использования сырья	518
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	523
ПЕРЕЧЕНЬ ФАБРИК, РУДНИКОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ	566

Александр Алексеевич Абрамов
**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
И ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

ТОМ III

Книга 1
Рудоподготовка
и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo,
Cu-Mo, Cu-Zn руды

Режим выпуска «стандартный»

Редактор текста *М.М. Титова*
Компьютерная верстка и подготовка
оригинал-макета *Н.В. Гончарова*
Дизайн оформления *Е.Б. Капралова*
Зав. производством *Н.Д. Уробишкина*

*Диапозитивы изготовлены
в Издательстве МГГУ*

Подписано в печать 05.11.2004. Формат 60×90/16.
Бумага офсетная № 1. Гарнитура «Times». Печать
офсетная. Усл. печ. л. 36,0. Тираж 4000 экз. Заказ 455

**ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 062809*

Код издательства 5X7(03)

*Оригинал-макет подготовлен
в издательстве «Горная книга»*

Отпечатано в ОАО «Московская типография № 6»
115088 Москва, ул. Южнопортовая, 24

Магниевого штампы изготовлены в Первой
Образцовой типографии

**119991 Москва, ГСП-1, Ленинский
проспект, 6, Издательство МГГУ;**
тел. (095) 236-97-80; факс (095) 956-90-40;
тел./факс (095) 737-32-65

**В Ы С Ш Е Е
Г О Р Н О Е
О Б Р А З О В А Н И Е**

