



**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 2

**Pb, Pb-Cu, Zn, Pb-Zn,
Pb-Cu-Zn, Cu-Ni, Co-, Bi-,
Sb-, Hg-содержащие руды**

*Допущено Учебно-методическим объединени-
ем вузов Российской Федерации по образова-
нию в области горного дела в качестве учеб-
ного пособия для студентов вузов, обучаю-
щихся по специальности «Обогащение полез-
ных ископаемых» направления подготовки ди-
пломированных 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. 2. Pb, Pb-Cu, Zn, Pb-Zn, Pb-Cu-Zn, Cu-Ni, Co-, Bi-, Sb-, Hg-содержащие руды. — 470 с.: ил.
ISBN 5-7418-0347-4 (в пер.)

Рассмотрены технологические свойства руд цветных металлов, современные методы совершенствования технологии, требования к их переработке и комплексности использования. Приведены результаты исследований технологии обогащения руд, 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. Описаны новые режимы флотации окисленных свинцовых минералов с сульфгидрильными и оксигидрильными собирателями, прямой и обратной катионной флотации окисленных цинковых минералов и методы повышения качества коллективных и селективных концентратов. Отмечены современные тенденции в построении технологических схем с учетом особенностей вещественного состава руд, достижений в области обогатительного машиностроения, влияния крупности измельченного материала на эффективность его обогащения.

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

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки дипломированных специалистов «Горное дело». Может быть полезно инженерно-техническим работникам горно-обогатительных комбинатов, проектных и научно-исследовательских институтов.

УДК 622.132.345:625
ББК 33.4

ISBN 5-7418-0346-8
ISBN 5-7418-0347-4

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

СВИНЦОВЫЕ И СВИНЦОВО- МЕДНЫЕ РУДЫ

7.1

Минеральный состав.
Технологические особенности руд

7.2

Действие реагентов
на флотиримость минералов свинца

7.3

Схемы обогащения

7.4

Режимы флотации и разделения
сульфидных минералов

7.5

Режимы флотации окисленных
свинцовых минералов
после предварительной сульфидизации

7.6

Режимы селективной флотации
окисленных минералов свинца и меди

7.7

Режимы флотации
окисленных минералов
с оксигидрильными собирателями

7.8

Комбинированные схемы.
Комплексность использования
сырья

ГЛАВА 7

7.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

Монометаллических сульфидных свинцовых руд в природе практически нет. В силу условий образования свинцовые руды всегда содержат не только сульфидные, но и окисленные минералы. Медно-свинцовые руды могут быть сульфидными, окисленными и сульфидно-окисленными (Смирнов, 1951).

В сульфидных рудах свинец представлен главным образом галенитом (PbS). Буланжерит ($Pb_5Sb_4S_{11}$), бурнонит ($CuPbSbS_3$), айкинит ($CuPbBiS_3$) и другие свинецсодержащие сульфидные минералы в значительных количествах встречаются редко. Сульфиды железа представлены обычно пиритом и марказитом, сульфиды меди — в основном халькопиритом, халькозинном, ковеллином и борнитом. Благородные металлы находятся в различных ассоциациях с сульфидными минералами и лишь иногда — в самородном состоянии.

Окисленные и смешанные свинцовые и свинцово-медные руды имеют по сравнению с сульфидными гораздо более сложный минеральный состав.

Из неокисленных сульфидных минералов свинца главным является галенит PbS . Сульфоантимониты (буланжерит $Pb_5Sb_4S_{11}$, джемсонит $Pb_4FeS_5 \cdot Sb_2O_3$, бурнонит $PbCuSbS_3$) и отдельные сульфоарсениты (иорданит, гуитерманит) обычно являются примесями (Смирнов, 1951).

В свинцовых рудах церуссит оказывается обычно главным окисленным свинцовым минералом. В то же время в результате действия соответствующих растворов в зоне окисления месторождения он может частично замещаться лимонитом, разнообразными фосфатами, арсенатами, ванадатами, молибдатами, хроматами, оксихлоридами и другими, более редкими минералами свинца. Из фосфатов свинца наиболее часто встречаются пироморфит $Pb_5[C1(PO_4)_3]$ и сложные фосфаты типа коркита и гинсдалита $PbAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$. Арсенаты свинца — миметезит $Pb_5[C1(AsO_4)_3]$ и бедантит — являются иногда весьма важными минералами в окисленных и смешанных рудах, богатых

мышьяком. Например, в некоторых месторождениях Восточного Забайкалья России («Кличкинском», «Кадаинском»), Юго-Западной Африки («Тсумеб»), Мексики («Чихуахуа»), США («Тинтик») их содержание в зоне окисления может иметь промышленное значение. Из всех молибдатов только вульфенит $PbMoO_4$ более или менее широко распространен в зонах окисления свинцовых месторождений и иногда образует промышленные скопления. Встречаются хроматы свинца, главным образом крокоит $PbCrO_4$ (например, в Березовском месторождении в России), но редко. В щелочной среде образуются также гидроцеруссит и свинцовые охры. Главным ванадиевым минералом являются ванадинит $Pb_3[Cl(VO_4)_3]$ и реже деклуазит $Pb(Zn,Cu)[VO_4] \cdot [OH]$. Значительное содержание их отмечено, например, в месторождениях Южного Казахстана («Сулейман-Сай»), Мексики («Ламентос»).

Нерудные минералы окисленных и смешанных руд представлены в основном остаточными стойкими минералами гипогенных руд и различными новообразованиями. Наибольшей составной частью в них являются силикаты или известняк, оксиды железа или алюминия и иногда барит.

Минеральный состав *свинцово-медных* руд, по сравнению со свинцовыми, еще более осложнен одновременным присутствием в них окисленных и сульфидных минералов не только свинца, но и меди. При этом как в свинцовых, так и в свинцово-медных рудах с относительно крупной вкрапленностью окисленные свинцовые и медные минералы часто плохо раскристаллизованы и образуют в лимоните тонкие аморфные выделения, нередко переходящие в тончайшие прорастания с ним. Незначительная твердость (2—3 по шкале Мооса) и хрупкость окисленных минералов, особенно свинцовых, затрудняют эффективное раскрытие их из сростков с минералами породы без переизмельчения.

Сложность минерального и вещественного состава окисленных и смешанных свинцовых и свинцово-медных руд — основная причина низкой эффективности их обогащения. Трудности обогащения обусловлены не только непостоянством состава руд и тесной связью минералов свинца и меди с оксидами и гидроксидами железа, большим и переменным содержанием в них охристо-глинистых шламов и растворимых солей, но и разными флотационными свойствами различных минералов как меди, так и свинца.

Из всего многообразия свинцовых минералов к сравнительно легкофлотируемым относятся галенит, церуссит, англезит и вульфенит. Пироморфит, миметезит, ванадинит, деклаузит, крокоит — труднофлотируемые, а плюмбоярозит, биверит, коркит, бэдантит — практически нефлотируемые минералы.

Достоверные результаты определения минеральных форм свинца при фазовом анализе могут оказать значительную помощь при выборе технологического режима обогащения или переработки исследуемой руды.

Схема полного фазового анализа соединений свинца (рис. 7.1) предусматривает отдельное определение англезита, церуссита, галенита, суммы сильно ожелезненных англезита и церуссита, суммы свинцовых минералов с анионами мышьяка, фосфора и ванадия и суммы свинцовых ярозитов (плюмбоярозита, биверита, коркита, бэдантита). По сокращенной схеме (рис. 7.2) свободные и ожелезненные англезит и церуссит определяются вместе.

По результатам фазового анализа соединений свинца (см. рис. 7.1, 7.2) и меди (см. рис. 4.2) можно предварительно оценить обогатимость свинцовых и свинцово-медных руд. По мнению С.И. Митрофанова (1967), например, извлечение свинца из полностью окисленной руды составляет примерно 90 % суммы трех минералов — англезита, церуссита и вульфенита.

Особенности минерального и вещественного состава окисленных и смешанных свинцовых и свинцово-медных руд определяют основной метод их обогащения — флотацию. Процесс гравитации при обогащении таких руд, несмотря на высокую плотность окисленных свинцовых минералов (5,7—7,6 г/см³), характеризуется крайне низким извлечением свинца. Он может применяться только в комбинированных гравитационно-флотационных схемах при крупной вкрапленности свинцовых минералов, особенно их трудноизвлекаемых разновидностей, например ожелезненного церуссита, фосфатов, арсенатов или свинцовых ярозитов. При большом содержании таких минералов свинца и минералов связанной меди в рудах, наличии в них железных охр, доломитов, соединений марганца и глинистого материала эффективная переработка руд может быть осуществлена только по схемам, предусматривающим комбинирование процессов пиро- и гидрометаллургии с процессом флотации.

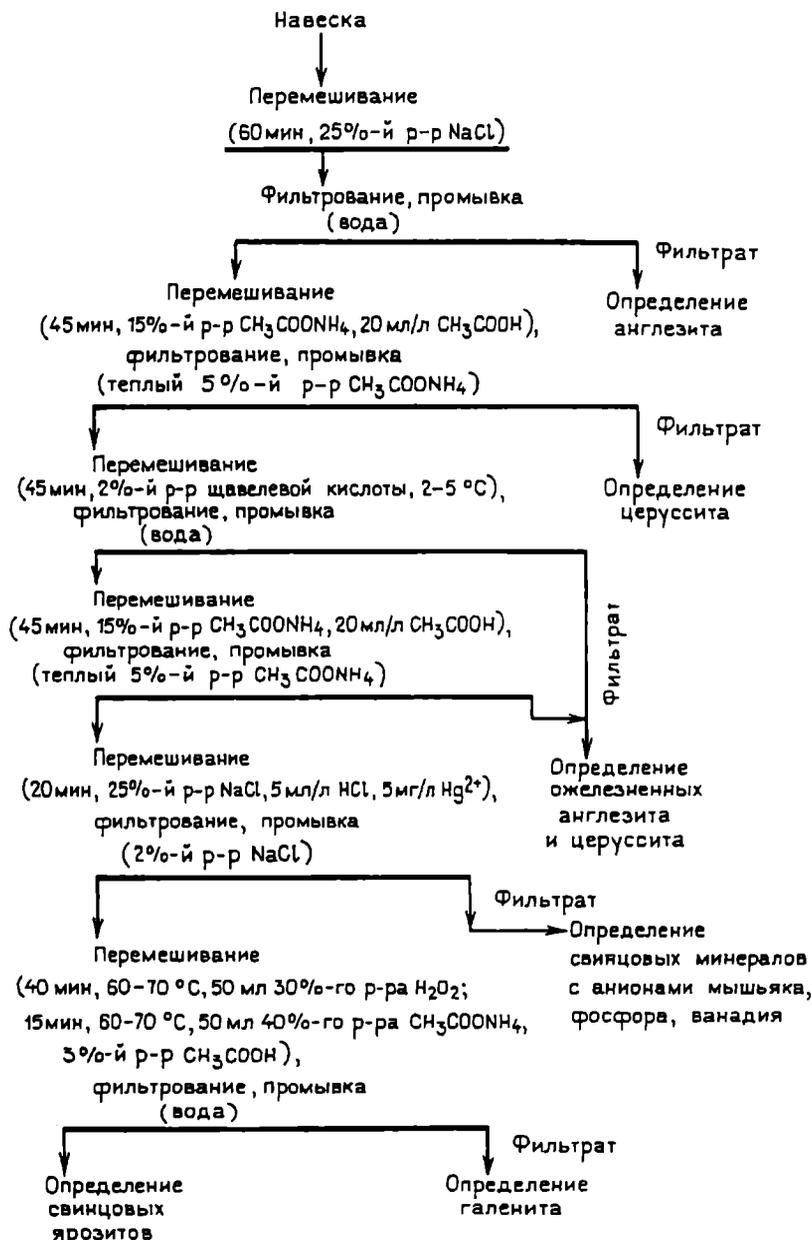


Рис. 7.1. Схема полного фазового анализа соединений свинца в окисленных и смешанных рудах и продуктах их обогащения

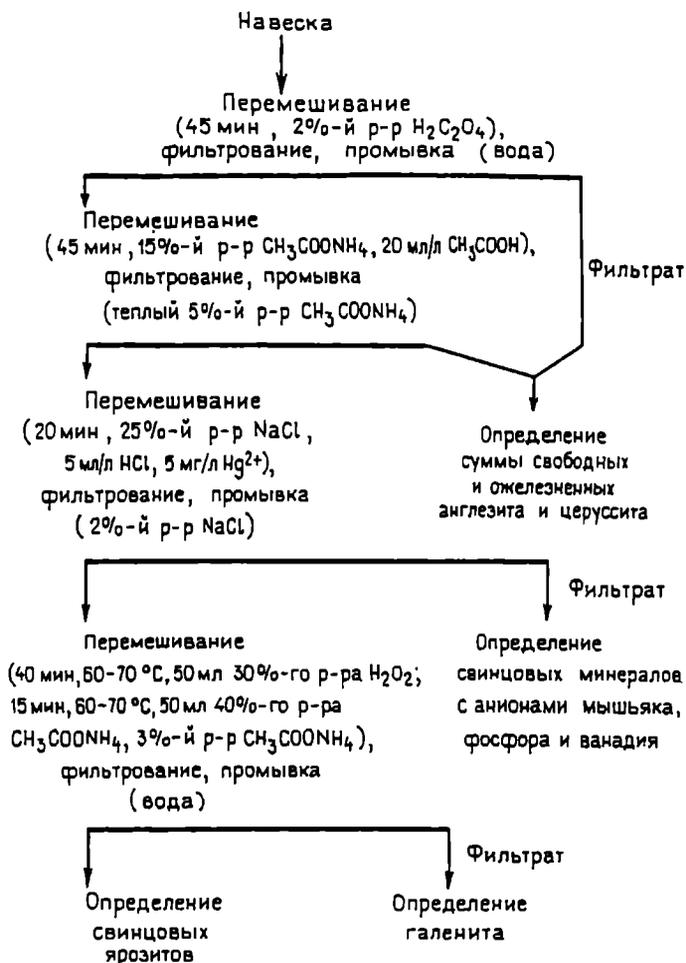


Рис. 7.2. Сокращенная схема фазового анализа соединений свинца в окисленных и смешанных рудах и продуктах их обогащения

При обогащении решаются задачи эффективного отделения сульфидных и окисленных минералов свинца и меди от породы, разделения сульфидных свинцово-медных, свинцово-пиритных или свинцово-медно-пиритных концентратов, разделения окисленных минералов свинца и меди, повышения качества окисленных свинцовых концентратов и комплексности использования сырья в результате доизвлечения благородных ме-

таллов, барита и других ценных компонентов в отдельные продукты или концентраты.

Содержание свинца в свинцовых концентратах различных марок при этом составляет 40—74 %. Требования к медным и пиритным концентратам регламентируются рассмотренными ранее (см. гл. 3) требованиями.

7.2. ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ МИНЕРАЛОВ СВИНЦА

Неокисленный галенит — один из наиболее легкофлотируемых сульфидных минералов. Свежеобразованные грани его по плоскостям спайности смачиваются углеводородными и неионогенными веществами лучше, чем водой (Митрофанов, 1967; Конев, 1985), и могут адсорбировать молекулы органических веществ, в результате чего галенит можно почти полностью сфлотировать одним пенообразователем.

Являясь полупроводником со смешанной *n*- и *p*-проводимостью, галенит в условиях флотации легко отдает электроны адсорбирующимся на нем ионам или молекулам, например кислорода, и окисляется (рис. 7.3) с образованием $PbSO_4$ (рН более 6,74), $PbCO_3$ (рН 6,74—9,05), $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ (рН 9,06—12) и HPO_2^- (рН более 12) (Абрамов, 1972, 1978; Абрамов и др., 1975 b; Abramov и Avdohin, 1997). При измельчении в смеси с другими сульфидами окисление галенита будет замедляться при контакте с зернами сульфидов железа и ускоряться при контакте с зернами сульфидов меди по механизму электрохимического окисления (Абрамов, 1978).

При флотации галенита, как и других сульфидных минералов, хорошими собирателями являются ксантогенаты и аэрофлоты (Абрамов, 1978). Интенсивность их взаимодействия с галенитом зависит от степени окисления его поверхности (Горячев и др., 1987). Избыточное окисление поверхности галенита (при продувке пульпы кислородом), как и избыточное ее восстановление (при продувке азотом, загрузке реагентов-восстановителей или катодной обработке пульпы), приводит к уменьшению плотности сорбции собирателя. Максимальная гидрофобизация другого первичного свинцового минерала —

буланжерита — происходит при наличии на его поверхности элементарной серы, и для достижения одинаковой степени гидрофобности его с поверхностью галенита необходимо дополнительно вводить восстановитель (Абрамов, 1986).

Экспериментально установлено (рис. 7.4), что закрепление бутилового ксантогената и продукта его окисления — бутилового диксантогенита — на поверхности галенита сопровождается одновременно протекающими процессами химического взаимодействия и физической сорбции (молекул диксантогенита).

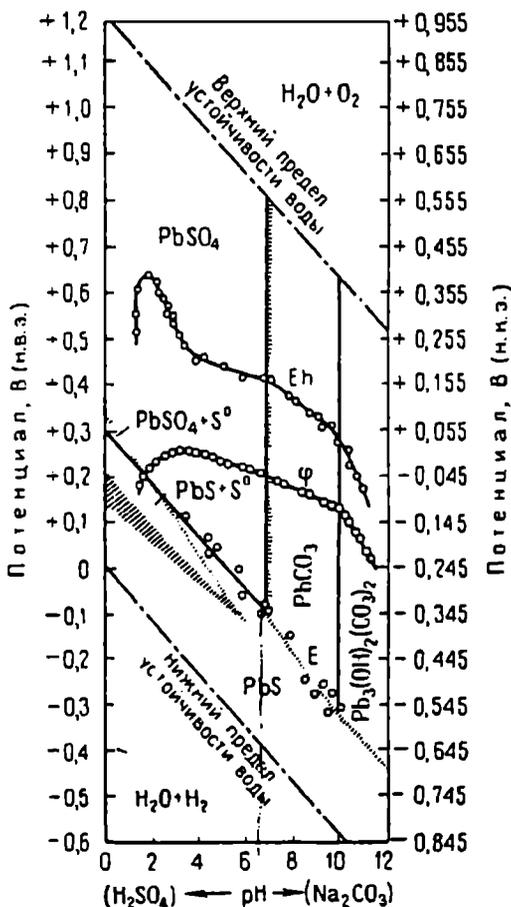


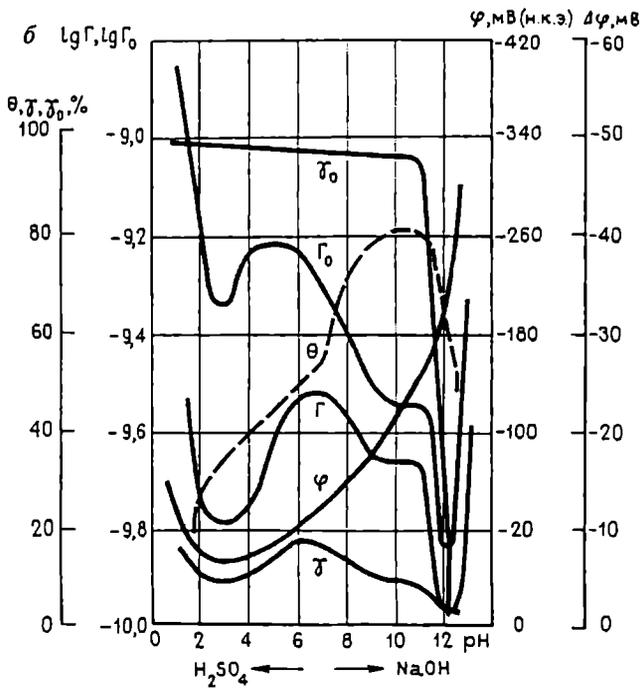
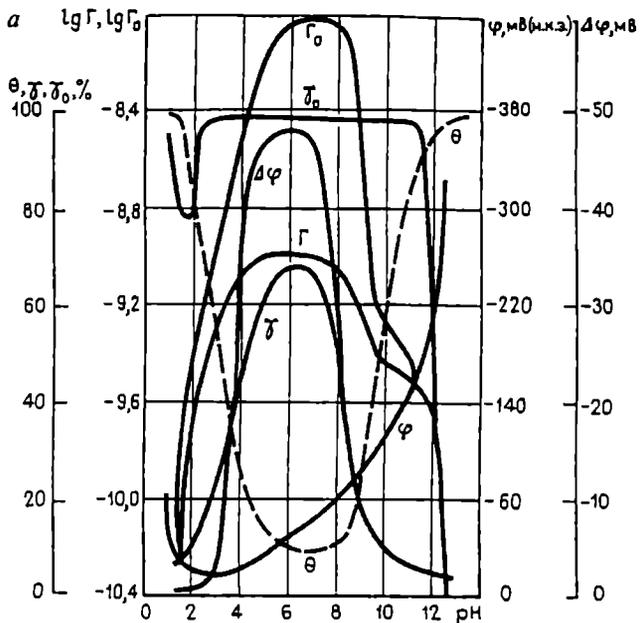
Рис. 7.3. Влияние pH и Eh-потенциала раствора на состояние поверхности галенита

Первый монослой закрепившегося на поверхности ксантогената (с координацией между анионами металла и радикалом ксантогената 1 : 1) является хемосорбционным и представлен известным по гипотезе Д.А. Шведова (1936) сульфидоксантогенатом. Вышележащие слои адсорбированного ксантогената имеют координацию $Pb : Kx = 1 : 2$, т.е. $Kx-Pb-Kx$, характерную для нормального ксантогената свинца. Третья форма закрепления ксантогената представлена продуктом его окисления — молекулами диксантогенида (Абрамов, 1968 с, 1978; Cases и Donato, 1991; Cases и др., 1991; Lekki и Chmielewski, 1988). Такой состав сорбционного слоя наблюдается и в тех случаях, когда в качестве собирателя используется диксантогенид (Абрамов, 1966 а, 1968 с, 1978; Palson и Forssberg, 1988). Радиометрические и спектроскопические исследования ксантогената, образующегося в объеме и на поверхности минерала, подтвердили наличие в сорбционном слое ксантогената свинца, диксантогенида и хемосорбционной формы закрепления собирателя, находящейся в равновесии с комплексом $PbKx^-$ в растворе (Абрамов, 1978; Kriveleva и Konev, 1990).

Максимальная сорбция бутилового ксантогената на галените наблюдается в нейтральной, а бутилового диксантогенида — в слабокислой среде (Абрамов, 1966 а, 1978). Соотношение форм закрепления зависит от исходной концентрации собирателя и рН раствора (см. рис. 7.4).

Как и на других сульфидах (см. рис. 3.4, 3.5), химически сорбированный ксантогенат в отсутствие физически сорбированного собирателя имеет весьма плохую флотационную активность. Для полной флотации галенита необходимая плотность сорбции химически закрепившегося ксантогената должна составлять не менее 1,9—2 условного монослоя. Необходимое условие успешной флотации галенита в присутствии ксантогената или диксантогенида при небольшой плотности их сорбции

Рис. 7.4. Влияние рН на электродный потенциал ϕ галенита в отсутствие собирателя, изменение его $\Delta\phi$ при постоянной исходной концентрации собирателя, а также на сорбцию G_0, G (моль/см²) бутилового ксантогената (а) и диксантогенида (б) и флотиремость γ_0, γ галенита до и после удаления с его поверхности физически сорбированных молекул диксантогенида. Исходная концентрация собирателя 10 мг/л (θ — доля химически закрепившегося собирателя, % общей плотности сорбции)



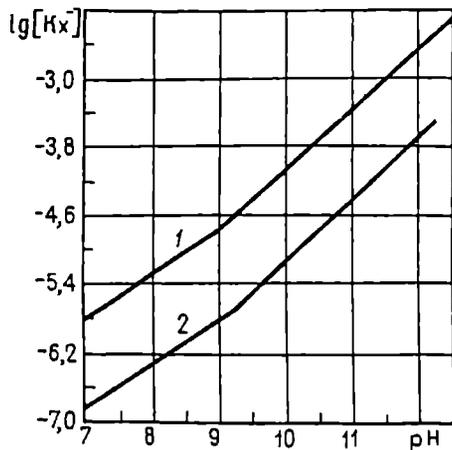


Рис. 7.5. Влияние pH на необходимую концентрацию Kx^- (моль/л) этилового (1) и бутилового (2) ксантогенатов при флотации галенитов разных месторождений

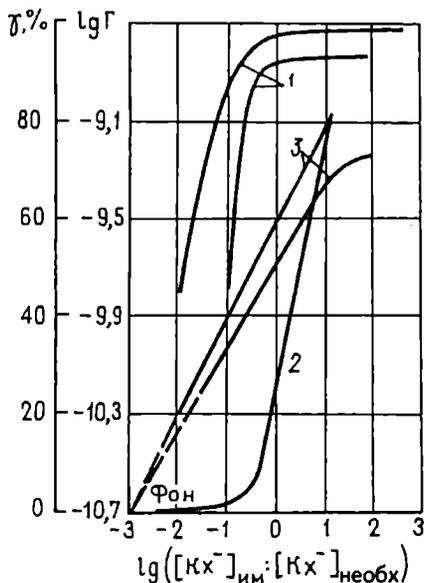


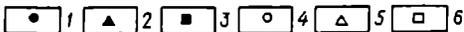
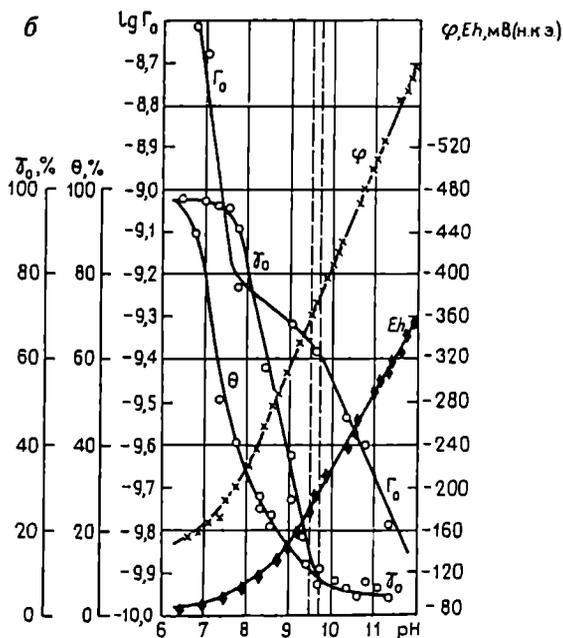
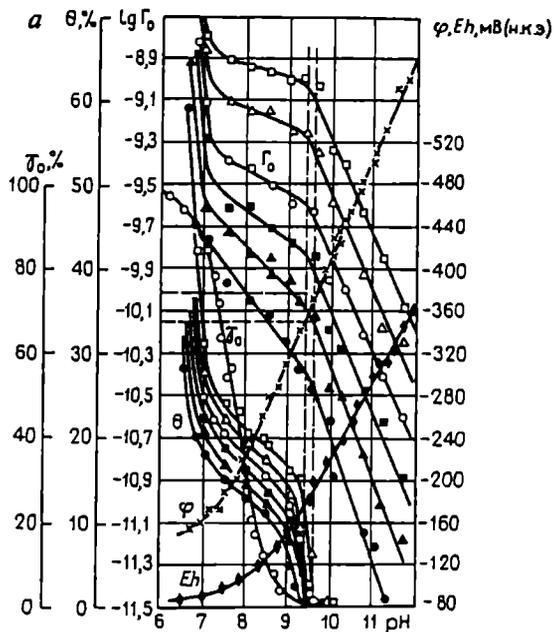
Рис. 7.6. Влияние соотношения имеющейся и необходимой концентраций ксантогената на общую плотность его сорбции Γ (моль/см²) (3), сорбцию диксантогената (2) на поверхности галенита разных месторождений и флотирруемость γ минерала (1)

(0,3—0,4 условного монослоя) — одновременное присутствие на минеральной поверхности химически и физически закрепившегося собирателя (см. рис. 7.4). Показано (Абрамов, 1968 с, 1978; Абрамов и др., 1973 б), что этому условию отвечает условие образования нормального ксантогената свинца на поверхности галенита. Графическое изображение полученной с учетом названного условия зависимости $[Kx] = f(pH)$ приведено на рис. 7.5.

Необходимая для обеспечения максимального извлечения сульфидов свинца при флотации концентрация ксантогенатных ионов увеличивается с увеличением pH и уменьшением длины аполярной цепи собирателя (см. рис. 7.5). Она справедлива при любой степени окисления галенита. Уменьшение степени окисления его поверхности сопровождается уменьшением плотности сорбции собирателя, но возрастанием скорости флотации минерала (Абрамов, 1978). Необходимая концентрация ксантогената в пульпе не зависит также от электрофизических характеристик флотируемого галенита (Абрамов и др., 1976 б, 1978 а), хотя отклонения в химическом составе и дефектной структуре сульфидов разного генезиса, обеспечивая различные окислительно-восстановительные условия в приэлектродном слое этих минералов, могут изменить соотношение химической и физической форм сорбции ксантогената на их поверхности и привести к различным значениям максимальной флотируемости сульфидов разных месторождений (Абрамов, 1978).

Необходимая $[Kx]$ при различных pH (см. рис. 7.5) обеспечивает максимальное флотационное извлечение галенита из руд (рис. 7.6, кривая 1). Значительное увеличение $[Kx]$ по сравнению с необходимой приводит к ненужному перерасходу ксантогената и других реагентов при получении и последующем разделении коллективного, например свинцово-медного, концентрата. Значениям необходимой $[Kx]$ соответствует интенсивное образование диксантогената на поверхности галенита (рис. 7.6, кривая 2). Хемосорбционное закрепление ксантогената (очевидно, в виде сульфидоксантогенатов свинца) на поверхности начинается, если $[Kx]$ в растворе на три порядка меньше необходимой для образования нормального ксантогената свинца (рис. 7.6, кривая 3).

Подавление флотации галенита, как и других сульфидов (см. рис. 3.5, б), в среде сернистого натрия при использовании в качестве собирателя ксантогената или диксантогената вызыва-



ется не только уменьшением плотности сорбции собирателя на минеральной поверхности с увеличением концентрации сульфидных ионов в растворе. Ухудшение флотуемости в значительной мере обусловлено (Абрамов, 1970 а, 1978) восстанавливающим действием сульфидизированной поверхности галенита по отношению к диксантогениду и резким уменьшением вследствие этого в сорбционном слое доли физически сорбированного собирателя, весьма необходимого для обеспечения эффективной флотации минерала (рис. 7.7).

Так как необходимая $[Kx^-]$ соответствует условию образования нормального ксантогената свинца, то, используя выражения для произведений растворимости ксантогената и сульфида свинца

$$\lg [Pb^{2+}][Kx^-]^2 = \lg K_1 \text{ и } \lg [Pb^{2+}][S^{2-}] = \lg K_2 = -28,15,$$

получим зависимость необходимой $[Kx^-]_{\text{необх}}$ от $[S^{2-}]$:

$$\lg [Kx^-]_{\text{необх}} = (1/2) \lg K_1 + (1/2) 28,15 + (1/2) \lg [S^{2-}] \quad (7.1)$$

или, наоборот, зависимость критической (максимально возможной) $[S^{2-}]_{\text{крит}}$ от имеющейся $[Kx^-]$ в растворе:

$$\lg [S^{2-}]_{\text{крит}} = -\lg K_1 - 28,15 + 2 \lg [Kx^-]. \quad (7.2)$$

Превышение значений $[S^{2-}]$ над критическим вызывает уменьшение содержания диксантогенита в сорбционном слое собирателя и ухудшение флотуемости галенита (рис. 7.8). Полная депрессия его достигается, если $[S^{2-}]$ в растворе примерно на семь порядков больше $[S^{2-}]_{\text{крит}}$ (рис. 7.8, кривая γ). При этом сорбция диксантогенита практически равна нулю, а сорбция химически закрепившегося собирателя может достигать одного условного монослоя (рис. 7.8, кривые θ и Γ).

Рис. 7.7. Влияние pH, создаваемого сернистым натрием, на электродный потенциал ϕ галенита, окислительно-восстановительный потенциал E_h раствора, сорбцию Γ_0 (моль/см²) бутилового ксантогената (а) и диксантогенита (б), долю физически сорбированного собирателя θ (% общей сорбции собирателя) и флотуемость γ_0 галенита при концентрации собирателя, мг/л:

1 — 1; 2 — 2,5; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 25; 6 — 50

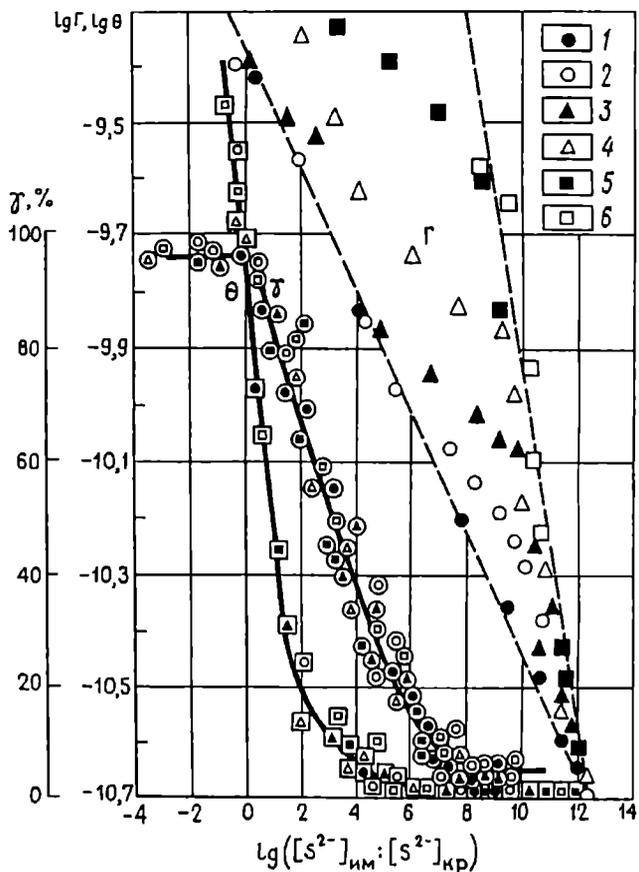


Рис. 7.8. Влияние соотношения имеющейся в растворе и критической концентраций ионов $[S^{2-}]$ на плотность сорбции «химически» закрепившегося собирателя Γ (моль/см²) и физически сорбированного диксантогена θ (моль/см²), а также на флотуемость γ галенитов месторождений «Зырянское» и «Маджарово» при концентрации 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 — $2,66 \cdot 10^{-4}$

Разницы в значениях $[S^{2-}]_{\text{крит}}$ для сульфидов свинца (7.2), меди и железа [см. уравнение (3.8)] недостаточно для эффективного разделения их в присутствии сернистого натрия. Для разделения коллективных сульфидных концентратов, получаемых при обогащении окисленных и смешанных свинцовых и свин-

цово-медных руд, используют обычно известь, цианиды, цинковый купорос и иногда другие реагенты, не оказывающие при принятых расходах значительного влияния на флотуруемость галенита.

Хорошая флотуруемость основного окисленного минерала свинца-церуссита сульфгидрильными собирателями не обеспечивается без предварительной его сульфидизации даже при большой плотности сорбции ксантогената или диксантогената на его поверхности (см. рис. 4.6, б, кривые 1, 2), достигаемой при больших расходах и концентрациях собирателя в растворе (см. рис. 4.6, а, кривые 1, 2). Еще меньше возможность эффективной флотации в этих условиях других окисленных минералов свинца (англезита, вульфенита, миметезита, пироморфита, крокоита и др.), адсорбция ксантогената на поверхности которых протекает весьма слабо. Поэтому флотация окисленных минералов свинца сульфгидрильными собирателями производится только после предварительной сульфидизации их поверхности (Абрамов, 1986).

В результате сульфидизации природа минеральной подкладки резко изменяется. Уменьшение доли ионных и возрастание доли ковалентных связей приводят к значительному повышению гидрофобности поверхности, увеличению адгезии образующегося ксантогената металла и повышению вероятности распространения по ней периметра контакта с пузырьком воздуха. Кроме того, полупроводниковая природа образующихся сульфидных пленок приводит к окислению части сорбированного ксантогената на поверхности до диксантогената (Абрамов, 1969; Абрамов и др., 1969). В результате образуются смешанные покрытия собирателя, состоящие как из химически закрепившегося ксантогената, так и из физического сорбированных на нем молекул диксантогената, обеспечивающие наиболее эффективную флотацию минеральных частиц (см. рис. 3.7).

Зависимость экспериментальных значений $[S^{2-}]$, обеспечивающих максимальную скорость флотации свинцовых минералов, от pH показана на рис. 7.9. Теоретический анализ полученной зависимости показал (Абрамов, 1978; Абрамов и др., 1969), что она соответствует значениям $[S^{2-}]$, необходимой для осуществления межфазного перехода окисленных соединений свинца в сульфид свинца и обратно при различных pH. Поскольку разные свинцовые минералы имеют различный состав окисленных соединений на поверхности, то и значения $[S^{2-}]$, необходимые для их сульфидизации, также различаются (рис. 7.9).

Исследования (Абрамов, 1978; Абрамов и др., 1969) показали, что поверхность церуссита, вульфенита, англезита, галенита в обычных условиях [при концентрации растворенной в воде углекислоты 10^{-5} моль/л (Гаррелс и Крайст, 1968)] должна быть представлена при рН менее 9—9,5 карбонатом, а при рН 9—12 — гидратокарбонатом свинца. Это совпадает с результатами экспериментальных исследований, проведенных М.Г. Флемингом (1952) на церуссите, А.А. Абрамовым (1972) — на галените, и подтверждает выводы И.Н. Шоршера (1957). Поэтому зависимость оптимальной $[S^{2-}]$ от рН для церуссита, вульфенита, галенита и англезита, обладающих одинаковым составом соединений свинца на поверхности, также одинакова (см. рис. 7.9). Значения $[S^{2-}]$ при изменении рН от 7 до 12 уменьшаются с 10^{-23} до 10^{-17} моль/л.

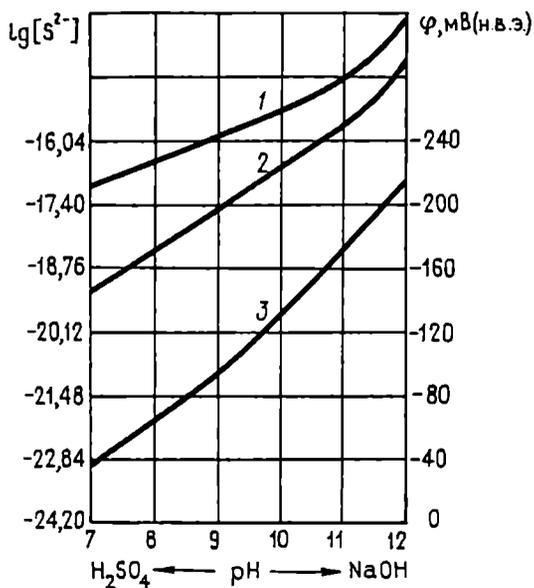


Рис. 7.9. Влияние рН на значение $[S^{2-}]$ (моль/л), обеспечивающей максимальную скорость флотации крокоита (1), пироморфита (2), первичных окисленных свинцовых минералов (церуссита, англезита, вульфенита) и галенита из окисленных и сульфидно-окисленных руд (3) пяти месторождений бывшего СССР (φ — потенциал сульфид-серебряного электрода)

На поверхности пироморфита (фосфата свинца), миметезита (арсената свинца) и крокоита (хромата свинца) образования карбонатных, гидратокарбонатных или гидроксидных соединений свинца не должно происходить (Абрамов и др., 1969). Наличие на их поверхности более труднорастворимых фосфата, арсената или хромата свинца требует для образования сульфида свинца применения и более высоких $[S^{2-}]$ в растворе. При изменении рН от 7 до 12 для фосфата свинца (пироморфита) $[S^{2-}]$ должна изменяться от 10^{-20} до 10^{-15} моль/л; для хромата свинца (крокоита) — от 10^{-17} до 10^{-14} моль/л (см. рис. 7.9). Поэтому эффективная флотация вторичных окисленных свинцовых минералов (типа пироморфита, крокоита) происходит при более высоких $[S^{2-}]$ по сравнению с оптимальными значениями $[S^{2-}]$ при флотации первичных окисленных свинцовых минералов (церуссита, англезита, вульфенита) и галенита (Абрамов, 1986).

Значения концентрации сульфидных ионов можно выразить через потенциал, например, сульфид — серебряного электрода по уравнениям:

$$E_s = -0,713 - 0,0295 \lg [S^{2-}] \text{ (н.в.э.)},$$

$$E_s = -0,958 - 0,0295 \lg [S^{2-}] \text{ (н.к.э.)}.$$

Во всех случаях концентрация сульфидных ионов такова, что ее вполне можно измерить, используя сульфид-серебряный электрод.

Оптимальная $[S^{2-}]$ существенно зависит от рН пульпы и не зависит от того, с какого месторождения взяты минералы или руды (если свинец в них представлен такими же минералами). Например, церуссит, англезит, галенит, отобранные с разных месторождений, требуют для эффективной флотации одной и той же $[S^{2-}]$ (см. рис. 7.9).

Анализ скорости K флотации чистых минералов при оптимальных $[S^{2-}]$ показал, что для каждого минерала максимум скорости наблюдается при вполне определенных значениях рН, равных 9,5—10 для церуссита и галенита, 8,5—9 для вульфенита, 8—8,5 для англезита и 6,5—7,5 для пироморфита.

Оптимальные значения рН можно связать в первую очередь с оптимальными условиями образования сульфидной пленки на поверхности окисленных свинцовых минералов. По

данным С.И. Митрофанова (1967), толщина сульфидной пленки и скорость ее роста на поверхности окисленных минералов зависят от исходной концентрации сернистого натрия и при постоянном значении рН

$$\Gamma = aC^{1/n}, \quad (7.3)$$

где Γ — поглощение серы; C — концентрация сернистого натрия; a и n — коэффициенты.

Учитывая это, легко объяснить, почему при одной и той же концентрации сернистого натрия в растворе различные окисленные свинцовые минералы имеют неодинаковую скорость сульфидизации. Например, при рН 8 и исходной концентрации сернистого натрия $8,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л (65 мг/л) концентрация сульфидных ионов равна $7,65 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Отношение ее к минимально необходимой концентрации сульфидных ионов при том же значении рН (см. рис. 7.9) составляет для церуссита, вульфенита и англезита $6,78 \cdot 10^{12}$, для миметезита и пироморфита — $(2,23—1,34) 10^8$ и для крокоита — $1,91 \cdot 10^6$. Значение этого отношения $[S]$ указывает, во сколько раз имеющаяся концентрация ионов S^{2-} превышает необходимую. Чем больше $[S]$, тем больше в соответствии с уравнением (7.3) вероятность создания более высокой плотности сорбции сульфидизатора. Следовательно, наиболее легко должны сульфидизироваться церуссит, вульфенит и англезит и гораздо труднее — пироморфит, миметезит и крокоит, что хорошо согласуется с результатами работы В.А. Глембоцкого и Е.А. Анфимовой (1966).

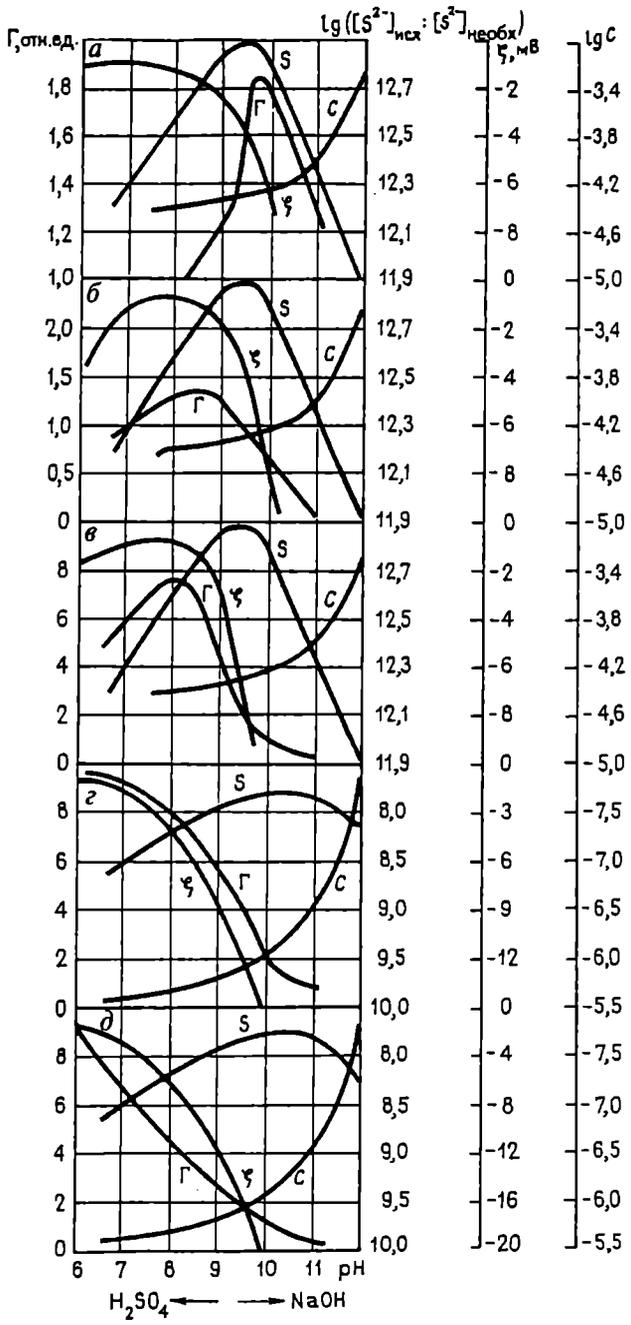
Таким же образом можно проанализировать влияние рН на плотность сорбции сульфидизатора при постоянной его концентрации в растворе (например, $8,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Для этого также найдем отношение $[S]$ исходной концентрации сульфидных ионов (которую можно рассчитать, используя значения первой и второй констант гидролиза иона $[S^{2-}]$ и исходной концентрации сернистого натрия) к их минимально необходимой концентрации при различных значениях рН (см. рис. 7.9). Сопоставим значения $[S]$ с экспериментальными данными по сорбции Γ сернистого натрия на вульфените, англезите, пироморфите и миметезите, а также с данными С.И. Митрофанова (1967), полученными на церуссите (рис. 7.10).

Для церуссита наблюдается весьма тесная корреляция между значениями $[S]$ и Γ . Максимальным значениям $[S]$ при рН 9—10 соответствуют и максимальные значения сорбции сульфидизатора (см. рис. 7.10, а). Полученные результаты принципиально отличаются от широко распространенной точки зрения, что максимальная сорбция сульфидизатора на церуссите при рН 9—10 объясняется максимальной концентрацией ионов HS^- в растворе, а ее понижение при рН более 10 — образованием пломбатов и разрыхлением минеральной поверхности, облегчающей образование отслаивающегося коллоидного сульфида свинца.

Значительное увеличение перехода свинца в раствор в основном в виде $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_{2aq}$ и $HPbO_2^-$ с поверхности церуссита действительно отмечается при рН более 10 (см. рис. 7.10, а), и «увод» катионов свинца с минеральной поверхности наряду с уменьшением значений S при рН более 10 также способствует понижению сорбции сульфидизатора. Однако данное явление при сульфидизации церуссита не должно оказывать значительного влияния, поскольку кристаллическая решетка церуссита имеет плоскостной характер и при дроблении на поверхности обнажается большое число катионов свинца (Глембоцкий и Анфимова, 1966). Но это справедливо только для церуссита.

В ряду минералов церуссит — вульфенит — англезит — пироморфит — миметезит наблюдаются переход от плоскостного характера к объемным конфигурациям в кристаллической структуре минералов и возрастающее обеднение их поверхности катионами свинца. Так, если у церуссита катионы свинца располагаются непосредственно на поверхности, то у вульфенита они находятся уже частично на поверхности, частично (на 11—17 нм) ниже ее, а у англезита — на 10—13 нм ниже уровня анионов. У пироморфита и миметезита катионы располагаются глубоко в поверхностном слое (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

Уменьшение числа катионов на поверхности и углубление их приводят к тому, что даже незначительное увеличение перехода свинца в раствор в виде $PbOH^+$, $Pb(OH)_{2aq}$ и $HPbO_2^-$ при повышении рН может вызывать резкое ухудшение сорбции сульфидизатора на поверхности минералов, несмотря на возрастание при этом значений S (см. рис. 7.10). Чем богаче поверхность минерала катионами свинца, тем при большем значении рН наблюдается максимальная сорбция сульфидизатора.



Например, для церуссита она отмечается при рН 9,5—10, для вульфенита — при рН 8,5—9, для англезита — при рН 8—8,5, для пироморфита — в нейтральной и для миметезита — в слабощелочной средах, т.е. оптимальные значения рН сульфидизации уменьшаются в соответствии с порядком обеднения минеральных поверхностей катионами свинца.

Уменьшение сорбции Γ сульфидизатора при повышении щелочности раствора сопровождается довольно резким возрастанием отрицательных значений ξ -потенциала окисленных свинцовых минералов (Глембоцкий и Анфимова, 1966), измеренных в отсутствие сульфидизатора и косвенно характеризующих значительное увеличение в этих условиях степени выщелачивания катионов с поверхности. Последнее также указывает на то, что для таких минералов, как вульфенит, англезит, пироморфит и миметезит, выщелачивание катионов свинца с поверхности при повышении рН раствора является основной причиной, вызывающей сдвиг максимальных значений сорбции сульфидизатора в сторону нейтральных значений рН, несмотря на увеличение значений θ при возрастании щелочности среды.

Поскольку плотность сорбции сульфидизатора — определяющий фактор при флотации окисленных свинцовых минералов, очевидно, что сульфидизацию необходимо осуществлять при значениях рН, являющихся оптимальными хотя бы для основной массы окисленных минералов свинца в перерабатываемых рудах. При этом следует учитывать, что различные кислоты и щелочи могут оказывать различное влияние на скорость сульфидизации. Например, в отличие от серной соляная кислота вследствие специфичности действия ионов Cl^- приводит к резкому уменьшению скорости сульфидизации церуссита. При возрастании $[\text{Cl}^-]$ до 200 мг/л скорость сульфидизации минерала уменьшается в 6 раз. В свою очередь замена едкого натра содой ухудшает (из-за специфичности действия карбонатных ионов) сульфидизацию и флотацию пироморфита, а применение

Рис. 7.10. Влияние рН на плотность сорбции Γ сульфидизатора, отношение S исходной и минимально необходимой концентраций сульфидных ионов, равновесную суммарную концентрацию C (моль/л) свинца в растворе в виде Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и HPbO_2^- и электрокинетический потенциал ξ поверхности окисленных свинцовых минералов:

a — церуссит; *b* — вульфенит; *v* — англезит; *z* — пироморфит; *d* — миметезит

известии — сульфидизацию и флотацию всех окисленных минералов свинца и окисленного галенита (Абрамов, 1986).

Наличие в растворе солей кальция, как и солей магния, вызывает при сульфидизации, например, церуссита одновременное образование на его поверхности сульфида свинца и карбоната кальция или магния по реакции



что не только затрудняет дальнейшую сульфидизацию, но и резко ухудшает качество сульфидной пленки. Положительное влияние добавок сульфата аммония в таких случаях заключается в растворении и предотвращении образования соединений кальция и магния на поверхности сульфидизируемых окисленных минералов и создании благоприятных условий взаимодействия их с сульфидизатором и собирателем. Наблюдаемое при этом уменьшение рН способствует коагуляции образующихся при сульфидизации частиц сульфида свинца, уменьшению их перехода в объем раствора в виде коллоидов и росту сульфидной пленки на минералах.

Скорость роста сульфидной пленки на поверхности окисленных минералов зависит не только от концентрации сернистого натрия и рН среды, но и от температуры, хотя кажущаяся энергия активации для реакции сульфидизации и сорбции собирателя, как и вообще при гетерогенных поверхностных реакциях, невелика и не превышает ($5,4 \cdot 10^4$) Дж. Повышение температуры увеличивает скорость сульфидизации всех соединений свинца (Митрофанов, 1967).

Предварительная сульфидизация окисленных свинцовых минералов повышает скорость сорбции сульфгидрильных собирателей (ксантогената и дитиофосфата) на их поверхности. Причем максимальная сорбция собирателя на фосфате свинца наблюдается при рН 8, а для остальных окисленных свинцовых минералов она возрастает с понижением рН в интервале 12—6,7 и повышением температуры, за исключением арсената свинца, скорость сорбции ксантогената на котором почти не меняется при температуре от 7 до 41 °С (Митрофанов, 1967).

Порядок флотуемости минералов соответствует порядку скорости сульфидизации их поверхности и сорбции на ней собирателя и может быть выражен следующим рядом: церуссит > англезит > вульфенит > мышьяково-кислый свинец > хромат свинца > фосфат свинца (Митрофанов, 1967).

Хуже всех флотируются фосфаты, хроматы, арсенаты и ванадаты свинца, скорость сульфидизации которых в 10—30 раз меньше, чем церуссита. Другая причина их плохой флотуемости — большая чувствительность к избыточной концентрации сульфидизатора в жидкой фазе пульпы. Например, повышение концентрации сернистого натрия более 100 мг/л вызывает резкое уменьшение скорости сульфидизации пироморфита, еще более чувствительны к избытку сульфидизатора ванадинит и деклуазит.

Плюмбоярозит, бедантит и коркит, атомы свинца в кристаллической решетке которых закрыты анионами и практически не доступны для взаимодействия с реагентами, как и лимонит, не поддаются сульфидизации, не адсорбируют сульфидирующие агенты и в их присутствии не флотируются (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

Поскольку оптимальные условия флотации сульфидизированных свинцовых минералов соответствуют условию межфазного перехода сульфида свинца в окисленные соединения, минимально необходимая концентрация ксантогенатных ионов может быть рассчитана двумя способами с получением одних и тех же результатов.

Первый способ основан на рассмотрении условий равновесия между сульфидом и ксантогенатом свинца, описываемого уравнением (7.1). Подставляя в него значения произведений растворимости ксантогената свинца K_1 и оптимальные значения $[S^{2-}]$ (см. рис. 7.9), можно подсчитать необходимую $[Kx]$ для любых значений рН (Абрамов, 1967; Абрамов и др., 1969).

Второй способ расчета необходимой $[Kx]$ основан на рассмотрении условий равновесия между ксантогенатом свинца и соответствующими окисленными соединениями свинца на поверхности минералов (Абрамов, 1967; Абрамов и др., 1969).

Очевидно, что в качестве гарантийной меры при флотации сульфидизированных свинцовых минералов на практике допустимо некоторое превышение необходимой $[Kx]$. Однако следует иметь в виду, что излишнее увеличение ее по сравнению с необходимой при оптимальной $[S^{2-}]$ в пульпе не приводит к улучшению технологических показателей и является бесполезной тратой дорогостоящего реагента. Например, при увеличении концентрации бутилового ксантогената калия с 20 до 80 мг/л флотуемость минералов (в одних и тех же условиях по кон-

центрации сульфидных ионов в пульпе, выраженной через потенциал сульфид-серебряного электрода) остается практически постоянной (рис. 7.11).

Возможность селективной флотации окисленных свинцовых и медных минералов при обогащении свинцово-медных руд определяется различием в плотности, структуре и прочности закрепления на их поверхности сульфидных соединений, которые зависят в основном от соответствия параметров кристаллических решеток минерала образующемуся сульфиду металла. Близкие их значения в системе церуссит — сульфид свинца обеспечивают высокую плотность и прочность закрепления сульфидной пленки на церуссите и успешную ее флотацию слабым этиловым ксантогенатом со спиртовым пенообразователем МИБК (рис. 7.12). Значительные различия в параметрах кристаллических решеток малахита и сульфида меди, наоборот, вызывают образование на поверхности минерала рыхлого, плохо связанного с ним осадка сульфидных соединений (см. рис. 3.9), 40—80 % которого, по данным Г.А. Осолодкова (1956), отслаиваются и переходят в объем жидкой фазы в виде тонкодисперсных частиц полукolloидного характера.

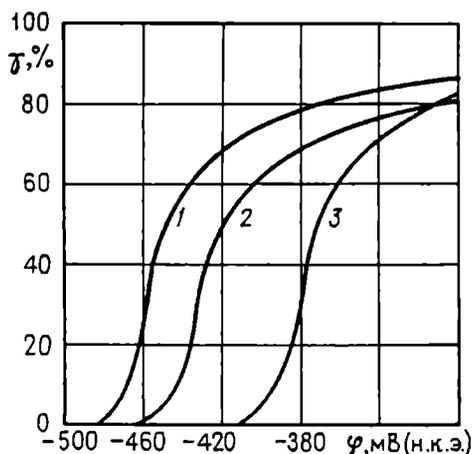


Рис. 7.11. Флотируемость свинцовых минералов при различных значениях потенциала φ сульфид-серебряного электрода (по отношению к насыщенному каломельному электроду) ($[Kx^-] = 20; 40; 80 \text{ мг/л}$): 1 — пироморфит, рН 10,2—9,8; 2 — галенит, рН 11,7—11,6; 3 — церуссит, рН 10,4—10,1

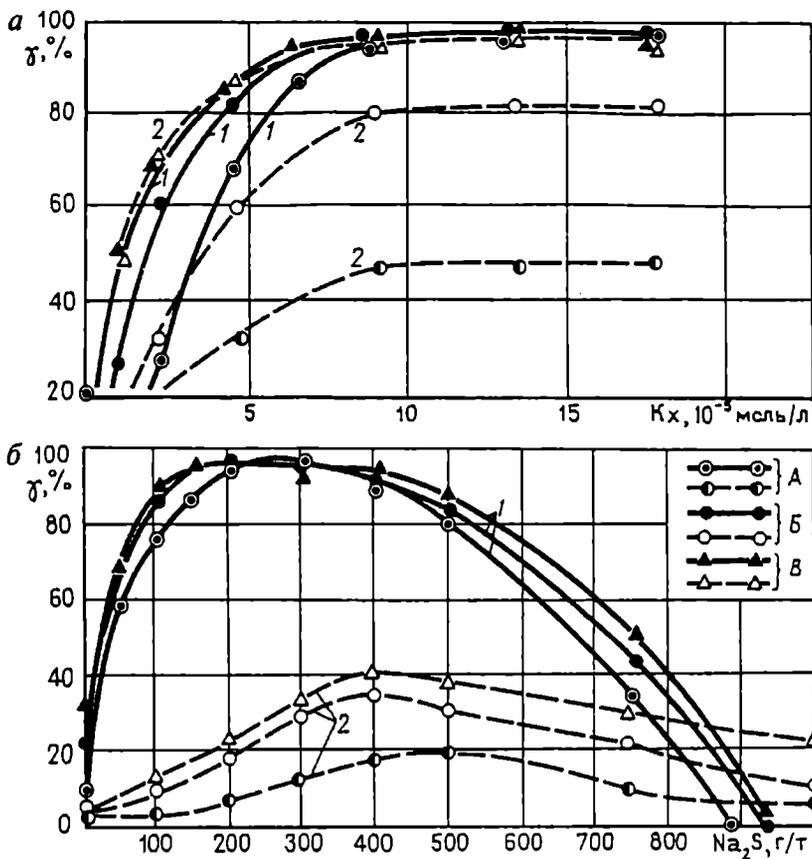


Рис. 7.12. Влияние расхода ксантогенов (а) на флотиремость γ сульфидизированных церуссита (300 г/т Na_2S , 60 г/т МИБК) и малахита (500 г/т Na_2S , 200 г/т терпинеола) и расхода сернистого натрия (б) на флотиремость γ тех же минералов ($8,92 \cdot 10^{-5}$ моль/л ксантогената, 60 г/т МИБК): А — этиловый ксантогенат; Б — бутиловый ксантогенат; В — изоамиловый ксантогенат; 1 — церуссит; 2 — малахит

Более или менее полная флотация малахита в этом случае достигается только при использовании гораздо более сильного, чем этиловый ксантогенат, изоамилового ксантогената и пенообразователей, содержащих углеводороды (см. рис. 7.12, а). Со спиртовым пенообразователем МИБК не удалось достигнуть высокого извлечения малахита ни с одним из испытанных ксантогенов (см. рис. 7.12, б). Изменение расхода сульфидизатора не изменяет полученных результатов.

Различный характер осадков сульфидов минералов, образующихся на поверхности церуссита и малахита, подтверждает различная кинетика их сульфидизации (рис. 7.13). Если взаимодействие церуссита с сернистым натрием, приводящее к образованию плотного слоя сульфидных соединений, быстро прекращается, несмотря на еще значительное содержание в растворе сульфидизатора (см. рис. 7.13, кривая 2), то взаимодействие малахита с сернистым натрием, приводящее к образованию рыхлого, легко отслаивающегося сульфидного осадка, протекает до полного исчезновения сульфидизатора из раствора (см. рис. 7.13, кривая 1). Отслаивание сульфидно-ксантогенатной пленки с поверхности малахита обусловлено возникновением значительных сил электростатического отталкивания между одноименно (отрицательно) заряженными подкладкой минерала и поверхностной пленкой при отсутствии (из-за существенных различий в параметрах кристаллических решеток) прочной связи между ними. На церуссите в отличие от малахита сульфидные пленки закрепляются прочно и возникающего электростатического отталкивания недостаточно для отрыва их от поверхности данного минерала.

Усилить различие флотационных свойств церуссита и малахита можно с помощью жидкого стекла. Не оказывая заметного влияния на флотиримость церуссита, жидкое стекло существенно ухудшает флотацию малахита (рис. 7.14), усиливая отслаивание сульфидных соединений с его поверхности и гидрофилизуя ее (Шоршер, 1976).

Все это создает реальные предпосылки для селективной флотации окисленных свинцово-медных руд, основные минералы свинца и меди в которых представлены церусситом и малахитом. Возможность извлечения малахита из хвостов селективной флотации церуссита при этом обеспечивается применением высших (например, изоамилового) ксантогенатов, поскольку прочность закрепления продуктов взаимодействия собирателя на поверхности возрастает с увеличением длины его аполярного радикала.

Прочность закрепления гидрофобных соединений на поверхности малахита и его флотиримость могут быть значительно повышены при любой длине аполярного радикала собирателя с помощью углеводов или пенообразователей (соснового масла, флотомасла, технического терпинеола и др.), содержащих углеводороды (рис. 7.15). Интенсивно сорбируясь

(80—95 % исходного) на поверхности малахита в присутствии собирателя, углеводороды блокируют трещины и дефекты в сульфидно-ксантогенатной пленке, предотвращая проникновение в них воды и возникновение сил электростатического отталкивания за счет расклинивающего действия одноименных зарядов минеральной подкладки и поверхностных покрытий (Шоршер, 1976). Эффективность действия углеводородов на флотированность малахита и их сорбция на его поверхности возрастают с увеличением длины апольярной цепи собирателя. Важной стороной положительного влияния углеводородов на флотированность малахита при этом является также повышение

Рис. 7.13. Влияние времени t перемешивания на поглощение Na_2S малахитом (1) и церусситом (2) крупностью $-0,074 + 0,05$ мм при $T : Ж = 1 : 50$ и исходной концентрации Na_2S 300 мг/л [по данным Г.А. Осолодкова (1956)]

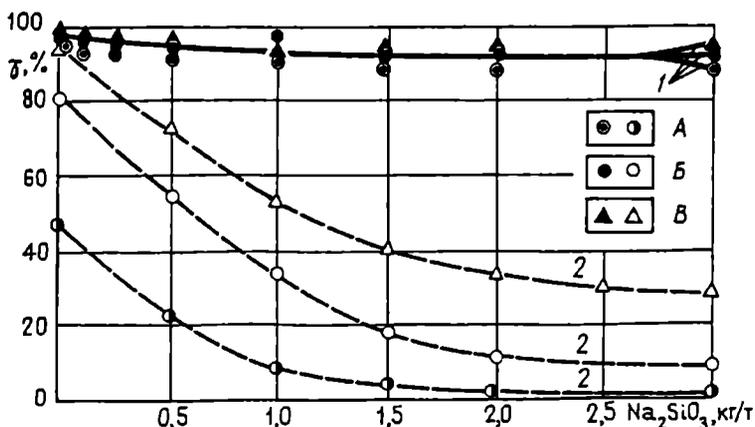
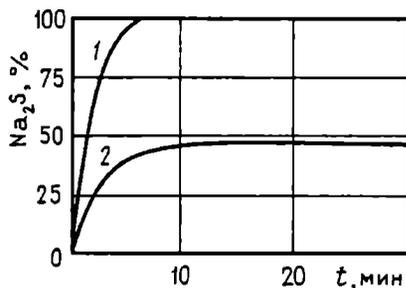


Рис. 7.14. Влияние расхода жидкого стекла на флотированность γ минералов этиловым (А), бутиловым (Б) и изоамиловым (В) ксантогенатами ($8,92 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 1 — церуссит (60 г/т МИБК, 300 г/т Na_2S); 2 — малахит (200 г/т терпинеола, 500 г/т Na_2S)

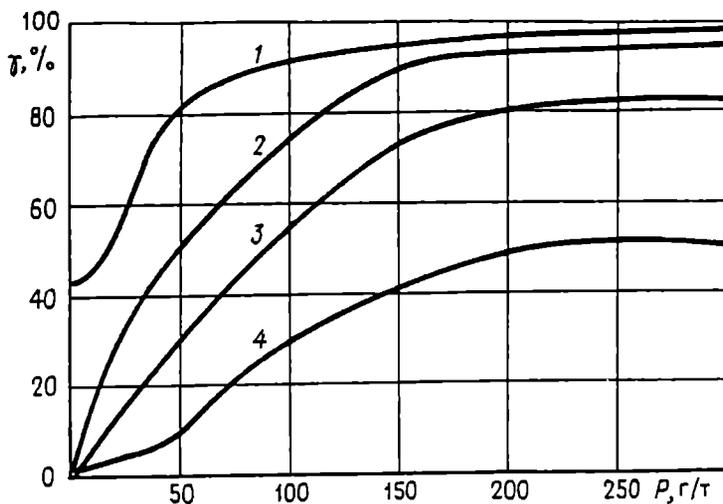


Рис. 7.15. Влияние расхода вспенивателей на флотуемость γ малахита изоамиловым (1, 2), бутиловым (3), этиловым (4) ксантогенатами ($8,92 \times 10^{-5}$ моль/л) при расходе Na_2S 500 г/т:
1 — МИБК (60 г/т) и углеводороды; 2—4 — терпинеол

эффективности разрыва гидратной прослойки между пузырьком и частицей при их столкновении и многократное упрочнение контакта при закреплении частицы на пузырьке (Абрамов, 1993).

Хорошими собирателями окисленных свинцовых минералов являются оксигидрильные собиратели, обеспечивающие эффективную их флотацию в широком диапазоне значений рН без предварительной сульфидизации или после нее. Предварительная сульфидизация увеличивает плотность сорбции, например, олеиновой кислоты на всех минералах свинца, как и увеличение расхода собирателя. По количеству адсорбированной олеиновой кислоты минералы располагаются в убывающий ряд: пироморфит — гинсдалит — церуссит — англезит. При этом адсорбированного собирателя достаточно для образования на поверхности покрытия в несколько условных монослоев (Абрамов, 1986).

Максимальная общая сорбция олеата Γ_0 на галените наблюдается (Абрамов, 1968 b) при рН 7,5—9,5 и при исходной концентрации олеата натрия в растворе 5 мг/л достигает плотности в 2,8 условного монослоя. Полная флотуемость гале-

нита обеспечивается уже при плотности общей сорбции олеата 0,35—0,4 условного монослоя (рис. 7.16, кривые Γ_0 и γ_0 при рН 5,5 и 11,6).

Химическая сорбция собирателя Γ вызывает сдвиг электродного потенциала галенита φ в отрицательную сторону и всегда сопровождается физической сорбцией молекул олеиновой кислоты. Доля сорбции Γ олеата в виде химически закрепившегося даже в наиболее благоприятных условиях при рН 8—9 не превышает 45—47 % общей сорбции олеата Γ_0 и резко падает за указанными пределами рН (см. рис. 7.16).

Как и на минералах меди и железа (см. рис. 3.11), один только химически закрепившийся олеат (после удаления физически сорбированных молекул олеиновой кислоты) имеет

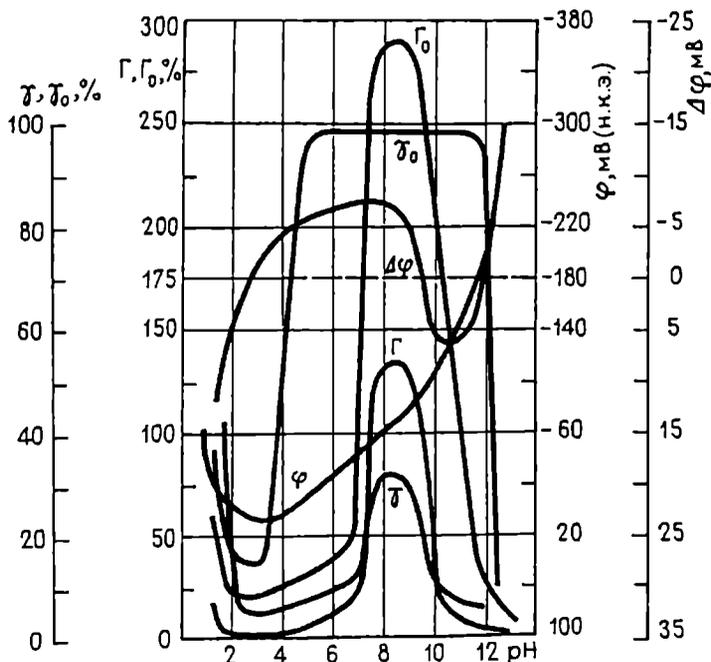


Рис. 7.16. Влияние рН на электродный потенциал галенита φ в отсутствие собирателя, изменение его $\Delta\varphi$ при постоянной исходной концентрации олеата натрия, сорбцию Γ_0 , Γ (% условного монослоя) олеата и флотиремость γ_0 , γ галенита до и после удаления с его поверхности физически сорбированного собирателя (исходная концентрация олеата натрия 5 мг/л)

весьма плохую гидрофобизирующую способность. Даже при плотности сорбции его, равной 1,35 условного монослоя (рН 8,5), флотуемость галенита составляет всего 32 %. Той же флотуемости галенита можно достигнуть при плотности сорбции олеата 0,25—0,2 условного монослоя, когда олеат в сорбционном слое представлен не только химически закрепившимся собирателем, но и физически сорбированными молекулами олеиновой кислоты (см. рис. 7.16, кривые γ_0 и Γ_0 при рН 3,7 и 12,2).

При регулировании значений рН раствора сернистым натрием депрессия галенита при исходных концентрациях олеата натрия 5, 10, 20 и 50 мг/л наступает уже в слабощелочной среде (рН 7,5—8,5) и полностью заканчивается при рН 9—10 (рис. 7.17, а).

Результаты определения общей сорбции (рис. 7.17, б), сорбции в виде химически и физически сорбированных молекул олеиновой кислоты при тех же исходных концентрациях олеата

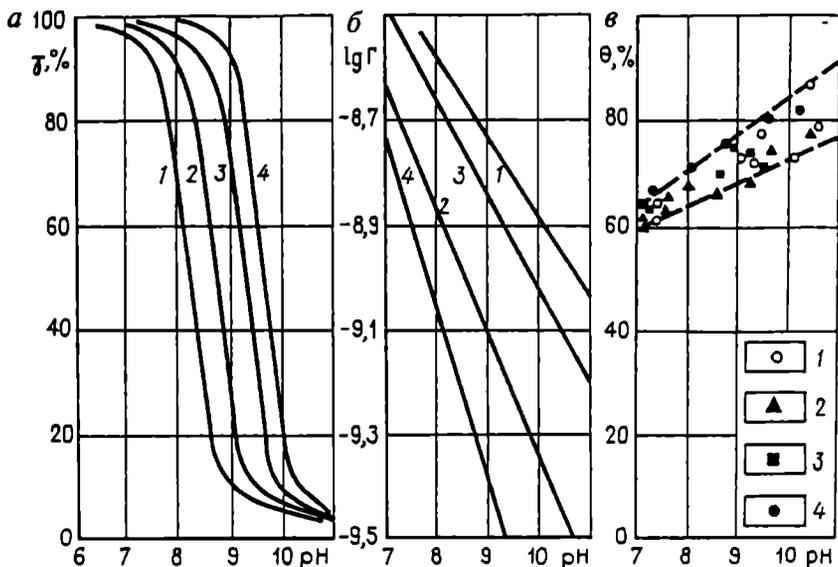


Рис. 7.17. Влияние рН, создаваемого Na_2S , на флотуемость γ галенита (а), общую плотность сорбции Γ (моль/см²) олеата (б) на его поверхности и долю θ (% общей сорбции) молекул олеиновой кислоты в сорбционном слое (в) при различных концентрациях олеата натрия, мг/л: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 50

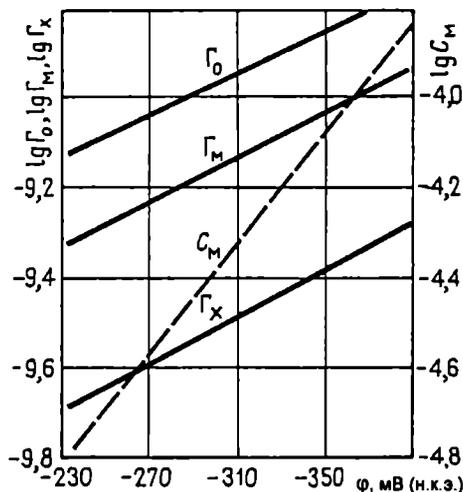


Рис. 7.18. Влияние электродного потенциала ϕ галенита и исходной концентрации C_M (моль/л) молекул олеиновой кислоты в растворе на общую сорбцию (моль/см²) олеата Γ_0 и сорбцию (моль/см²) в виде молекул олеиновой кислоты Γ_M и олеата свинца Γ_X при полудепрессии галенита ($\gamma = 50\%$) в среде Na_2S

натрия в растворах, что и при флотации, свидетельствуют о логарифмической зависимости всех видов сорбции олеата от рН. Во всех случаях сорбированный олеат на 60—90 % представлен физически сорбированными молекулами олеиновой кислоты (рис. 7.17, в). Поддержание одной и той же флотуемости галенита (50 %) при возрастании его отрицательного потенциала в присутствии сернистого натрия возможно только при одновременном увеличении исходной концентрации молекулярной формы собирателя в растворе, а также плотности как общей сорбции олеата, так и отдельных ее видов (рис. 7.18).

Присутствие бутилового ксантогената в пульпе практически не влияет на закрепление олеиновой кислоты на минеральной поверхности, а в процессе флотации сказывается положительно, повышая флотационную активность окисленных свинцовых минералов (Абрамов, 1986).

7.3. СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ

При флотации сульфидных свинцовых и свинцово-медных руд используются схемы как селективной, так и коллективно-селективной флотации. Последняя схема, как правило, является более предпочтительной с технико-экономической точки зрения.

Сложный вещественный состав сульфидных, окисленных и смешанных свинцовых и свинцово-медных руд, разнообразие их сортов, отличающихся содержанием ценных компонентов, соотношением сульфидов и оксидов, вкрапленностью минералов, плотностью пустой породы, содержанием первичных и вторичных шламов, растворимых солей, обуславливают применение сложных технологических схем обогащения. Однако реализация таких схем не всегда экономически целесообразна из-за обычно небольшой производительности обогатительных фабрик вследствие относительно небольших запасов окисленных и смешанных руд в верхних зонах большинства свинцовых и свинцово-медных месторождений.

Основным технологическим процессом, позволяющим наиболее полно нейтрализовать неблагоприятные особенности вещественного состава перерабатываемых руд и получить приемлемые технологические показатели обогащения, является флотация. Технологическая и экономическая эффективность ее применения при обогащении крупновкрапленных руд и руд, в которых минералы свинца (особенно труднофлотируемые) тесно связаны с гидроксидами железа, может быть значительно повышена применением гравитационных методов обогащения (разделения в тяжелых средах, отсадки, концентрации на столах или винтовых сепараторах) для получения товарных концентратов, выделения части породы в отвал или предконцентрации руды перед ее измельчением и флотацией.

Наличие в некоторых окисленных и смешанных свинцовых рудах нерчинских месторождений наряду с тонкой вкрапленностью крупнозернистых включений сульфидов и агрегатов окисленных минералов свинца обеспечивает успешное применение комбинированной гравитационно-флотационной схемы обогащения (рис. 7.19) с выделением в начале процесса крупнозернистого материала отсадкой и концентрацией на столах. Общее извлечение свинца по такой схеме на 1,5—4 % больше, чем по флотационной схеме, за счет дополнительного извлечения в гравитационный концентрат труднофлотируемых миметезита, пироморфита и сильно ожеженного церусита (Абрамов, 1986).

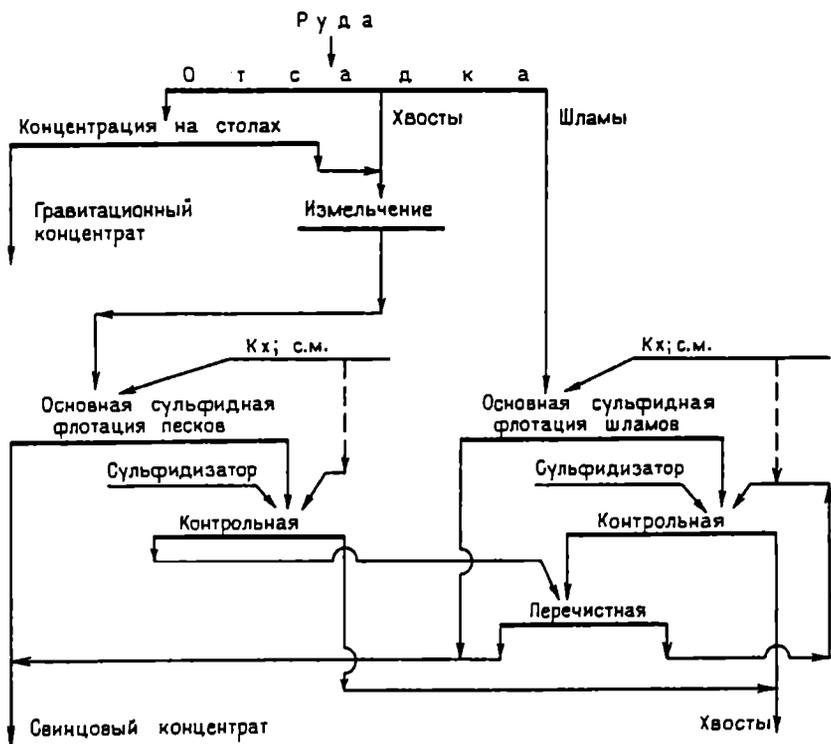


Рис. 7.19. Комбинированная гравитационно-флотационная схема обогащения

Применение процесса разделения в тяжелых суспензиях (в конусном сепараторе «Вемко») материала крупнее 7 мм при переработке смеси руд из карьера и отвала (в соотношении 1 : 1) на фабрике «Меслула» (рис. 7.20) позволило удалить до 65 % карбонатной породы в отвал и повысить за счет этого содержание свинца в питании флотации в 2—2,5 раза (при извлечении 83,46 % свинца), сократить расходы на обогащение, обеспечить стабильную работу флотационного отделения и значительно улучшить технологические показатели обогащения (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

С целью повышения эффективности предконцентрации сульфидно-окисленных свинцовых руд открытой и подземной добычи со средним содержанием свинца 1,2 % и степенью окисления 35—70 % на фабрике «Мехерник» (рис. 7.21) используют в цикле предварительного обогащения молотковые дробилки для

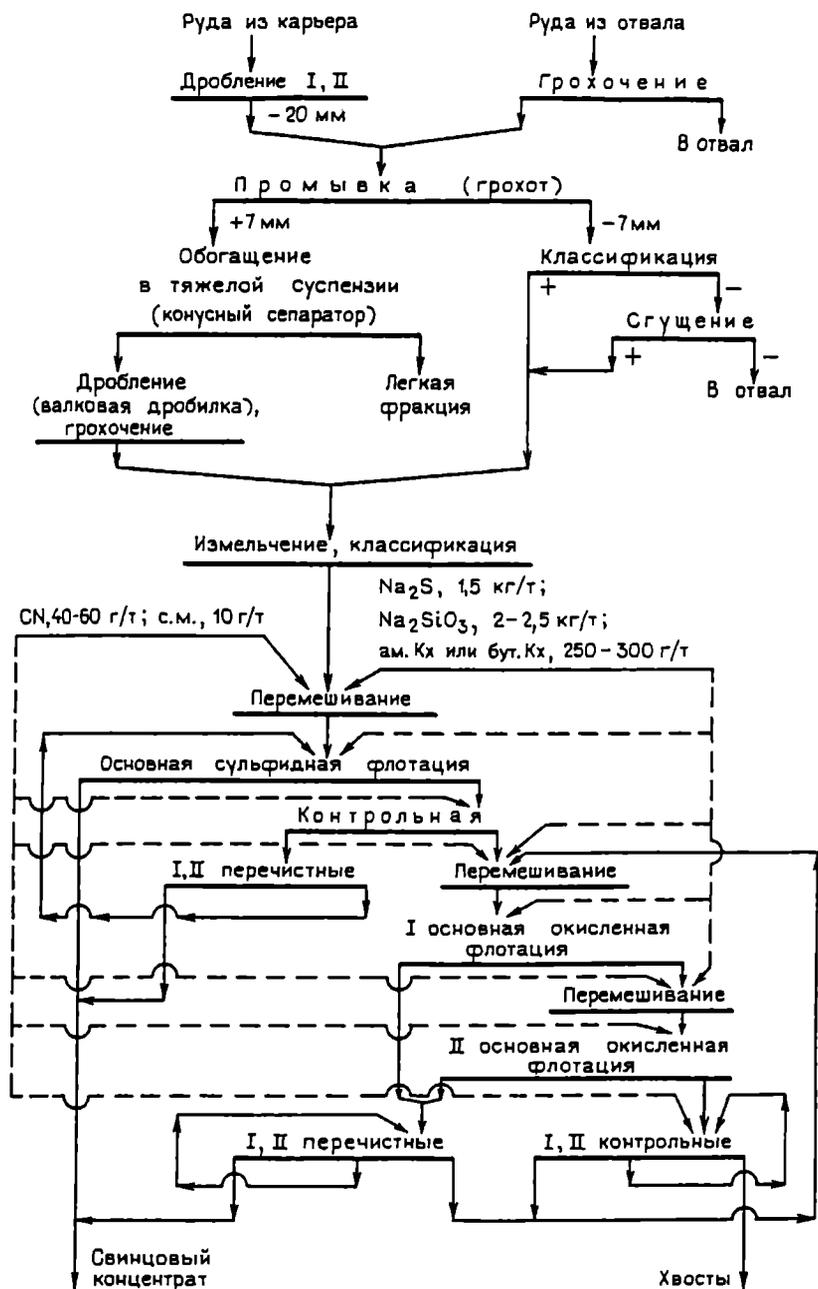


Рис. 7.20. Технологическая схема обогащения на фабрике «Меслула». Здесь и далее: CN — цианид, ам. Кх — амиловый ксантогенат

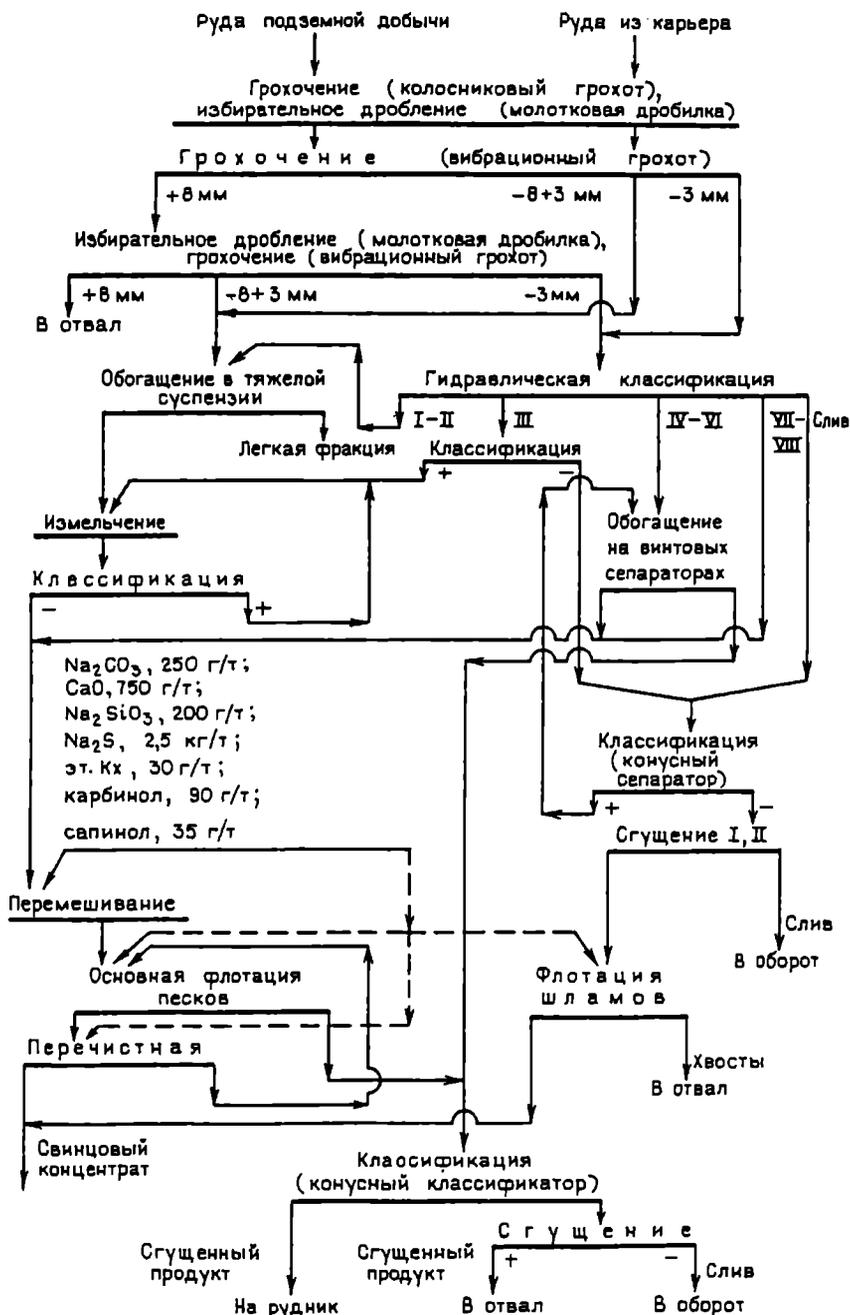


Рис. 7.21. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Мехерник»

избирательного дробления и вибрационные грохоты для выделения крупнокусковой пустой породы.

Для гравитационного обогащения используются тяжело-средние гидроциклоны и винтовые сепараторы. В результате предварительного обогащения удаляется около 48 % материала в виде отвального продукта с содержанием свинца в нем в 1,6 раза (0,21 %) меньше, чем в хвостах флотации (0,34 %), и на последующее обогащение поступает материал в 1,7 раза богаче исходной руды, что позволяет не только повысить извлечение свинца (на 2,7 %), но и сократить расходы на измельчение, флотационные реагенты, эксплуатационные расходы и снизить общую стоимость обогащения 1 т руды на 36 %.

Перерабатываемые окисленные и смешанные свинцовые и свинцово-медные руды содержат обычно большие количества растворимых солей, глин, охристо-глинистой массы гидроксидов железа и марганца, создающие большие трудности при флотации и вызывающие за счет поглощения и разложения реагентов резкое увеличение их расхода, в том числе сернистого натрия — до 10—16 кг/т. Применение жидкого стекла и других реагентов для пептизации и нейтрализации вредного действия шламов и растворимых солей в большинстве случаев оказывается неэффективным. Поэтому, как правило, руды перед их обогащением подвергают после крупного дробления промывке и обесшламливанию.

В зависимости от содержания охристо-глинистой массы в рудах и их промывистости для промывки используют вибрационные грохоты, например на фабрике «Меслула» (см. рис. 7.20), или логошеры, например на фабриках «Тинай», «Буггеру», «Аренас» (рис. 7.22). Удаление первичных шламов и вместе с ними растворимых солей из слива промывочных аппаратов осуществляют, используя последовательную цепь механических, конусных или гидравлических классификаторов со сгустителями и мультициклонами (см. рис. 7.20—7.22). Крупность частиц в первичных шламах, удаляемых со сливом в отвал, не превышает 0,01 мм. Содержание свинца в них может быть, как, например, на фабрике «Аренас», даже больше, чем в исходном питании флотации. Однако извлечь свинец из таких шламов методами обогащения оказалось невозможным.

Слив промывочных аппаратов перерабатывается обычно в отдельном цикле (см. рис. 7.19, 7.21), поскольку вещественный состав шламовой части руды значительно отличается от состава

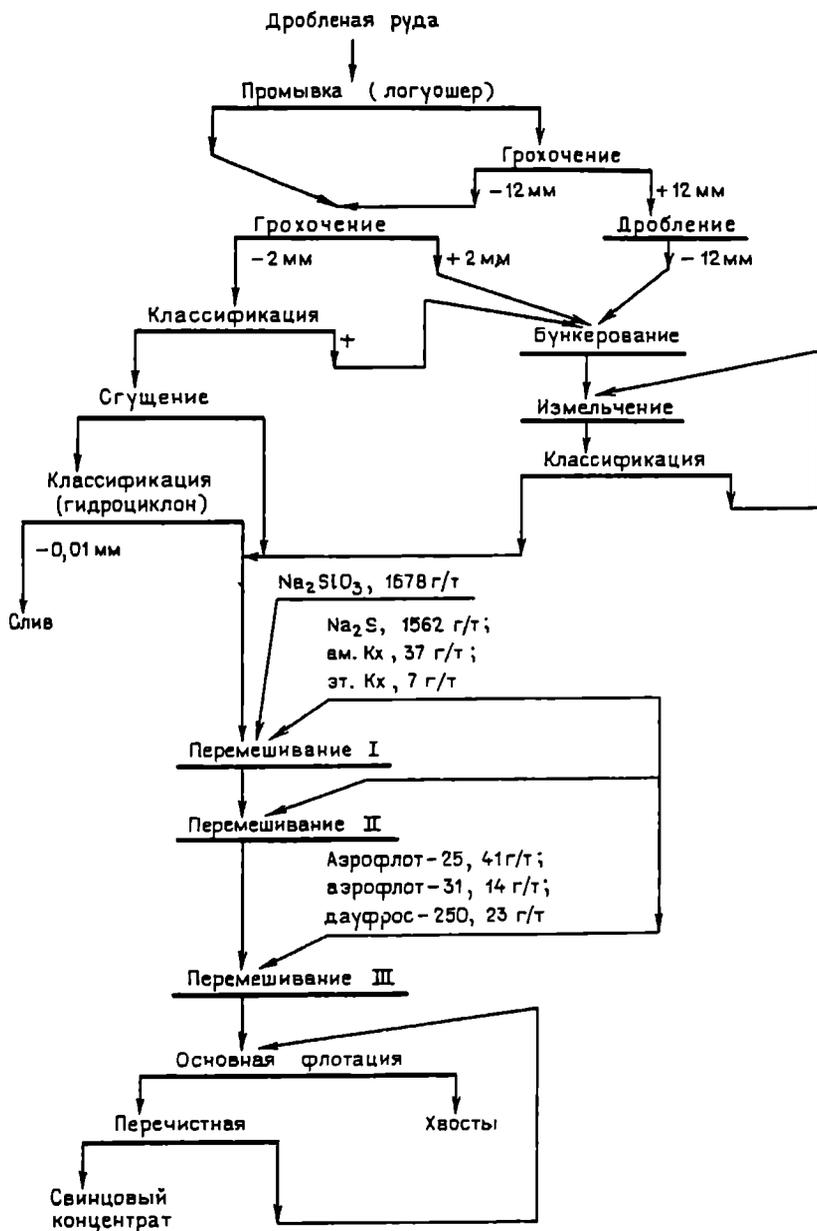


Рис. 7.22. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Аренас»

промытой (песковой) части руды. Причем у схемы с раздельной переработкой песковой и шламовой частей, принятой, например, на фабрике «Мехерник» (см. рис. 7.21), не были отмечены особые преимущества при проведении лабораторных исследований, однако в производственных условиях она оказалась эффективнее других схем благодаря большей устойчивости флотации песковой части руды.

Промывка руд с последующим удалением растворимых солей и первичных шламов позволяет значительно сократить расход реагентов (на фабриках «Аренас», «Тинай», «Мехерник», «Буггеру» и др.), устранить затруднения с фильтрованием концентратов (на фабрике «Тинай» и др.), улучшить технологические показатели обогащения (на фабриках «Меслула», «Аренас», «Тинай», «Мехерник», «Буггеру» и др.). Так, например, на фабрике «Меслула» извлечение свинца в концентрат после введения операции предварительного удаления первичных шламов возросло с 68,8 до 92 %, а содержание в нем свинца — с 53,6 до 65,3 %.

Многие сульфидно-окисленные руды характеризуются неравномерной вкрапленностью минералов; при этом обычно сульфиды свинца вкраплены сравнительно крупно, а окисленные — очень тонко. К таким рудам целесообразно применить стадийное обогащение — две или больше стадии измельчения с межцикловой флотацией. Стадийное измельчение с межцикловой флотацией используется, например, на Миргалимсайской обогатительной фабрике (рис. 7.23). Во избежание переизмельчения свинцовых минералов рекомендуется также на I стадии измельчения использовать стержневые мельницы (Абрамов, 1986).

Хрупкость, мягкость окисленных свинцовых минералов и разрушенность части породы в окисленных и смешанных рудах являются причиной образования при их дроблении и измельчении довольно большого количества вторичных шламов и потерь минералов свинца в тонких классах хвостов флотации.

Нейтрализация вредного действия вторичных шламов при сравнительно небольшом их содержании в пульпе достигается или с помощью реагентов (например, жидкого стекла), или обесшламливанием промпродуктов (например, хвостов перечистной флотации), или обесшламливанием хвостов I стадии флотации с удалением тонких шламов в отвал и перефлотацией песков. Например, обесшламливание хвостов основной

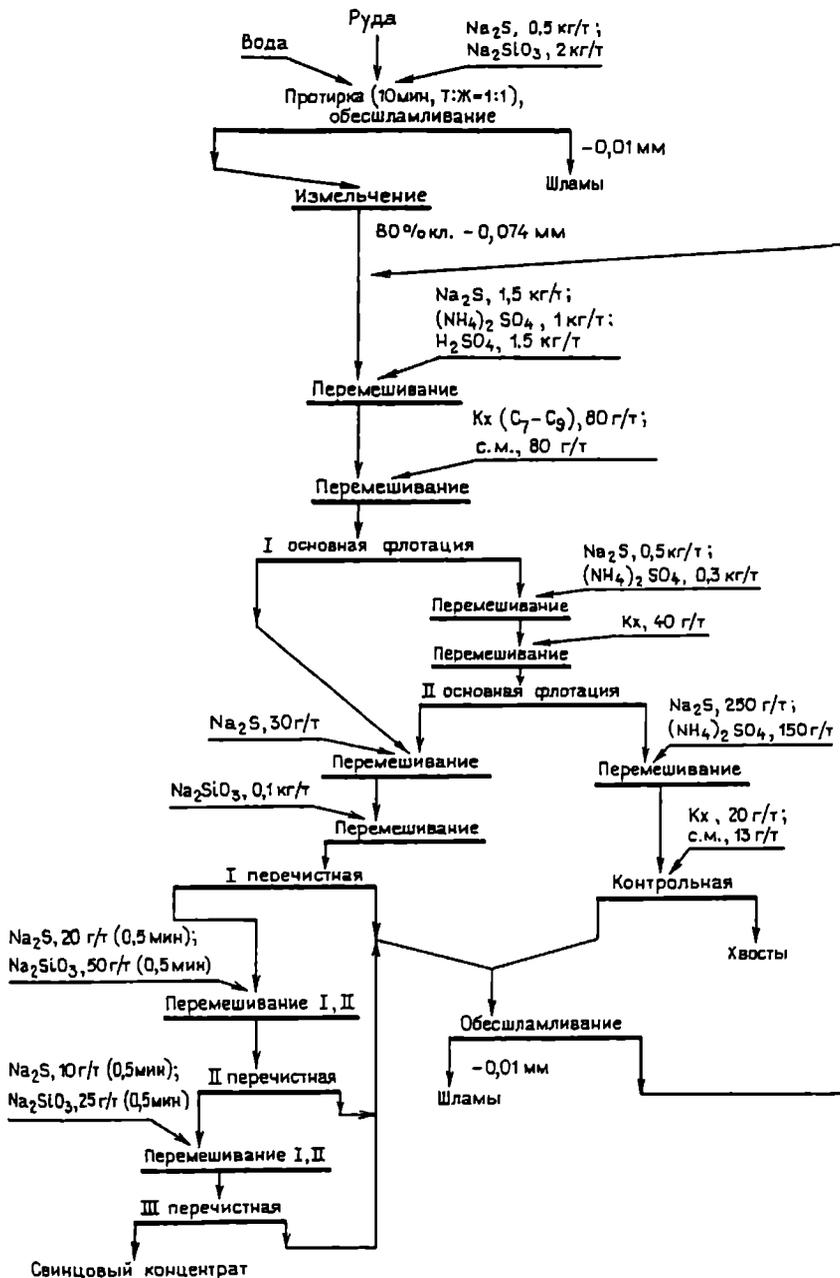


Рис. 7.23. Технологическая схема обогащения окисленных свинцовых руд на Миргалимсайской фабрике

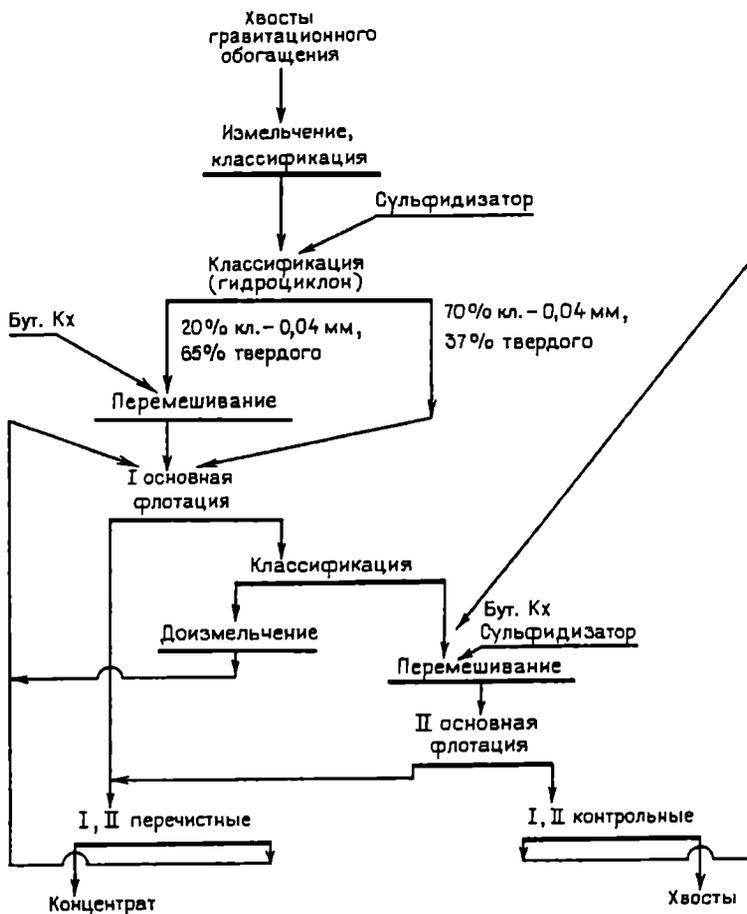


Рис. 7.24. Схема свинцовой флотации с отдельной обработкой песков и шламов собирателем перед флотацией

флотации окисленной свинцовой руды Жайремского месторождения позволяет получить высокое извлечение свинца в концентрат.

В ряде случаев хороший эффект может быть достигнут применением схемы с отдельной обработкой песков и шламов собирателем перед флотацией (рис. 7.24). Применение такой схемы для флотации хвостов гравитационного обогащения позволило по сравнению с обычной схемой повысить содержание свинца в концентрате (на 6,6 %), извлечение его в концентрат

(на 2,9 %) при сокращении расходов ксантогената (на 10 %) и сернистого натрия (на 6 %).

При значительной естественной шламаемости руды целесообразно флотацию шламов проводить в отдельном цикле с применением специальных режимов. Исследованиями установлено, например, что причина плохой флотуемости тонких зерен свинцовых минералов на фабрике «Меслула» — гидрофильная пленка глинистого происхождения, покрывающая их поверхность. Специальная обработка пульпы силикатом натрия способствует освобождению рудных частиц от шламового покрытия, улучшает их сульфидизацию, взаимодействие с собирателем и флотацию. В свою очередь на фабрике «Мехерник» установлено, что наибольшее извлечение минералов свинца из шламов обеспечивается при их флотации в глубоких пневматических флотационных машинах.

Опыт раздельной флотации песков и шламов на фабрике «Мехерник» (см. рис. 7.21) показал, что в этом случае повышается эффективность извлечения свинца не только из шламовой, но и из песковой фракции. Причем оптимальная плотность пульпы при шламовой флотации соответствует соотношению $T : Ж = 1 : 5$, а при песковой флотации — $T : Ж = 1 : 2$.

Стадиальная схема тонкого измельчения и флотации руды с раздельной флотацией песков и шламов может быть дополнена доизмельчением пенных продуктов флотации песков при возникновении трудностей их перемешивания. Установлено, что частицы церуссита, англезита и вульфенита крупностью более 0,1 мм флотируются гораздо хуже частиц средней крупности из-за большей чувствительности к избытку сульфидизатора.

Флотационное обогащение смешанных свинцовых руд осуществляют по схемам с раздельной или совместной флотацией сульфидных и окисленных минералов свинца.

Схема с раздельной флотацией сульфидных и окисленных свинцовых минералов используется обычно при более или менее постоянном соотношении соизмеримых содержаний сульфидов и оксидов свинца в исходной руде. Такая схема применяется, например, на фабрике «Меслула» (см. рис. 7.20).

Использование схемы с раздельной флотацией сульфидных и окисленных минералов свинца при любом их соотношении в перерабатываемых рудах [например, на фабрике «Дарвин» (рис. 7.25)] обусловлено необходимостью извлечения минера-

лов серебра и сербросодержащего галенита перед сульфидизацией и флотацией окисленных минералов свинца из-за депрессирующего действия, оказываемого сернистым натрием на их флотацию.

Схему, предусматривающую совместную флотацию сульфидных и окисленных минералов свинца, применяют обычно, когда более 50 % всего свинца в руде представлено его окисленными формами (см. рис. 7.21—7.24). Технологический недостаток схемы совместной флотации сульфидных и окисленных минералов свинца после их сульфидизации — трудность регулирования расхода сернистого натрия в отсутствие систем автоматизации на фабрике. Избыточный расход сульфидизатора депрессирует в первую очередь сульфиды свинца, недостаточный — не обеспечивает необходимой сульфидизации окисленных свинцовых минералов и вследствие этого успешной их флотации. Очевидно, что совместная флотация окисленных и сульфидных минералов может быть с успехом осуществлена при

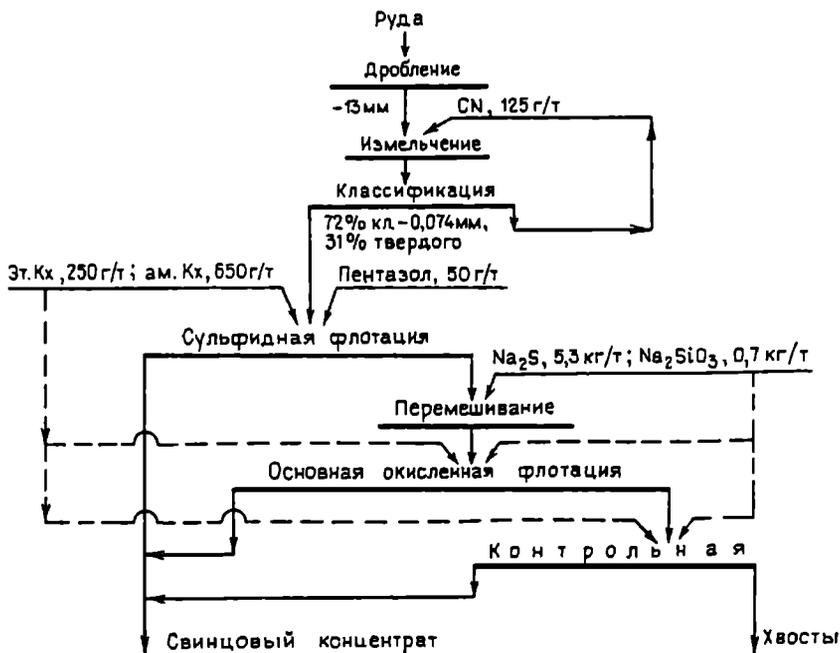


Рис. 7.25. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Дарвин»

обогащении любых типов смешанных свинцовых руд независимо от соотношения в них сульфидных и окисленных минералов свинца при оснащении технологического процесса надежными системами автоматического контроля и регулирования расхода реагентов.

При флотации окисленных и смешанных свинцовых и свинцово-медных руд обычно применяют простые схемы, так как сульфидизированные минералы нельзя подвергать большому числу перечистных операций вследствие легкой окисляемости пленки искусственного сульфида, мягкости и хрупкости самих окисленных минералов. Например, на фабрике «Аренас» неоднократные попытки увеличить число перечистных операций для улучшения качества свинцового концентрата приводили к резкому снижению извлечения свинца.

7.4. РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Коллективную флотацию сульфидов свинца, меди и железа проводят обычно в содовой среде при рН 8—9. Основными собирателями являются ксантогенаты. В большинстве случаев используется смесь ксантогенатов с различной длиной углеводородной цепи, например этилового с амиловым (на фабрике «Дарвин»). В качестве пенообразователя применяют реагенты типа соснового масла (на фабрике «Меслула» и др.). Небольшая подача сернистого натрия перед флотацией сульфидов позволяет снизить расход ксантогената и улучшить качество получаемого концентрата. Для депрессии минералов породы и нейтрализации вредного действия шламов используют жидкое стекло (например, на фабрике «Меслула»), для нейтрализации вредного влияния растворимых солей — сульфат аммония. Однако следует учитывать, что высокие расходы сульфата аммония приводят к депрессии сульфидов меди. При значительном содержании растворимых солей в пульпе и невозможности предварительной промывки руды можно проводить (при отсутствии окисленных минералов меди) основную флотацию в кислой среде с применением аэрофлота или диксантогената в качестве собирателя, а в слабокислой или нейтральной пульпе — с применением ксантогенатов (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

Галенит отличается хорошей флотуемостью в присутствии сульфгидрильных собирателей, однако оптимальное значение рН пульпы при флотации зависит от степени его окисления, которая в значительной мере определяется составом вмещающих пород. В содовой среде с увеличением рН извлечение галенита обычно повышается, а в известковой среде максимум извлечения свинца сдвигается ближе к нейтральной области значений рН. Активация флотации галенита может быть достигнута дополнительной загрузкой «Реагента Д» (Абрамов и др., 1988 с, 1989 б).

При любых степени окисления галенита и рН зависимость необходимой концентрации ксантогената от рН пульпы (см. рис. 7.5) остается справедливой. При коллективной свинцово-пиритной или свинцово-медно-пиритной флотации она должна быть принята в качестве задания функциональному блоку системы автоматического контроля и регулирования расхода собирателя, поскольку значения минимально необходимой концентрации ксантогената в пределах возможных при коллективной флотации значений рН 7,5—10 для галенита на 25—30 % больше, чем для пирита, и намного больше, чем для сульфидов меди (Абрамов, 1978, 1983). Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования расхода ксантогената по его концентрации в пульпе не отличается от изображенной на рис. 3.33.

Для депрессии сульфидов железа при селективной свинцовой или свинцово-медной флотации подают цианид в цикл измельчения (на фабрике «Дарвин» и др.) или в операции перемешивания и основной флотации (на фабрике «Меслула» и др.). Его расход может быть оптимизирован в таких случаях по принципиальной схеме системы автоматизации, изображенной на рис. 3.34, б.

При использовании режима Шеридана — Гриссвольда для депрессии активированных сульфидов железа задача оптимизации реагентного режима в цикле свинцово-медной флотации при разделении коллективных концентратов сводится к поддержанию в пульпе, во-первых, необходимой концентрации цианидных и цинксодержащих ионов, обеспечивающей эффективную депрессию сульфидов железа, но не приводящей к снижению флотуемости сульфидов меди, и, во-вторых, минимально необходимой концентрации ксантогенатных ионов, обеспечивающей наиболее полное извлечение сульфидов свинца и меди в концентрат.

Первое условие хорошо описывается количественным соотношением, полученным для халькопирита (Абрамов, 1978, 1983):

$$\begin{aligned} \lg X &= \lg [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] : [\text{Cu}(\text{CN})_2^-][\text{CN}^-] = \\ &= 25,21 - (29/12) \text{pH} + (12/13) \lg [\text{But Kx}^-]. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Максимальное извлечение меди наблюдается при равенстве имеющихся и необходимых по уравнению (7.5) значений $\lg X$ (рис. 7.26, а). Увеличение значений $\lg X$ вызывает заметную депрессию флотации сульфидов меди и потери ее в хвостах флотации.

Так как условия режима Шеридана-Гриссвольда не влияют на зависимость $[\text{Kx}^-] = f(\text{pH})$ при флотации сульфидов свинца (Абрамов, 1983), для оптимизации расхода реагентов может быть использована принципиальная схема системы автоматизации, изображенная на рис. 7.27, а.

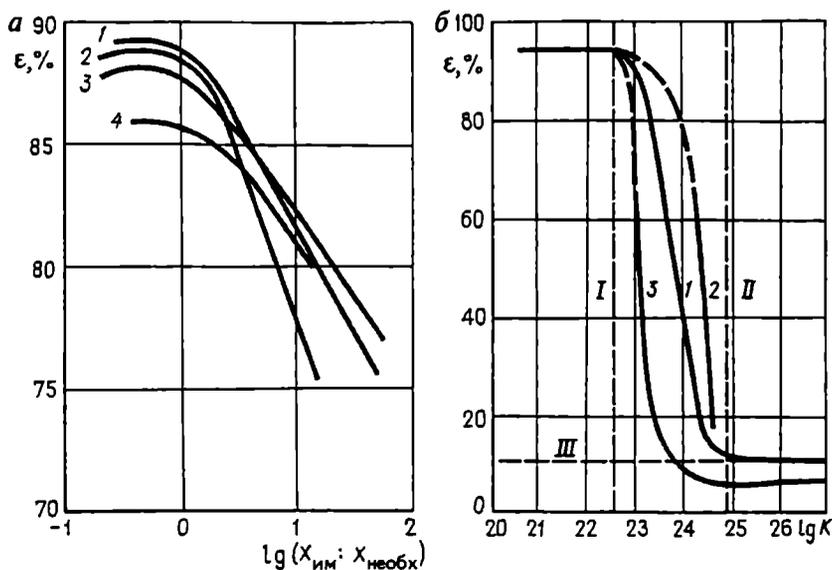


Рис. 7.26. Влияние соотношения имеющегося и необходимого для полной флотации халькопирита $X = [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] : [\text{Cu}(\text{CN})_2^-][\text{CN}^-]$ на извлечение ϵ меди в концентрат свинцово-медной флотации в различные периоды работы (1—4) фабрики (а) и значения $\lg K$ на извлечение халькозина (1) и меди (2, 3) из руд по результатам полупромышленных исследований (б): I — полная флотация; II — полная депрессия; III — без собирателя

В простейшем случае, если сульфиды меди в свинцово-медном концентрате представлены только халькопиритом, эффективный контроль и регулирование процесса цианидного разделения такого концентрата в промышленных условиях может обеспечить система автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.35, б. В качестве задания функциональному блоку 16 при этом используется расчетное уравнение (3.58) для халькопирита. Если же медь в концентрате представлена смесью первичных и вторичных сульфидов, в качестве задания используется уравнение (3.55) для халькозина, наиболее устойчивого к подавляющему действию цианида. Однако даже при небольшом содержании в свинцово-медном концентрате вторичных сульфидов меди использование такой системы автоматизации потребует больших расходов цианида. Более целесообразно в этом случае применять систему, изображенную на рис. 7.27, б. Данная система автоматизации имеет дополнительную автономную систему, позволяющую осуществлять предварительную десорбцию собирателя с поверхности сульфидов меди при небольшой $[CN^-]$ в пульпе. В качестве задания системе регулирования расхода цианида при этом используется уравнение (3.55) для халькозина.

Понижение $[Kx^-]$ в пульпе до минимально необходимой позволяет значительно уменьшить расход цианида в операциях селективной десорбции собирателя с поверхности сульфидов меди и разделения свинцово-медного концентрата. Расход цианида может быть уменьшен еще больше, если сигнал регулятора 12 использовать для регулирования не только расхода поглотителя избыточной $[Kx^-]$, но и расхода ионообменной смолы, обладающей положительной способностью по отношению к медно-цианистому комплексу.

Максимальное снижение расхода цианида может быть получено при использовании в цикле цианидного разделения свинцово-медного концентрата варианта системы автоматического контроля и регулирования, принципиальная схема которой изображена на рис. 7.27, в. Данная система имеет дополнительную автономную систему автоматического контроля и регулирования расхода сернистого натрия, подаваемого в агитчан 1. В качестве задания функциональному блоку 20, вырабатывающему зависимость $[S^{2-}]_{крит} = f [Kx^-]$, используется расчетное уравнение (7.2) для галенита. Присутствие ионов S^{2-} в пульпе затрудняет взаимодействие вторичных сульфидов и

сульфидизированных окисленных минералов меди цианидом и способствует разрушению ксантогената меди на поверхности.

Наиболее эффективным методом разделения свинцово-медных концентратов, содержащих борнит, халькозин и халькопирит, является цинк-цианистый метод, предложенный

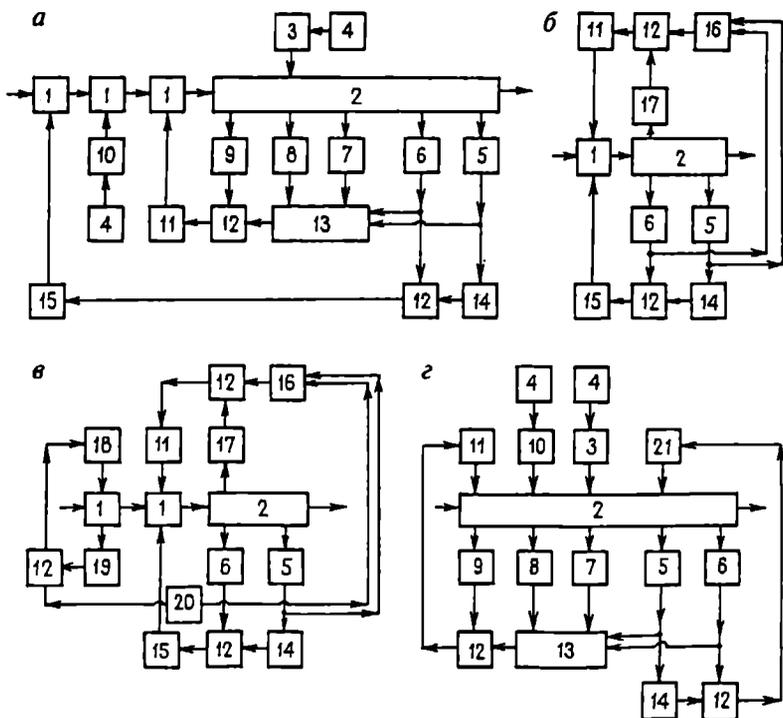


Рис. 7.27. Возможные принципиальные схемы систем автоматического контроля и регулирования процессов селективной флотации с применением цианида:

1 — агитчан; 2 — флотация; 3 — регулятор температуры пульпы; 4 — задатчик; 5 — датчик pH; 6 — датчик концентрации Kx^- -ионов; 7 — датчик концентрации меди; 8 — датчик концентрации цинка; 9 — датчик концентрации цианида; 10 — дозатор цинкового купороса; 11 — дозатор цианида; 12 — регулятор; 13 — функциональный блок, вырабатывающий необходимую концентрацию ионов CN^- ; 14 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx^-] = f(pH)$; 15 — дозатор активированного угля; 16 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $\lg([Cu(CN)_2] : [CN]) = f([Kx^-], pH)$; 17 — датчик соотношения $\lg([Cu(CN)_2] : [CN])$; 18 — дозатор сернистого натрия; 19 — датчик концентрации ионов S^{2-} ; 20 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[S^{2-}]_c = f[Kx^-]$; 21 — дозатор ксантогената

Ю.И. Еропкиным (Абрамов, 1983). Метод основан на флотации галенита при депрессии сульфидов меди в содовой среде смесью цианида и цинкового купороса, взятых в соотношении, необходимом для образования комплексной цинк-цианистой соли $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования процесса цинк-цианистого разделения свинцово-медного концентрата аналогична приведенным на рис. 7.27, а, г. В качестве задания функциональному блоку 13 используется уравнение для халькозина

$$\begin{aligned} (11/6) \text{pH} - (2/3) \lg [\text{But Kx}^-] + \\ + \lg ([\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] : [\text{Cu}(\text{CN})_2^-][\text{CN}^-]^2) = \lg K, \end{aligned} \quad (7.6)$$

достоверность которого подтверждена результатами полупромышленных испытаний (см. рис. 7.26, б), а функциональному блоку 14 — расчетное уравнение необходимой $[\text{Kx}^-]$, обеспечивающей полную флотацию галенита (см. рис. 7.5).

7.5. РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ СУЛЬФИДИЗАЦИИ

Флотация окисленных свинцовых минералов после предварительной сульфидизации с сульфидрильными собирателями является в настоящее время практически единственным способом их извлечения из окисленных и смешанных руд.

Предварительная сульфидизация позволяет в значительной мере преодолеть трудности, связанные с особенностями вещественного состава этих руд вследствие:

- унификации поверхностных свойств окисленных минералов в результате их сульфидизации;
- нейтрализации вредного действия растворимых солей тяжелых металлов в результате их осаждения в виде труднорастворимых сульфидов;
- дезактивации минералов пустой породы в результате удаления с их поверхности отслаивающихся свежесформированных сульфидов активирующих катионов, поскольку па-

раметры кристаллических решеток сульфидов и минералов породы не совпадают;

- пептизации охристо-глинистого материала.

Сульфидизация осуществляется обычно с помощью сернистого, гидросернистого натрия или их смеси, поставляемой на многие фабрики в виде готового реагента. В качестве сульфидизатора могут быть использованы также (но практически не применяются) сероводород, полисульфиды щелочной группы, тритиокарбонат натрия, сернистый кальций или барий.

На нескольких фабриках Италии, перерабатывающих окисленные свинцовые руды, испытывалась в целях уменьшения расходов на сульфидизацию возможность замены сернистого натрия сочетанием $BaS + H_2SO_4$. Однако расход BaS , например, на фабрике «Сан-Джиованни» оказался больше расхода Na_2S на 27 % и его применение требовало также увеличения расходов жидкого стекла на 29 % и собирателя — на 16 %. Процесс сульфидизации и флотации при этом требует более тщательного контроля реагентов и крайне неустойчив при обогащении шламистых руд. По этим причинам, например, на фабриках «Аренас» и «Бугтеру», несмотря на хорошие результаты лабораторных испытаний, комбинацию $BaS + H_2SO_4$ внедрить не удалось.

В зависимости от соотношения минеральных форм свинца, содержания церуссита, характера породы, содержания шламов и растворимых солей в руде сульфидизацию осуществляют единовременной загрузкой сульфидизатора в начале технологического процесса или стадийальной подачей его по ходу процесса (см. рис. 7.19—7.25) при расходе от 0,9 до 5,3 кг/т.

Стадийная сульфидизация и флотация используются, если основная масса свинца в рудах представлена церусситом или свинцовыми охрами, поскольку быстро образующаяся на их поверхности сульфидная пленка достаточно устойчива. Она не поддается в большинстве случаев быстрому окислению растворенными в жидкой фазе пульпы кислородом и углекислотой воздуха или разрушению под влиянием механических воздействий. При этом для максимального извлечения церуссита не нужны длительный контакт с сульфидизатором и глубокая сульфидизация его поверхности. В связи с этим и в целях сокращения расхода сульфидизатора его подают малыми порциями в контактные чаны или непосредственно во флотационные камеры.

Продолжительное перемешивание с сернистым натрием снижает извлечение церуссита. Так, по данным практики работы обогатительной фабрики «Аренас», сульфидизированный церуссит должен немедленно переводиться в пенный продукт. Поэтому в летнее время некоторые фабрики в Марокко и Сардинии выключают из схемы операцию перемешивания с сульфидизатором и загружают его прямо в камеры флотационных машин в несколько точек по фронту флотации.

Сокращение продолжительности операции перемешивания пульпы с сульфидизатором, небольшая азрация при ее осуществлении и интенсивная флотация с повышенной азрацией пульпы при обогащении церусситовых руд позволяют в ряде случаев весьма значительно снизить расход сульфидизатора и других реагентов при получении высоких технологических показателей флотации. Так, на фабрике «Мибладен» в результате сокращения времени перемешивания пульпы с сульфидизатором, увеличения степени азрации при флотации с помощью специально сконструированного колосникового импеллера, обеспечивающего интенсивную кавитацию и диффузию воздуха, добавок соды и небольшой азрации при агитации с сульфидизатором (NaHS) расход его был снижен с 3000 до 500 г/т, а амилового ксантогената — с 500 до 90 г/т. При этом извлечение свинца из руды с содержанием его 6 % в концентрат, содержащий 73—76 % свинца, составило 93 % (Абрамов, 1986).

Интенсификация процесса перемешивания пульпы при сульфидизации и флотации повышает извлечение свинца из церусситсодержащих смешанных свинцовых руд на 4—5 %, в основном за счет увеличения скорости флотации сульфидизированных минералов свинца в начале технологического процесса. Часто для обеспечения высокой скорости протекания реакций сульфидизации и снижения расхода сульфидизатора часть его заменяют щелочными реагентами (едким натром, содой) до получения значения рН пульпы, близкого к оптимальному.

Стадиальная загрузка сульфидизатора применяется на многих фабриках («Дарвин», «Калифорния» и др.), перерабатывающих окисленные и смешанные церусситсодержащие свинцовые и свинцово-медные руды. При этом начальная загрузка реагента обеспечивает сульфидизацию основной массы окисленных минералов; остальная часть сульфидизатора подается небольшими дозами по ходу процесса флотации в целях

его интенсификации. Число точек подачи сульфидизатора по фронту флотации возрастает с увеличением содержания свинца в руде, степени его окисления и на ряде фабрик («Дарвин», «Калифорния» и др.) доходит до шести и более.

При стадийной подаче сульфидизатора можно учесть различную способность окисленных свинцовых минералов к сульфидизации (см. рис. 7.10), последовательно создавая по фронту флотации в пульпе концентрацию сульфидных ионов, необходимую для эффективной флотации различных минералов свинца (см. рис. 7.9). Трудности ведения процесса стадийной сульфидизации и флотации руды обусловлены необходимостью точной дозировки реагента сульфидизатора в определенных точках технологического процесса для предотвращения дезактивации сульфидизированных минералов в результате окисления сульфидной пленки на их поверхности или ее истирания.

При отсутствии на фабрике надежных систем автоматического контроля и регулирования расходов сульфидизатора и собирателя и резких изменениях поглотительной способности пульпы по отношению к ним стадийная сульфидизация и флотация свинцовых минералов становятся невозможными. Более целесообразной в таких случаях является глубокая предварительная сульфидизация церуссита и свинцовых охр большими загрузками сульфидизатора. Так, при флотации руды месторождения «Абекаб» (Южная Африка) дробная подача относительно небольших количеств сернистого натрия приводила, по данным Fleming (1952), к получению светло-коричневой пены и низкокачественного концентрата при плохом извлечении в него свинца, тогда как единовременная подача большого количества сернистого натрия обеспечивала образование вязкой галенитообразной пены и получение высококачественного концентрата при хорошем извлечении свинца. Глубоко сульфидизированный церуссит в таких случаях легко выдерживает несколько операций флотации (например, перечистных), не дезактивируясь.

Единовременная подача реагента-сульфидизатора совершенно необходима также, если свинец в рудах представлен в основном англезитом, вульфенитом или минералами типа пироморфита, ванадинита и миметезита, для сульфидизации поверхности которых необходим длительный контакт с сульфидизатором при концентрации сульфидных ионов в пульпе,

близкой к оптимальной (см. рис. 7.9). При этом необходимая продолжительность контакта с сульфидизатором возрастает с увеличением крупности частиц свинцовых минералов.

Предварительную сульфидизацию осуществляют в контактных чанах при малом числе оборотов мешалки и без аэрации, чтобы исключить бесполезный расход сульфидизатора. В некоторых случаях удовлетворительная сульфидизация обеспечивается при подаче основного количества сульфидизатора в мельницу и поддержании определенной концентрации его небольшими добавками в операцию контрольной флотации. Флотацию, наоборот, рекомендуется проводить быстро и при повышенной аэрации пульпы (Абрамов, 1986).

Предварительная сульфидизация единовременными загрузками сульфидизатора применяется, например, при флотации руды месторождения «Абекаб» (Южная Африка), на фабрике «Аренас» (см. рис. 7.22) и некоторых других обогатительных фабриках. Возникающие при этом трудности обусловлены возможной депрессией свинцовых минералов, избытком сульфидизатора или слишком высокими значениями рН пульпы (более 10), наблюдаемыми при больших расходах сернистого натрия.

Чтобы избежать чрезмерно высоких значений рН пульпы, сернистый натрий или часть его заменяют гидросульфидом натрия. Применение гидросульфида натрия особенно целесообразно при наличии в руде ванадинита и пироморфита, весьма чувствительных к высоким значениям рН пульпы. Иногда для понижения рН пульпы в контрольную флотацию подают небольшие количества серной кислоты.

Избыток сульфидизатора после сульфидизации удаляют, добавляя медный или железный купорос. Особенно эффективна подача этих реагентов в процесс, если в руде присутствуют ванадиевые, фосфорные или мышьяковые соединения свинца, весьма чувствительные к избыточной концентрации сульфидных ионов в пульпе. Добавки медного купороса оказывают при этом также активирующее действие на флотацию ванадиевых минералов (ванадинита, деклуазита) и вульфенита. Улучшить сульфидизацию и флотацию англезита можно добавками серно-кислого натрия и моноаммонийфосфата.

Значительное содержание в пульпе растворимых солей железа, марганца, цинка, щелочно-земельных металлов и ионов хлора существенно затрудняет сульфидизацию и флотацию

окисленных свинцовых минералов при любом способе подачи сульфидизатора. При этом наиболее сильное депрессирующее действие на церуссит оказывают соли трехвалентного железа, двухвалентных марганца и кальция, ионы хлора. Пироморфит, ванадинит и деклуазит депрессируются при высокой концентрации любых солей.

На практике особенно резко ухудшают результаты флотации содержащиеся в пульпе кальциевые соли. Сульфат кальция не только флокулирует шламы, но и затрудняет сульфидизацию церуссита вследствие осаждения на его поверхности карбоната кальция, образующегося под действием карбонатного иона, вытесняемого из церуссита при сульфидизации по реакции (7.4).

При высокой концентрации в пульпе солей кальция осаждение их только содой обычно экономически и технологически нецелесообразно. Более эффективная нейтрализация вредного их действия на сульфидизацию и флотацию церуссита может быть достигнута:

- применением гидросульфида вместо сульфида натрия. Полная замена сульфида на гидросульфид натрия или совместное применение их при флотации руд, содержащих гипс или отличающихся основным характером минералов вмещающих пород, позволяющих понизить щелочность пульпы до pH 8—9, благодаря чему вместо нерастворимого карбоната образуется растворимый гидратокарбонат кальция;
- добавкой солей аммония (до 1 кг/т), повышающих растворимость карбонатов кальция и магния, предотвращающих их осаждение на поверхности и за счет этого устраняющих вредное действие солей кальция и магния на сульфидизацию и флотацию церуссита. Соли аммония позволяют также сократить время перемешивания пульпы с сульфидизатором, повысить скорость флотации свинцовых минералов и извлечение свинца в концентрат. Моноаммонийфосфат (аммофос), используемый на некоторых фабриках, обладает аналогичным действием. Соли аммония чаще подают во флотационные камеры, чем в шаровые мельницы.

Соли кальция практически не оказывают влияния на сульфидизацию англезита, так как образующийся при этом сульфат кальция является достаточно растворимым продуктом реакции. В отличие от них соли бария существенно затрудняют сульфидизацию англезита вследствие образования на его по-

верхности труднорастворимого сульфата бария. Эффективная нейтрализация вредного действия солей бария в этих условиях достигается с помощью соды. Умягчение воды при этом способствует повышению скорости сульфидизации всех окисленных минералов свинца (Абрамов, 1986).

При переработке сильно окисленных и лежалых руд с высоким содержанием в них растворимых солей и шламов процесс сульфидизации и флотации свинцовых минералов обычно весьма неустойчив. Чтобы предотвратить большие потери свинца с хвостами флотации в таких случаях, необходимо значительное увеличение расхода реагентов, и в первую очередь — сульфидизатора. Однако очень высокие расходы его вызывают обильное пенообразование и чрезмерное повышение рН пульпы.

Для пептизации шламов, предотвращения образования их покрытий на поверхности флотируемых минералов, сокращения расхода реагентов используют жидкое стекло, метасиликат, кремнефтористый натрий, тринатрий-фосфат, «Реагент-610» (органический коллоид) и другие реагенты (Абрамов и Пудов, 1967; Глембоцкий и Анфимова, 1966). Наиболее распространенным из них при флотации окисленных и смешанных свинцовых руд является жидкое стекло. Оно значительно повышает скорость сульфидизации и флотации минералов свинца, стабильность процесса. При флотации окисленных свинцовых руд с высоким содержанием гидроксидов железа и первичных шламов дополнительно подают, даже при достаточной щелочности пульпы, соду или едкий натр (0,4—1,3 кг/т). Смесь жидкого стекла с едким натром применяют, например, на обогатительной фабрике «Ла-Мот» (Глембоцкий и Анфимова, 1966).

Повышение плотности пульпы при сульфидизации позволяет значительно снизить расход сульфидизатора. Однако окисленные свинцовые руды не рекомендуется флотировать при высокой плотности пульпы, поскольку расход жидкого стекла, позволяющий уменьшить возрастающее в этом случае отрицательное влияние растворимых солей и шламов, может оказаться слишком большим и вызвать депрессию свинцовых минералов.

Оптимальные значения рН сульфидизации минералов и адсорбции собирателя на их поверхности составляют: 8,5—9,3 для церуссита; 8—8,5 для вульфенита; 7,5—8,2 для англезита; 6,2—6,8 для ванадинита; 5,5—6 для миметизита и бедантита (Абрамов, 1978; Глембоцкий и Анфимова, 1966).

На практике установлено, что наиболее эффективное извлечение достигается, если сульфидизация окисленных свинцовых минералов осуществляется при оптимальном для каждого минерала значении рН, а флотация сульфидизированных минералов проводится при рН 9—10 (Абрамов, 1986; Абрамов и Пудов, 1964). Необходимость такого повышения рН при флотации обусловлена более эффективной нейтрализацией в этих условиях вредного действия растворимых солей и шламов. С повышением содержания растворимых солей и шламов в руде поддержание рН флотации, близким к 9,5, становится не только желательным, но и обязательным (на Миргалимсайской и других фабриках). В таких случаях и разница в значениях рН при сульфидизации и флотации становится практически несущественной. Все это позволяет принять оптимальное значение рН сульфидизации свинцовых минералов равным 9—10. Получить те же самые технологические показатели можно и без регулирования значений рН, но при поддержании соответствующих им оптимальных значений $[S^{2-}]$ в пульпе (см. рис. 7.9). Однако в таких случаях потребуется увеличить время и тем самым необходимый фронт флотации.

Повышение температуры пульпы позволяет в ряде случаев значительно уменьшить продолжительность ее перемешивания с флотационными реагентами и фронт флотации (например, на фабрике «Мибладен»). Однако при этом следует учитывать, что иногда при повышении температуры сульфидизатор может активировать флотацию талька и некоторых других сланцев, вызывая резкое ухудшение качества концентрата.

В качестве собирателя при флотации сульфидизированных свинцовых минералов используются главным образом ксантогенаты, часто в различном сочетании с аэрофлотами, меркаптобензотиозолом или его производными. Успешно используются, например, сочетания аэрофлотов с бутиловым (на ряде фабрик бывшего СССР), амиловым (на фабрике «Аренас»), гексилковым (на фабрике «Тинай») ксантогенатами, сочетания производных меркаптобензотиозола со вторичным бутиловым ксантогенатом (на фабрике «Коллинз»), аэрофлотом и вторичным бутиловым ксантогенатом (на фабрике «Сан-Антони»), сочетания ксантогенатов с различной длиной углеводородной цепи (на фабрике «Дарвин»).

Сочетание реагентов обеспечивает необходимый состав сорбционного слоя собирателя на поверхности и многократное упрочнение контакта пузырька с частицей (Абрамов, 1993), что приводит к повышению извлечения флотуруемого минерала. Применение, например, сочетания бутиловых ксантогената и аэрофлота на обогатительных фабриках Ачисайского комбината позволило повысить извлечение свинца на 2,5—4 % (Абрамов, 1986).

Собиратели подают обычно после сульфидизатора или вместе с ним. Целесообразность подачи ксантогената перед сульфидизатором возрастает с увеличением содержания в руде охристо-глинистых шламов. Меркаптобензотиозол или его производные в таких случаях подают обычно (при расходе около 0,2 кг/т) в цикл измельчения совместно с фосфорной кислотой или моно-аммоний-фосфатом (0,8—2 кг/т).

Флотационное извлечение сульфидизированных свинцовых минералов из окисленных и смешанных руд характеризуется весьма высокими расходами собирателя. Средний расход обычно применяемого на обогатительных фабриках бутилового ксантогената составляет не менее 200 г/т, а при переработке мышьяксодержащих и сильно ожелезненных руд возрастает до 600—700 г/т. Высокие расходы ксантогената обусловлены обычно не всегда оптимальным его применением.

Необходимая $[Kx]$, обеспечивающая образование ксантогената свинца на поверхности свинцовых минералов и их флотацию, весьма существенно зависит от рН и длины аполярной цепи собирателя. При изменении рН от 7 до 12 она возрастает при флотации галенита, церуссита, вульфенита и англезита примерно в 1240 раз (см. рис. 7.5), пироморфита — в 315 раз, крокоита — в 66 раз. Увеличение аполярной цепи собирателя, наоборот, приводит к уменьшению необходимой остаточной концентрации ксантогената в жидкой фазе пульпы примерно в 4,25 раза на каждую группу ОН (см. рис. 7.5).

Обычно значения рН в цикле окисленной или сульфидно-окисленной свинцовой флотации на обогатительных фабриках находятся в пределах 9—10,5 (Абрамов, 1986; Глембоцкий и Анфимова, 1966). Применение этилового ксантогената при флотации любых сульфидизированных минералов явно нецелесообразно, так как потребовались бы слишком высокие расходы его. По этой же причине нецелесообразно применение и бутилового ксантогената при флотации сульфидизированных пи-

роморфита и крокоита. Более разумным в этом случае является использование высших ксантогенатов, например гексилового при флотации пироморфита и гептилового при флотации крокоита. Ванадинит и деклуазит также требуют (Fleming, 1952) для флотации более сильных собирателей с длиной углеводородной цепи не менее чем C_5 — C_6 . Необходимость применения высших ксантогенатов в данном случае обусловлена еще и тем, что перечисленные минералы обладают повышенной степенью гидрофильности по сравнению с церусситом и для более эффективной гидрофобизации их поверхности необходимо применять более сильные собиратели. Использование высших ксантогенатов C_7 — C_9 вместо бутилового позволило, например, повысить извлечение свинца из нерчинских руд сложного состава примерно на 5—7 % в концентраты, содержащие 40—43 % свинца, на 85—88 % представленного ранее не извлекаемыми минералами типа миметезита (Абрамов и Пудов, 1964). Использование высших ксантогенатов C_6 — C_8 при флотации окисленных руд месторождения «Маджарово», содержащих пироморфит, повышает по сравнению с применением изобутилового ксантогената извлечение не только свинца на 8 % (с 59 до 67 %), но и золота (с 59 до 69 %), и серебра (с 56 до 65 %).

При флотации сульфидизированных церуссита, галенита, вульфенита и англезита вполне обоснованно использование в качестве собирателя бутилового ксантогената калия.

Необходимость замены его высшими ксантогенатами может возникнуть только в тех случаях, когда названные минералы находятся в тесной связи с охристо-глинистыми разностями гидроксидов железа, сильно ожелезнены и гидратированы. Использование, например, на фабрике «Аренас» амилового, на фабрике «Дарвин» — пентазоламилового, на фабрике «Тинай» — гексилового ксантогенатов вместо бутилового при переработке ожелезненных руд позволило значительно повысить извлечение свинца в одноименный концентрат, в том числе за счет меньшей чувствительности процесса флотации свинцовых минералов в присутствии высших ксантогенатов к избытку сульфидизатора в пульпе (Абрамов, 1986).

В качестве пенообразователей обычно используют сосновое масло, карбинол, саликол, дауфрос и другие реагенты. Однако они не всегда обеспечивают необходимое пенообразование. При значительном содержании в пульпе тонких гидрофобных шламов и гидрофобных частиц, образующихся при

взаимодействии собирателя с солями тяжелых металлов в объеме пульпы, наблюдается гашение пены вследствие «сухой» флотации таких частиц (Абрамов, 1993). Для улучшения пенообразования в таких случаях рекомендуется добавлять немного (10—15 г/т) аммонийного таллового мыла, нефти, тяжелых масел газогенераторной смолы или использовать смеси нерастворимых масел и пенообразователей. Для регулирования качества пены на фабрике «Аренас» используют различные соотношения аэрофлота, способствующего образованию достаточно прочной, но относительно легко разрушаемой в желобах пены, и амилового ксантогената, препятствующего образованию легких и слишком обильных пен.

Обеспечить максимально возможное извлечение свинца из окисленных и смешанных руд, вещественный состав которых изменяется, как правило, в широких пределах даже в течение смены, можно только при непрерывном поддержании необходимой концентрации сульфидных, водородных и ксантогенатных ионов в пульпе автоматизированными системами контроля и регулирования (рис. 7.28) с использованием теоретически обоснованных и экспериментально подтвержденных количественных зависимостей $[S^{2-}] = f([H^+])$ (см. рис. 7.9) и $[Kx^-] = f([H^+])$ (см. рис. 7.5).

В качестве датчика $[S^{2-}]$ может быть использован, например, сульфид-серебряный электрод (Абрамов и др., 1967, 1969), устанавливаемый по фронту флотации с таким расчетом, чтобы допустимое отклонение его потенциала от оптимального значения при данном рН во флотации составляло не более 30 мВ при превышении потенциала электрода в точке дозирования сульфидизатора на 50—70 мВ, т.е. концентрация сульфидных ионов в точке дозирования сульфидизатора должна быть примерно в 100 раз больше необходимой при флотации. Такое превышение $[S^{2-}]$ при агитации (или при подаче сернистого натрия) оказывается вполне достаточным для образования сульфидной пленки нужной плотности на поверхности сульфидизируемых минералов и обеспечивает эффективное извлечение их (Абрамов и др., 1967, 1969). Для контроля $[Kx^-]$ можно использовать спектрофотометры или потенциометрические датчики, а для контроля $[H^+]$ — рН-метры со стеклянным электродом. Контролировать $[Kx^-]$ и $[H^+]$ целесообразно в общем случае в последней камере регулируемой операции.

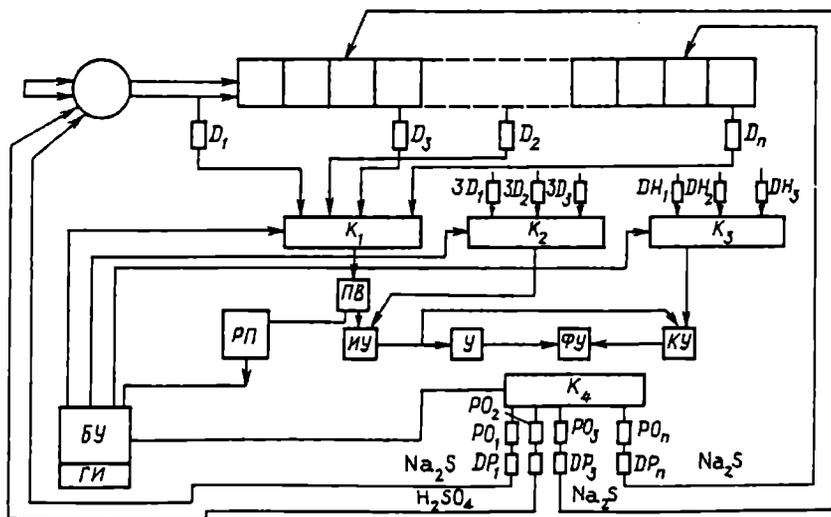


Рис. 7.28. Структурная схема системы автоматического многоканального регулирования подачи сульфидизатора при наличии автономной системы регулирования рН пульпы

Довольно значительное число точек контроля и регулирования делает нецелесообразным использование индивидуальных систем регулирования. Более рационально построение системы по принципу многоканального регулирования. На рис. 7.28 приведена возможная структурная схема системы многоканального регулирования подачи сульфидизатора с автономной системой регулирования рН пульпы серной кислотой. Понижение рН пульпы до оптимальных значений позволяет получить максимальное извлечение минералов при наименьшем времени флотации.

При отсутствии возможности регулирования рН пульпы в структурной схеме системы автоматического регулирования подачи сульфидизатора некоторому изменению подвергается лишь узел введения задания на регулирование $[S^{2-}]$ и исключается канал автоматического регулирования рН пульпы, в остальном же основные элементы схемы и их функции остаются без изменения.

Система автоматического дозирования ксантогената при этом может быть построена по аналогичным структурным схемам или быть частью системы автоматического дозирования сульфидизатора.

Промышленное использование системы автоматического дозирования сульфидизатора на Зырянской обогатительной фабрике полностью подтвердило справедливость полученных зависимостей $[S^{2-}] = f([H^+])$ и рекомендаций по осуществлению контроля и регулирования $[S^{2-}]$ при сульфидизации и совместной флотации окисленных и сульфидных свинцовых минералов независимо от их соотношения при обогащении любых типов смешанных руд (Абрамов и др., 1969). Установлено также, что в качестве датчика концентрации сульфидных ионов в цикле окисленной или сульфидно-окисленной свинцовой флотации могут быть использованы как сульфид-серебряный, так и платиновый электроды.

Внедрение системы на фабрике позволило благодаря автоматическому поддержанию оптимальных условий сульфидизации и флотации, по сути дела, исключить влияние изменения вещественного состава перерабатываемых руд, расхода и плотности пульпы и тем самым повысить извлечение свинца в концентрат более чем на 2 % при сокращении фронта флотации примерно на 35 %. Анализ потерь свинца в хвостах флотации показал, что они обусловлены в основном наличием нефлотируемых свинцовых минералов (типа плюмбаурозита), тонких сростков сульфидов свинца с породой и сильно переизмельченных (тоньше 0,01 мм) свинцовых минералов.

Получение кондиционных флотационных окисленных концентратов обычно осложняется загрязнением их легкофлотируемыми слоистыми алюмосиликатами (типа серицита, хлорита и др.) или пиритом, активно флотирующимся при подаче сернистого натрия для сульфидизации окисленных свинцовых минералов.

Устранить загрязнение окисленных свинцовых концентратов легкофлотируемыми силикатами можно:

- депрессией легкофлотируемых алюмосиликатов в цикле основной окисленной свинцовой флотации при рН 9,2—9,8 добавками карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (300—500 г/т). Применение данного реагента при обогащении окисленных и смешанных руд с большим содержанием серицито-хлоритовых сланцев позволило повысить содержание свинца в окисленных свинцовых концентратах на 7—12 % (Абрамов, 1986). Депрессирующее действие КМЦ на флотацию слоистых алюмосиликатов при рН 9,2—9,8 можно

связать с закреплением данного реагента путем образования водородных связей между его гидроксильными группами и минеральной поверхностью (Абрамов и др., 1982);

- подвергая окисленный свинцовый концентрат, загрязненный слоистыми алюмосиликатами, перефлотации при высокой концентрации сульфидных ионов в жидкой фазе пульпы, обеспечивающей глубокую депрессию сульфидизированных окисленных свинцовых минералов (Абрамов, 1986).

Для депрессии других минералов породы и получения кондиционных окисленных свинцовых концентратов рекомендуется их перефлотация после пропарки в растворе жидкого стекла (Абрамов, 1986).

Наиболее эффективным решением проблемы загрязнения окисленных свинцовых концентратов пиритом является перефлотация их в кислой среде (рН 1,5—2) без собирателя и пенообразователя (Абрамов и Пудов, 1967). В этих условиях наблюдается весьма четкая селекция между сульфидами железа, выделяемыми в пенный продукт, и окисленными свинцовыми минералами, остающимися в камерном продукте. При этом не только значительно повышается содержание свинца в окисленном свинцовом концентрате, но и появляется возможность дополнительно получать кондиционный пиритный концентрат (табл. 7.1). Хорошая флотуемость пирита в данных условиях в значительной мере обусловлена образованием на его поверхности гидрофобной пленки элементарной серы (см. рис. 3.3, а).

Результаты флотации окисленных и смешанных свинцовых руд сульфидрильными собирателями после предварительной сульфидизации зависят от вещественного состава руд. Извлечение

Таблица 7.1

Результаты флотации окисленного свинцового концентрата, загрязненного пиритом, при рН 1,5—2, %

Концентрат	Выход	Содержание			Извлечение		
		Pb	S	Fe	Pb	S	Fe
Окисленный свинцовый	76,8	50,70	5,77	1,07	99,6	34,7	8
Пиритный	23,2	0,35	36,00	41,00	0,4	65,3	92
Исходный	100	39,08	12,79	10,35	100	100	100

свинца при этом изменяется в широких пределах: от 59—62 % (на фабрике «Тинай») до 88,6 % (на фабрике «Сан-Антони») в концентрат, содержащий 40—70 % свинца. Довольно легко флотируются церуссит, англезит, вульфенит и окисленный галенит из руд, пустая порода которых представлена кварцем и силикатами с незначительным содержанием оксидов железа и щелочно-земельных металлов. Труднее извлекаются они из руд, в которых основная масса породы состоит из доломитизированного известняка. Еще труднее флотируются руды с породой, представленной гидроксидами железа, с которыми связана значительная часть свинца.

Наиболее трудно обогащаются окисленные и смешанные руды со значительным содержанием свинца в виде ванадинита, пироморфита, плюмбоярозита и других труднофлотируемых минералов. Флотация таких руд еще больше затрудняется, если они тонко вкраплены и содержат значительное количество охристо-глинистого материала, оксидов и гидроксидов железа и марганца. Низкое извлечение свинца и невысокое содержание его в концентратах обусловлено при этом не только наличием трудноизвлекаемых минералов, но и загрязненностью поверхности всех свинцовых минералов, интенсивной пропиткой их гидроксидами железа или марганца. Свинцовые минералы, тесно связанные с лимонитом и его охристыми разновидностями, практически не извлекаются при флотации сульфгидрильными собирателями.

7.6. РЕЖИМЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ СВИНЦА И МЕДИ

Окисленные минералы свинца и меди при флотационном обогащении руд извлекаются обычно вместе в свинцово-медный концентрат. В промышленной практике пока нет примеров разделения таких концентратов, однако в литературе (Вогданов и др., 1990) имеются указания на возможность разделения карбонатов свинца и меди при использовании цианидов, хроматов, фосфатов и арсенатов. Цианиды депрессируют малахит и азурит до тех пор, пока в пульпе имеются ионы свободного цианида, остальные реагенты депрессируют церуссит, образуя на его поверхности гидрофильные покрытия.

Показано также, что коллективный окисленный свинцово-медный концентрат, состоящий преимущественно из легкофлотируемых минералов, может быть разделен при депрессии медных минералов цинк-цианистой солью. Полученный свинцовый концентрат содержал 67,5 % свинца и 1,3 % меди при извлечении свинца около 90 % от операции (Абрамов, 1986).

Флотация окисленных свинцово-медных (церуссито-малахитовых) руд может быть осуществлена и по селективной схеме, предусматривающей вначале флотацию сульфидизированного церуссита этиловым ксантогенатом при депрессии окисленных медных минералов жидким стеклом, а затем флотацию сульфидизированного малахита высшими ксантогенатами (Шоршер, 1975).

Возможность селективной флотации сульфидизированных церуссита, малахита и азурита основана на различной прочности гидрофобных покрытий, образующихся на поверхности этих минералов (Шоршер, 1976). В частности, селективность этилового ксантогената обусловлена тем, что он обеспечивает наименьшую по сравнению с другими ксантогенатами плотность покрытия поверхности малахита собирателем при достаточно высокой гидрофобизации поверхности церуссита. При этом жидкое стекло практически не влияет на флотацию церуссита, способствует отслаиванию сульфидно-ксантогенатных пленок с поверхности малахита, гидрофилизации ее и депрессии данного минерала, улучшая селективность процесса.

Для обеспечения селективной флотации церуссита необходимо применять спиртовые пенообразователи, не содержащие аполярных соединений, например метилизобутилкарбинол (МИБК), спирты C_5 — C_6 и др. Наоборот, для интенсификации флотации малахита из хвостов свинцовой флотации даже при использовании высших ксантогенатов в качестве пенообразователя необходимо применять технические продукты, содержащие аполярные углеводороды (например, технический терпинеол), или (если применяется «чистый» спиртовой пенообразователь) дополнительно вводить в пульпу аполярный собиратель (машинное масло и др.), способствующий более прочному закреплению сульфидно-ксантогенатной пленки на поверхности минерала.

Разработанная в институте «Механобр» (Шоршер, 1975) технологическая схема обогащения богатых окисленных свинцово-медных руд конголезских месторождений «Дженшле» и

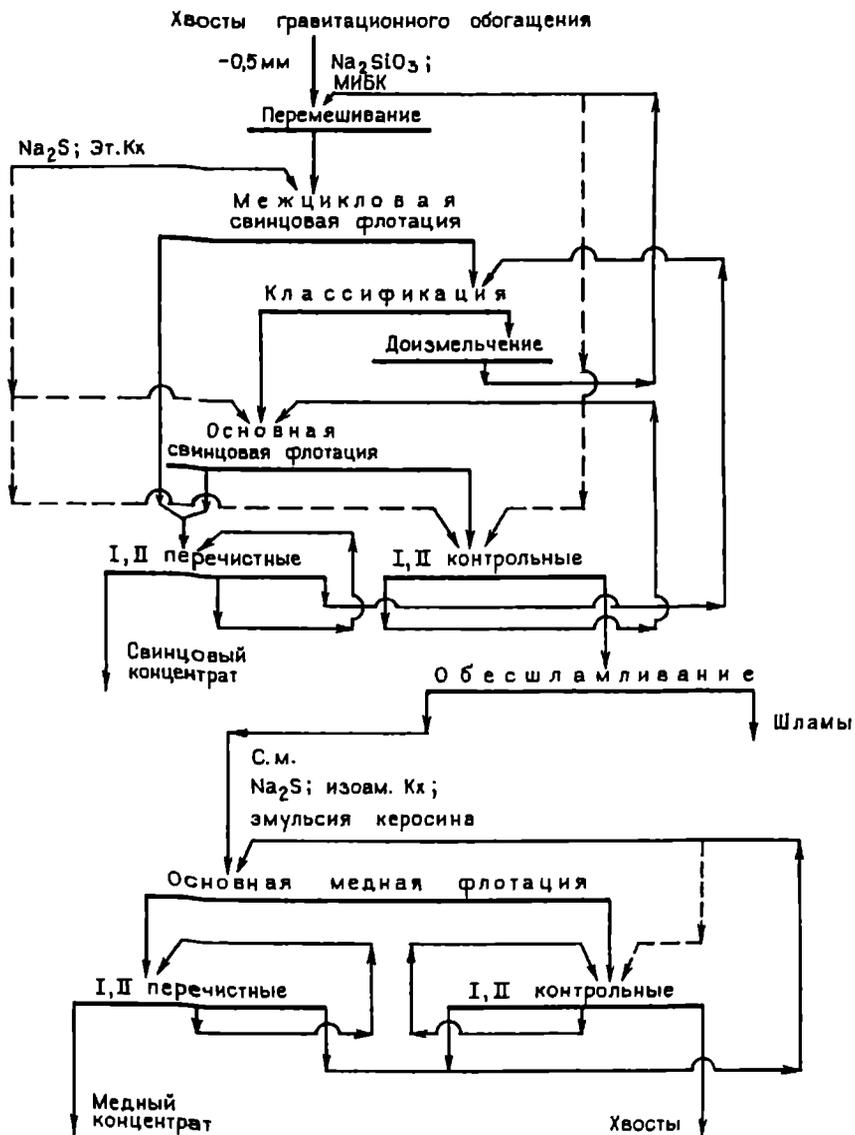


Рис. 7.29. Технологическая схема обогащения окисленных свинцово-медных руд

«Янга-Кубенза» (рис. 7.29) предусматривает предварительное выделение методами гравитационного обогащения основной массы свинцовых минералов при стадийном измельчении (до 2 и 0,5 мм) и последовательную флотацию из хвостов предконцентрации сначала сульфидизированного церуссита, а затем — сульфидизированных малахита и азурита. В результате обогащения получены высококачественные товарные свинцовые и медные концентраты, состоящие в основном из церуссита и малахита. Селективность флотационного разделения окисленных минералов свинца и меди повышается при введении жидкого стекла перед сульфидизатором. Лучшие результаты достигнуты при использовании в качестве собирателя в цикле свинцовой флотации этилового, а в цикле медной флотации изоамилового ксантогената. Причем эффективность медной флотации — резко возрастает при сгущении ее питания с одновременным сбросом со сливом сгустителей тонких глинистых шламов. Соблюдение этих условий и применение при флотации церуссита спиртовых пенообразователей типа метилизобутилкарбинола и углеводородсодержащих пенообразователей с добавками аполярных собирателей в цикле медной флотации позволили получить максимальное суммарное извлечение свинца и меди в разномименные концентраты. Извлечение свинца составило около 90 %, а меди — 95 % от извлекаемой формы (Шоршер, 1975).

Реагентный режим в циклах окисленной свинцовой и медной флотации можно оптимизировать с помощью систем автоматизации, описанных ранее (см. рис. 3.35, б, 7.28).

7.7. РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ С ОКСИГИДРИЛЬНЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ

Флотация с применением оксигидрильных собирателей рекомендована для извлечения свинца из руд, отличающихся высоким содержанием труднофлотируемых окисленных свинцовых минералов, плохо извлекаемых сульфидрильными собирателями, а также из руд с большим содержанием оксидов железа и марганца, тесно связанных с минералами свинца, которые вследствие этого также плохо флотируются с ксантогенатами после предварительной сульфидизации.

В качестве оксигидрильных собирателей используют олеиновую и нафтенновые кислоты, их мыла (часто с добавками мазута и нефти), продукты окисления керосина, талловое масло и другие подобные им реагенты. Процесс флотации регулируют соотношением дозировок соды, жидкого стекла и собирателя. Достоинство его по сравнению с процессом сульфидизации и флотации сульфгидрильными собирателями — меньшая чувствительность к большому содержанию охристо-глинистых шламов в пульпе.

При отсутствии в руде известняка труднофлотируемые окисленные свинцовые минералы могут извлекаться флотацией жирными кислотами или их мылами с добавками нейтральных масел непосредственно из руд или хвостов сульфидной флотации. На руднике «Ингуртозу» при флотации руд, в которых свинец представлен в основном пироморфитом и небольшим количеством церуссита, англезита и миметезита в разрушенном граните, лучшие результаты были получены с очищенными сортами таллового масла, содержащими 2—10 % смоляных кислот. Эффективность их действия возрастает при предварительном эмульгировании с неионогенными эмульгаторами. Предварительное эмульгирование оксигидрильных собирателей является одним из способов снижения вредного влияния растворимых солей на флотацию окисленных свинцовых минералов (Абрамов, 1986).

Для окисленных свинцовых минералов, ассоциированных с оксидами железа (Митрофанов, 1967), рекомендуется применять флотацию жирными кислотами в слабокислой среде (рН 6) или в щелочной содовой среде при условии предварительного удаления остальных форм окисленных свинцовых минералов флотацией с предварительной сульфидизацией. Содержание железа в концентрате, получаемом при флотации с талловым маслом, достаточно хорошо регулируется расходом жидкого стекла.

Несмотря на высокое извлечение свинца при флотации оксигидрильными собирателями, она не нашла широкого промышленного применения из-за низкой селективности. Отделить свинцовые минералы от оксидов железа и карбонатов породы обычно очень трудно, поскольку жидкое стекло, применяемое для их депрессии, при расходах более 0,25 кг/т начинает депрессировать и окисленные свинцовые минералы.

Для предотвращения значительного разубоживания свинцового концентрата легкофлотуруемыми жирной кислотой карбонатами кальция и магния, которые в небольших количествах практически всегда содержатся в окисленных и смешанных свинцовых рудах, С.И. Митрофановым (1967), например, рекомендовано проводить сначала флотацию карбонатов породы с незначительным расходом собирателя при депрессии свинцовых минералов силикатом натрия, а затем в кислой среде (рН 4—7) флотировать оксиды, содержащие железо и свинец. Л.И. Гросман показал, что содержание металла в окисленном концентрате, разубоженном карбонатами (кальцит, доломит), баритом, серицитами и хлоритами, можно повысить примерно в 2 раза пропаркой концентрата при 85 °С и Т : Ж = 1 : 1 в растворе силиката натрия незначительной концентрации (0,5 %). При повышении концентрации силиката натрия в операции пропарки до 1,5 % можно получить высококачественный свинцовый концентрат, но при значительном снижении извлечения в него свинца (Абрамов, 1986).

Предложен технологический режим, обеспечивающий получение высококачественных монометаллических или коллективных окисленных концентратов даже при значительном содержании в рудах карбонатов и сульфатов пустой породы. Сущность предложенного способа [А. с. 194685 (СССР). Способ флотационного обогащения окисленных руд цветных металлов / А.А. Абрамов, Л.И. Гросман. — 1967. — Бюл. № 9] заключается в том, что к окисленному концентрату, полученному жирно-кислотной флотацией и загрязненному карбонатами и сульфатами пустой породы, добавляются сернистый натрий и сода, после чего без удаления жидкой фазы пульпы и отмывки реагентов и при поддержании концентрации сульфидных ионов 0,5—1 мг/л проводится флотация минералов пустой породы при депрессии полезных минералов (рис. 7.30).

Высококачественные окисленные концентраты получают за счет удаления в отвал 90—96 % карбонатов, сульфатов и легкофлотуемых силикатов (типа серицита, хлорита) породы при незначительной потере в пенном продукте полезных компонентов (табл. 7.2).

Разработанная технология может быть использована при жирно-кислотной флотации монометаллических свинцовых и медных руд, а также при получении окисленных свинцовых, медных и свинцово-медных концентратов из хвостов сульфидной

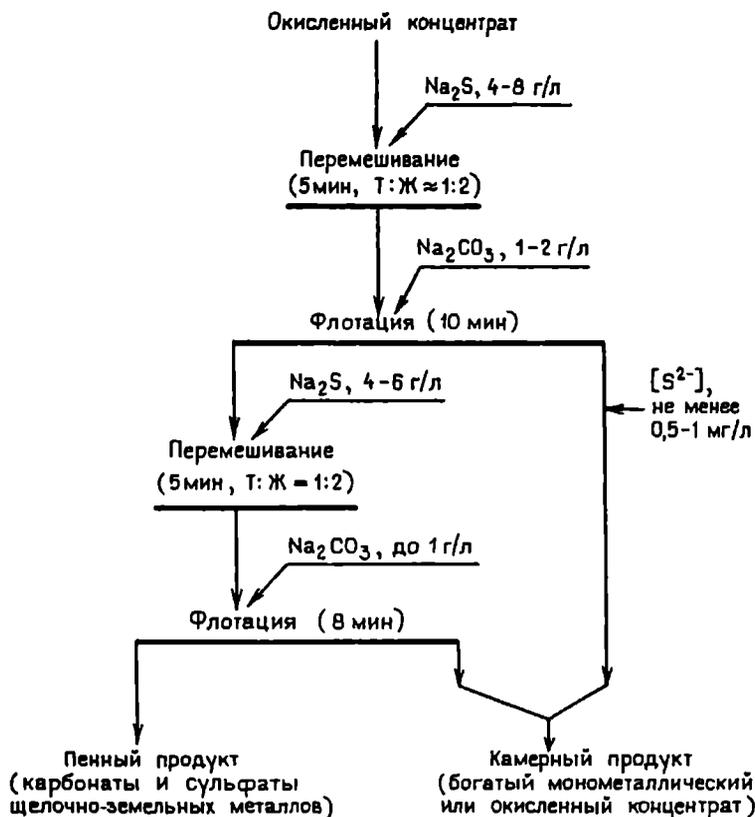


Рис. 7.30. Схема флотации карбонатов и сульфатов щелочно-земельных металлов из монометаллического или коллективного окисленного свинцово-медно-цинкового концентрата жирно-кислотной флотации

флотации. Хорошая флотируемость карбонатов и сульфатов пустой породы при глубокой депрессии окисленных минералов свинца, меди и цинка в разработанных условиях обусловлена следующими обстоятельствами:

- при высокой концентрации сульфидных ионов в жидкой фазе пульпы олеаты свинца и меди разрушаются, так как их растворимость гораздо больше, чем растворимость сульфидов названных металлов. Вследствие этого плотность сорбции собирателя на поверхности окисленных свинцовых и медных минералов резко понижается. Олеаты щелочно-земельных металлов, наоборот, менее раствори-

мы, чем их сульфиды, и даже при очень высокой концентрации сульфидных ионов в жидкой фазе пульпы плотность сорбции собирателя на поверхности карбонатов и сульфатов щелочно-земельных металлов достаточно велика и составляет 1,5—2,5 условного монослоя;

- при высокой концентрации сульфидных ионов в жидкой фазе пульпы оставшийся собиратель на поверхности окисленных минералов свинца, меди и цинка практически полностью представлен физически сорбированными молекулами олеиновой кислоты, тогда как сорбционный слой собирателя на поверхности карбонатов и сульфатов щелочно-земельных металлов представлен не только физически сорбированными молекулами олеиновой кислоты, но и химически закрепившимся собирателем (олеатом металла), что и является причиной их эффективной флотации (Абрамов, 1978, 1993).

Если получающийся в процессе основной флотации грубый концентрат загрязнен кварцем или другими силикатами, то перед перемешиванием с сернистым натрием исходный концентрат дополнительно обрабатывается в течение 3 мин известью (3—5 кг/т концентрата). В результате такой обработки извлечение диоксида кремния в пенный продукт возрастает с 30 до 87 %.

Депрессию кварца, а также каркасных алюмосиликатов в процессе основной окисленной флотации с применением жирно-кислотных собирателей можно усилить частичной заменой жидкого стекла сернистым натрием (Абрамов, 1986).

Таблица 7.2

Результаты флотации карбонатов и сульфатов щелочно-земельных металлов из черногого коллективного окисленного свинцово-медно-цинкового концентрата, полученного жирно-кислотной флотацией, %

Продукт	Выход	Содержание			Извлечение		
		Pb	Cu	Карбонаты и сульфаты Ca, Mg, Ba	Pb	Cu	Карбонаты и сульфаты Ca, Mg, Ba
Пенный	42,8	1,04	0,13	81	5,2	34,7	95,9
Камерный	57,2	14,05	1,06	2,58	0,4	94,8	4,1
Исходный концентрат	100	8,52	0,66	36,2	100	100	100

При наличии в руде труднофлотируемых окисленных свинцовых минералов сложного состава рекомендуется применять сочетание собирателей, вступающих во взаимодействие как с катионами свинца, так и с другими ионами кристаллической решетки, расположенными на верхних уровнях вероятных плоскостей раскола этих минералов. Например, для флотации плюмбоярозита и бедантита, содержащих катионы Fe^{3+} на верхних уровнях вероятных плоскостей раскола, рекомендуется применять сочетание сульфгидрильного собирателя (ксантогената) и собирателя, используемого при флотации окисленных железных руд (таллового масла, ветлужского масла, сульфированных жирных кислот, сульфатного мыла и др.). Если в руде содержатся миметезит, пироморфит, ванадинит и другие окисленные свинцовые минералы, рекомендуется применять сочетание ксантогената с олеиновой кислотой и добавками нейтральных или углеводородных масел, дизельной нефти и т.д. (Глембоцкий и Анфимова, 1966). Подача сульфидизатора в пульпу в таких случаях не только желательна, но и обязательна.

7.8. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ.

КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ

Комбинированные схемы разработаны и рекомендованы для переработки руд, извлечение свинца из которых в кондиционные концентраты известными методами обогащения практически невозможно. К таким рудам относятся в первую очередь окисленные руды с плохо раскристаллизованными англезитом и церусситом в массе лимонита или когда свинец в них представлен тесно связанными с гидроксидами железа или марганца минералами типа пироморфита, миметезита, плюмбоярозита, бедантита, биверита.

В зависимости от особенностей вещественного состава руд схема их переработки включает операции гидро- или пирометаллургии в сочетании с флотационным или гравитационным обогащением.

Ю.И. Еропкин предложил, например, комбинированную схему обогащения (рис. 7.31, а) труднофлотируемых окисленных медно-свинцовых руд с применением серно-кислотного выщелачивания и флотации. Свободная медь и значительная часть связанной меди при выщелачивании переходят в раствор,

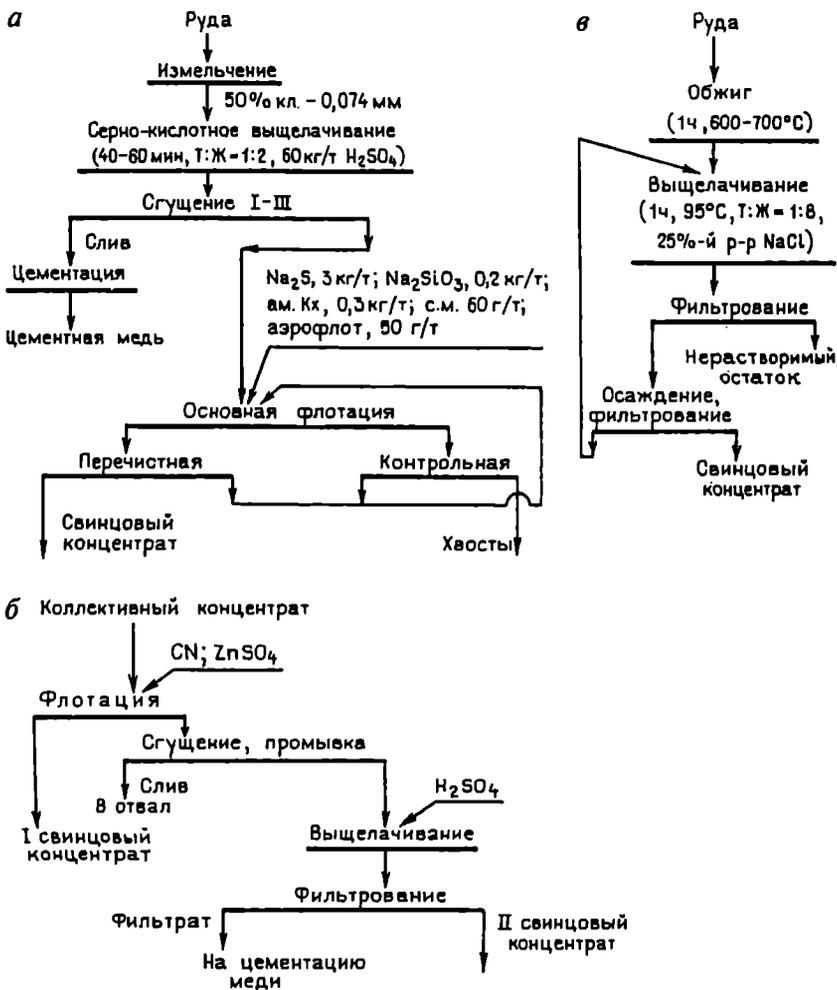


Рис. 7.31. Комбинированные схемы переработки труднообогатимых руд, предложенные Ю.И. Еропкиным (а), Н.И. Кудряковой (б), Р.С. Мильнер (в)

а труднофлотируемые свинцовые минералы (плумбоярозит, охры) в результате химических превращений — в сульфат свинца, который сравнительно легко поддается сульфидизации и флотации с ксантогенатом. Медь из раствора может быть осаждена, например, цементацией. Применение такой схемы позволило по сравнению с флотационной не только значительно повысить извлечение свинца и меди из руды, но и обеспе-

чить четкое их разделение. Из руды, содержащей 1,6—1,7 % меди (22 % которой находится в виде связанной), 0,6—0,7 % свинца (60 % которого представлено плюмбоярозитом и свинцовыми охрами) и небольшое количество карбонатов кальция и магния, извлечение свинца в концентрат с содержанием его 36,2 % составило 68,5 %; извлечение меди в раствор с содержанием ее 10,9 г/л — 89,39 % (Абрамов, 1986).

Следует отметить, однако, что применение предварительной серно-кислотной обработки для некоторых других подобных окисленных свинцовых руд не дало ожидаемых результатов из-за наличия в них модификаций труднофлотуруемых минералов свинца, не разлагающихся под действием серной кислоты. В то же время очевидно, что применение серно-кислотной обработки для некоторых труднообогатимых руд с низким содержанием оксидов кальция и магния позволит значительно повысить извлечение свинца и комплексность их использования.

В схеме разделения коллективного окисленного свинцово-медного концентрата, разработанной Н.И. Кудряковой (рис. 7.31, б), серно-кислотное выщелачивание использовано для повышения эффективности разделения свинца и меди.

Комбинированный способ переработки труднообогатимых окисленных свинцово-серебряных руд, предложенный А.З. Ахмедовым и Н.Г. Клименко, включает предварительный сульфидизирующий обжиг руды и последующую флотацию огарка. Данный метод позволяет извлечь из практически не обогатимого сырья, содержащего плюмбоярозит, бедантит, ланаркит, аргентоярозит, в кондиционный концентрат основные полезные компоненты. Вполне удовлетворительная флотуруемость образующихся в процессе сульфидизирующего обжига сульфидов свинца с ксантогенатом и сосновым маслом подтверждена результатами исследований С. Димитровой и Ч. Александрова (Абрамов, 1986).

Патенты фирмы «Минерал Сепарейшен» (США) свидетельствуют о возможности переработки окисленных свинцовых руд методом сегрегации с последующим извлечением до 85 % свинца гравитационным методом.

На примере одного из конголезских месторождений показана также возможность переработки методом сегрегации упорных медно-свинцовых руд (Митрофанов и др., 1984).

Для весьма труднообогатимых руд предложены также следующие гидро- и пирометаллургические схемы их переработки (Абрамов, 1986):

- схема, предусматривающая выщелачивание руды в концентрированном растворе хлористого натрия (250 г/л), подкисленном серной кислотой, без предварительного обжига;
- схема, предусматривающая предварительную термическую обработку руды (рис. 7.31, в) в течение 1 ч при 600—700 °С в целях вскрытия свинцовых минералов (образования микротрещин) и разложения бедантита, плюмбоярозита и биверита с образованием оксидов железа, алюминия, а также простого сульфата и оксидов свинца, хорошо растворимых при выщелачивании огарка в течение 1 ч 25 %-ным раствором NaCl при T : Ж = 1 : 8 и температуре 95 °С;
- схема, предусматривающая хлорирующий обжиг руды с возгонкой хлоридов свинца при 900 °С. Хорошие результаты по извлечению свинца в виде возгонов (90—95 %) получены также в условиях агломерации с добавками 20 % угля и 6—10 % NaCl;
- схема, предусматривающая возгонку руды в трубчатых печах или во фьюминговой печи совместно со свинецсодержащими шлаками (в соотношении 1 : 1). Схема обеспечивает высокое извлечение свинца, цинка, кадмия, мышьяка. Однако золото и серебро при этом теряются в клинкере (Гудима и Шейн, 1975).

Повышение комплексности использования свинцовых и свинцово-медных руд достигается попутным извлечением или доизвлечением при их переработке пирита, барита, золота, серебра и некоторых других металлов и элементов в виде отдельных продуктов или в составе основных концентратов.

Широкое распространение получает извлечение барита из хвостов свинцовой флотации, в которых он находится обычно в виде свободных зерен и поэтому не требует для своего раскрытия дополнительного измельчения. Реагенты, используемые в циклах флотации сульфидов и сульфидизированных окисленных минералов свинца и меди, не оказывают вредного влияния на флотацию барита. Щелочность пульпы, определяемая оптимальными условиями флотации в предыдущих циклах, близка к оптимальной и для флотации барита (рН 9—10).

В качестве собирателя обычно используют эмульсию из алкилсульфата и неполярного масла при подогреве пульпы в холодное время года до 20—23 °С. При более низкой температуре пульпы даже значительное увеличение расхода собирателей не компенсирует уменьшения извлечения барита.

Вредное влияние шламов устраняется обычно предварительным обесшламливанием питания баритовой флотации в гидроциклонах. Например, на фабрике «Салаирская» обесшламливание позволило увеличить извлечение барита на 3,1 % с одновременным повышением на 4—6 % его содержания в концентрате, на 20 % снизить расход собирателя и жидкого стекла, полностью исключить из процесса соду.

На некоторых фабриках при флотации барита из хвостов окисленной или сульфидно-окисленной флотации помимо собирателя (150 г/т) применяют также жидкое стекло (500—600 г/т) и цианид (20 г/т). При этом жидкое стекло помимо депрессии минералов породы выполняет роль регулятора свойств пены, а цианид обеспечивает за счет депрессии оставшихся сульфидов железа снижение содержания лимитирующей примеси — железа в концентрате с 1,8 до 0,6 % — и повышение его качества по бариту на 2—3 %. Это позволяет получать баритовый концентрат, соответствующий требованиям химической промышленности (Абрамов, 1986).

Повышение качества баритовых концентратов на фабриках может быть достигнуто также более полным удалением пирита перед баритовой флотацией, его дофлотацией из обесшламленных хвостов свинцовой или свинцово-медной флотации, а также перечисткой баритового концентрата в кислой среде в целях депрессии силикатных минералов породы. Технологическая схема и режим баритовой флотации на Кентауской фабрике, предусматривающей получение концентрата для химической промышленности, приведены на рис. 7.32.

При переработке серебросодержащих свинцово-баритовых руд на второй фабрике «Сан-Джованни» (рис. 7.33) используют короткий цикл флотации свинцовых и серебряных минералов. Концентрат подвергают только одной перечистке, поскольку дальнейшее повышение его качества приводит к потере извлечения серебра (до 30 %). Из руды, содержащей 1,5—2 % свинца, в концентрат извлекается около 85 % свинца и серебра.

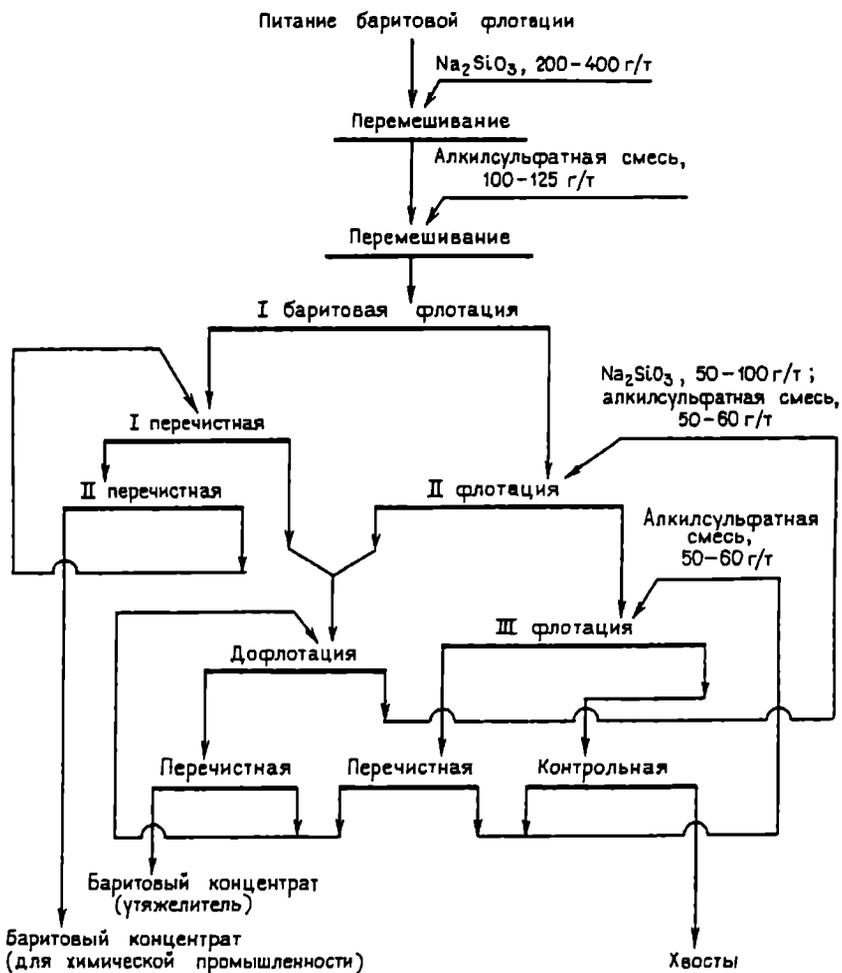


Рис. 7.32. Технологическая схема и режим баритовой флотации на Кентауской обогатительной фабрике

Барит флотируют при pH 10—10,5, создаваемом едким натром, и содержании твердого в пульпе 35 % после предварительного удаления солей и шламов в гидроциклонах. Используемый в качестве собирателя цетилсульфат натрия обладает хорошей селективностью. После одной перечистки в концентрат, содержащий 97—98 % BaSO_4 , из руды с содержанием 15—20 % BaSO_4 извлекается около 85 % BaSO_4 .

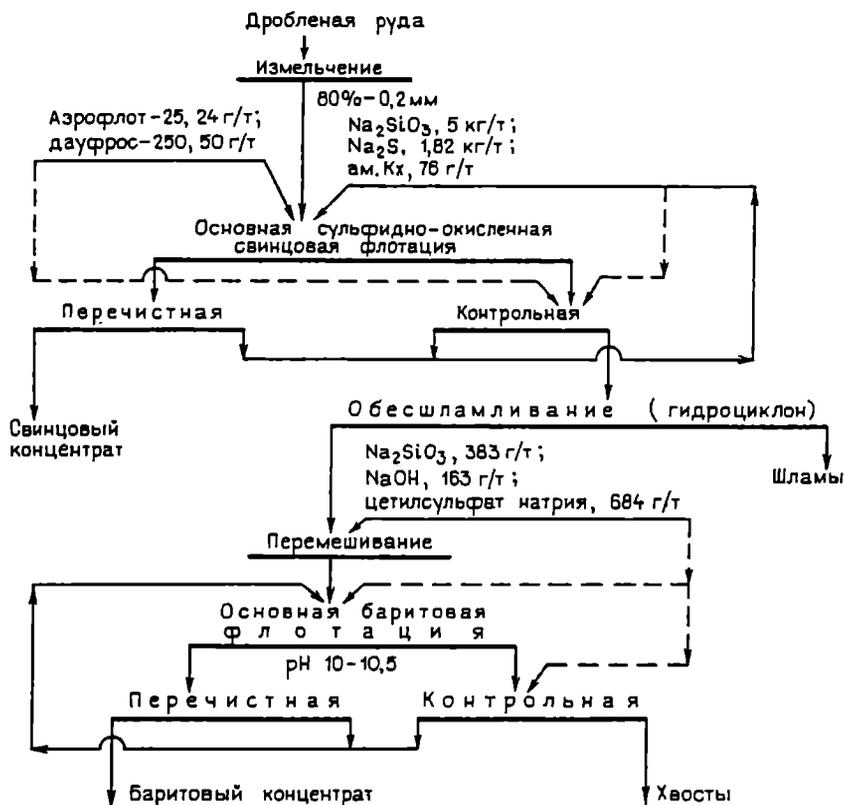


Рис. 7.33. Технологическая схема обогащения смешанных свинцово-серебряно-баритовых руд на фабрике «Сан-Джованни»

Флотационные баритовые концентраты, применяющиеся в качестве утяжелителей, подвергают обесшламливанию и последующей обработке поверхностно-активными веществами или обжигом с целью гидрофилизации их поверхности.

Свинцово-флюорито-баритовые руды на фабрике «Кавендиш Милл» перерабатывают по комбинированной гравитационно-флотационной схеме.

Гравитационный цикл включает дезинтеграцию и промывку сульфидной руды в скруббере, глинистой — в логушере, удаление шламов (–40 мкм) и отделение крупного класса (–50 + 9 мм) — в трехпродуктовом тяжелосредном барабанном сепараторе «Вемко» с получением в виде легкой фракции (плотность δ более

2800 кг/м³) щебня для строительной промышленности, в качестве промежуточной фракции ($2800 < \delta < 3150$ кг/м³) — кускового флюоритового концентрата для металлургического передела, а также тяжелой фракции ($\delta > 3150$ кг/м³), направляемой на флотацию после додробливания ее в молотковых дробилках и измельчения в шаровых мельницах до крупности 50 % класса $-0,074$ мм.

В результате прямой селективной флотации получают высококачественные сульфидный и окисленный свинцовые концентраты, содержащие 70—75 % свинца при извлечении его около 70 %; флюоритовый концентрат с содержанием в нем более 97 % флюорита при извлечении 90—93 % и баритовый концентрат, содержащий 94—96 % барита при извлечении 60—65 %.

Высокая селективность флотационного процесса достигается, несмотря на применение в процессе флотации различных типов сильных собирателей (амилового ксантогената — в циклах сульфидной и окисленной свинцовой флотации, эмульсии олеиновой кислоты — в процессе флюоритовой флотации и олеил-сульфата натрия-лиссапол-Д — при флотационном извлечении барита), за счет использования во флотационном переделе чистой воды и селективных органических депрессоров (квебрахо и декстрина) в операциях баритовой и флюоритовой флотации.

ЦИНКОВЫЕ И СВИНЦОВО- ЦИНКОВЫЕ РУДЫ

8.1

Минеральный состав.
Методика оценки
технологических особенностей руд

8.2

Действие реагентов
на флотиримость минералов

8.3

Схемы обогащения

8.4

Режимы флотации и разделения
сульфидных минералов

8.5

Режимы флотации
окисленных свинцовых минералов

8.6

Режимы флотации
окисленных цинковых минералов

8.7

Комбинированные схемы
переработки.

Комплексность
использования сырья

ГЛАВА 8

8.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РУД

Наиболее широко распространены вкрапленные свинцово-цинковые руды трех основных геолого-промышленных типов: стратиморфного, жильного и скарнового. Руды могут быть сульфидными, окисленными или смешанными.

Основной сульфид цинка в таких рудах — сфалерит, сульфид свинца — галенит, сульфид железа — пирит. Среди них сфалерит — наиболее легко окисляем (Смирнов, 1951).

На ранних стадиях окисления месторождения широкого развития получают железистые смитсониты, или монгеймиты $(Zn, Fe)CO_3$, содержание железа в которых может превышать 20 %. На более поздних стадиях развития зоны окисления они превращаются в тесную, часто плохо дифференцированную смесь лимонита и чистого смитсонита $ZnCO_3$. Большое распространение при этом получают землистые и натечные агрегаты с колломорфной текстурой, а также разнообразные пористые и ячеистые разности из-за частичного растворения и переотложения смитсонита. Образующийся смитсонит хрупок и легко переизмельчается. Чем больше гидроксидов железа, тем труднее выделить его в обособленные зерна при измельчении.

Другие карбонатные соединения цинка: гидроцинкит $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ и аурихальцит $(Zn, Cu)_2CO_3(OH)_2$, являются обычно примесями в рудах. Также сравнительно редкими минералами являются франклинит $(Fe, Zn, Mn)(Fe, Mn)_2O_3$, гетеролит $2Mn_2O_3 \cdot 2ZnOH_2O$ и халькофанит $2MnO_2(Mn, Zn)O$, хотя в некоторых американских месторождениях, например в «Ледвилле» (Колорадо) и ««Франклин» Фэрнэс» (Нью-Джерси), известны значительные их скопления (Смирнов, 1951).

Фосфаты цинка (например, спенсерит $Zn_2[PO_4][OH]_4$), его арсенаты (например, адамин $Zn_2[AsO_4][OH]$) и ванадаты (например, деклуазит) получают заметное распространение лишь в специфически мышьяково-цинковых, богатых арсенопиритом и сфалеритом рудах и при незначительном содержании в них галенита. Кадмий в окисленных и смешанных рудах, как и в сульфидных, присутствует главным образом в виде изоморфной примеси в цинковых минералах.

Силикаты цинка каламин $Zn_4[Si_2O_7][OH]_2H_2O$ (называемый также гемиморфитом и галмеем), виллемит Zn_2SiO_4 и алюмосиликаты цинка являются после карбонатов наиболее распространенными соединениями цинка в зоне окисления. Среди них преобладает каламин.

Алюмосиликаты цинка (цинксодержащие глины и каолины) возникают главным образом в результате адсорбции и последующей дегидратации и раскристаллизации гелей (Смирнов, 1951).

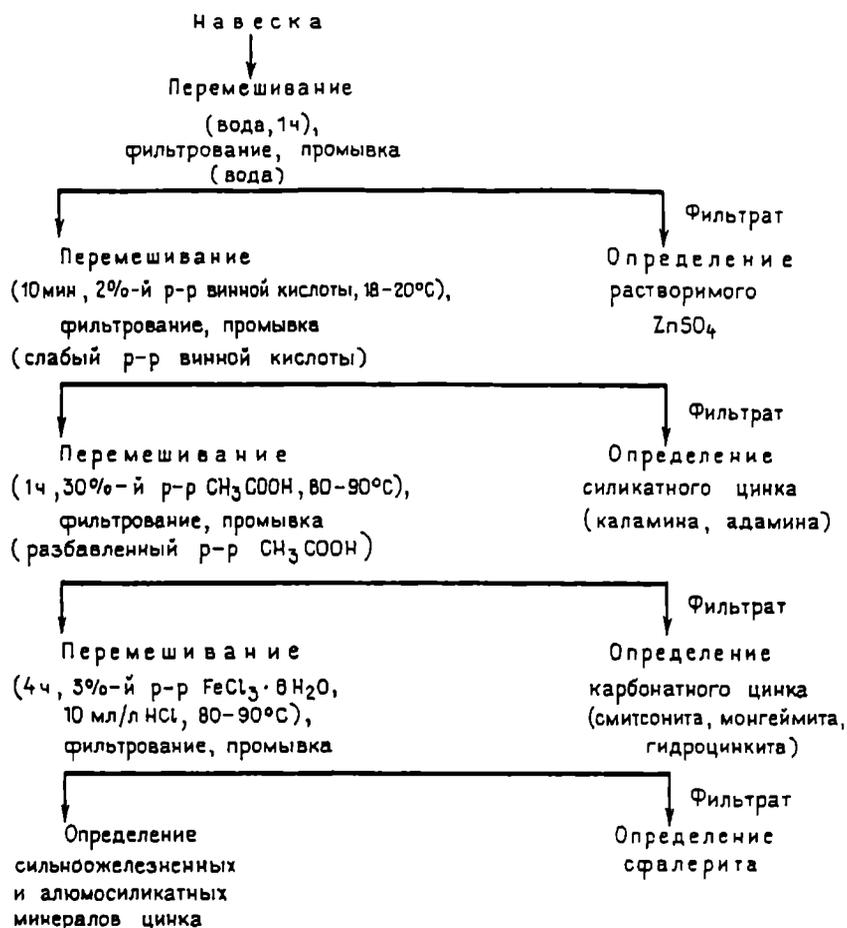


Рис. 8.1. Схема полного фазового анализа соединений цинка в окисленных и смешанных свинцово-цинковых рудах и продуктах их обогащения

Ввиду особенностей вещественного состава свинцово-цинковых руд основным методом извлечения из них цинка, как и свинца, является флотация. При этом сфалерит, смитсонит и каламин относятся к сравнительно легкофлотируемым; монгеймит, сильноожеженный смитсонит (в виде плохо дифференцированной смеси с лимонитом), виллемит и адамин — к труднофлотируемым; алюмосиликаты цинка, цинксодержащие глины и каолины — к практически неизвлекаемым минералам (Глембоцкий и Анфимова, 1966). В связи с этим особое значение для правильного выбора технологии переработки руд приобретает получение достоверных результатов фазового анализа. Схема полного фазового анализа цинковых минералов (рис. 8.1) предусматривает отдельное определение сульфатов, силикатов, карбонатов и сульфидов цинка, а также суммы сильноожеженных и алюмосиликатных минералов цинка. По сокращенной схеме (рис. 8.2) сульфаты, карбонаты и силикаты цинка определяются в виде суммы минералов окисленного цинка.

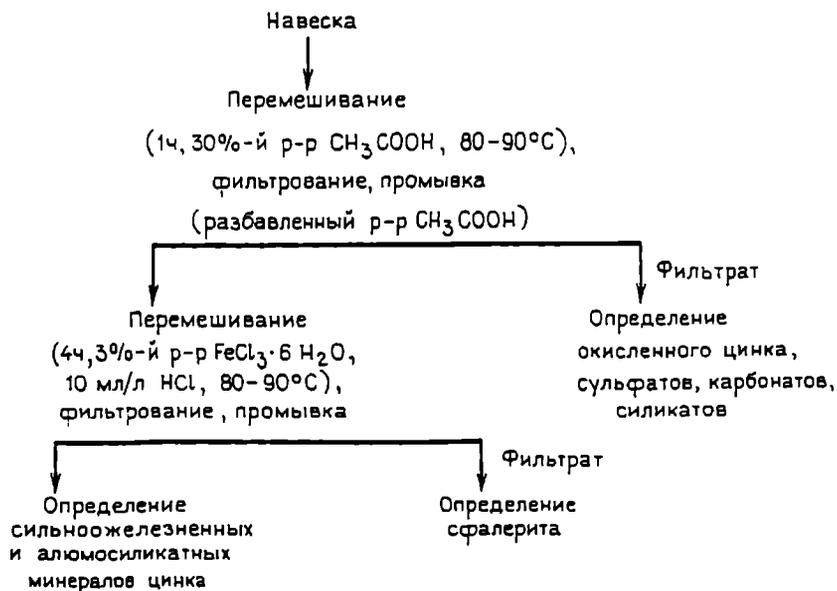


Рис. 8.2. Сокращенная схема фазового анализа соединений цинка в окисленных и смешанных свинцово-цинковых рудах и продуктах их обогащения

Минеральные формы свинца в окисленных и смешанных свинцово-цинковых рудах такие же, как в свинцовых и свинцово-медных рудах (см. гл. 7).

Характерные особенности вещественного состава таких руд — тесная связь окисленных минералов свинца и цинка с гидроксидами железа и глубокое их ожелезнение вплоть до полного замещения лимонитом, наличие железистых разностей карбоната цинка (монгеймита) и плохо дифференцированных ассоциаций церуссита и смитсонита с гидроксидами железа (Смирнов, 1951).

Фазовый анализ (см. рис. 7.1, 7.2, 8.1, 8.2) позволяет уточнить морфологию свинцовых и цинковых минералов и дать количественную оценку легко- и труднофлотируемых разностей в исследуемом материале. Однако это не всегда позволяет судить о возможных показателях обогащения. Извлечение металлов в одноименные концентраты и качество последних в значительной степени зависят от того, насколько полно извлекаемые свинцовые и цинковые минералы высвобождаются из взаимных сростков и сростков с минералами породы при экономически и технологически приемлемой степени измельчения.

Разработанная (Абрамов, 1962 а) схема изучения характера связи извлекаемых минералов между собой и с минералами породы с учетом особенностей вещественного состава окисленных и смешанных цинковых и свинцово-цинковых руд основана на различии физических свойств (магнитной восприимчивости и плотности) минералов свинца, цинка и породы, приведена на рис. 8.3.

Результаты изучения характера связи минералов свинца и цинка между собой и с минералами породы позволяют оценить технологические показатели, которые могут быть получены при обогащении.

Очевидно, что извлечение свинца в высококачественный концентрат определяется содержанием свободных при выбранной степени измельчения свинцовых минералов, сконцентрированных в тяжелой фракции (более 4,6 г/см³). Присоединив к

Рис. 8.3. Схема изучения характера связи минералов свинца и цинка между собой и с минералами породы

ним переизмельченные свободные свинцовые минералы (тяжелая фракция — более $4,35 \text{ г/см}^3$ от разделения класса $-0,02 \text{ мм}$ немагнитной фракции) и сростки окисленных свинцовых минералов с гидроксидами железа (тяжелая фракция — более $4,35 \text{ г/см}^3$ от разделения класса $+0,02 \text{ мм}$ магнитной фракции), можно подсчитать максимально возможное извлечение свинца в одноименный концентрат и оценить качество последнего.

Максимально возможное извлечение сульфидных цинковых минералов в цинковый концентрат, по-видимому, равно их извлечению в промежуточную фракцию (от 3 до $4,6 \text{ г/см}^3$), определяемому по результатам фазового анализа данного продукта. Так как плотность сульфидных и окисленных минералов цинка примерно одинакова и разделить их в тяжелой жидкости нельзя, содержание цинка в сульфидном концентрате принимается равным $40—50 \%$. Максимально возможное содержание цинка в окисленном цинковом концентрате и извлечение в него цинка рассчитываются также на основании рационального анализа вычитанием из промежуточной фракции (от 3 до $4,5 \text{ г/см}^3$) выходов и извлечений цинка в сульфидный цинковый концентрат (расчетный) и продукт, представленный неизвлекаемыми свинцовыми и цинковыми минералами. При присоединении к вычисленному таким образом окисленному цинковому концентрату сростков окисленных цинковых минералов с гидроксидами железа (легкая фракция — менее $4,35 \text{ г/см}^3$ от разделения класса $+0,02 \text{ мм}$ магнитной фракции) можно рассчитать максимально возможное извлечение окисленных минералов цинка в одноименный концентрат и оценить при этом уменьшение содержания цинка в нем.

Ожидаемые потери свинца и цинка в отвальных хвостах определяются суммированием извлечения металлов в класс $-0,02 \text{ мм}$ магнитной фракции (где свинец и цинк входят в состав сильножелезистых глин, ярозитов и т.д.), легкую фракцию (менее $4,35 \text{ г/см}^3$) от разделения класса $-0,02 \text{ мм}$ немагнитной фракции (в которой свинец и часть цинка входят в состав слабожелезистых каолинов и часть цинка представлена переизмельченными минералами), легкую фракцию (менее $3—3,3 \text{ г/см}^3$) от разделения класса $+0,02 \text{ мм}$ немагнитной фракции (в которой крупность вкрапленности полезных минералов в породе меньше $0,02 \text{ мм}$) и в продукт, представленный неизвлекаемыми свинцовыми и цинковыми минералами. Зная общий вы-

ход отвальных продуктов, а также содержание и извлечение в них металлов, легко подсчитать содержание свинца и цинка в отвальных хвостах.

Достоверность рассмотренной методики изучения вещественного состава и оценки технологических свойств окисленных и смешанных свинцово-цинковых руд при флотации подтверждена результатами технологических исследований, проведенных на рудах месторождений Дальнего Востока России, Казахстана и Китая (Абрамов, 1986).

Вследствие особенностей вещественного состава рассматриваемых руд процесс гравитации используется обычно только в операциях предварительного обогащения. Если цинк в рудах представлен магнитным минералом франклинитом, он может быть достаточно эффективно извлечен магнитной сепарацией. Применение комбинированных схем, включающих операции обогащения и металлургии, целесообразно, если основная масса окисленных цинковых и свинцовых минералов тесно связана с минералами породы и практически не поддается флотации.

При обогащении решаются задачи эффективного отделения сульфидных и окисленных минералов цинка и свинца от породы, разделения сульфидных минералов свинца, цинка и железа, получения окисленных свинцовых и цинковых концентратов, повышения качества концентратов и комплексности использования сырья за счет доизвлечения благородных металлов, барита и пирита в отдельные продукты или концентраты, использования легкой фракции и крупнозернистой части хвостов обогащения в качестве строительных материалов и для других нужд.

Содержание цинка в цинковых концентратах различных марок при этом составляет от 40 до 56 %, свинца в свинцовых концентратах — от 40 до 74 %, барита в баритовых концентратах — от 80 до 95 %.

8.2. ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ МИНЕРАЛОВ

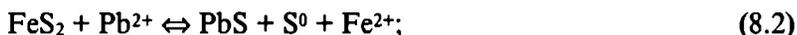
Закономерности действия реагентов на флотирруемость сульфидов цинка, железа, минералов свинца рассмотрены ранее (см. гл. 3, 6 и 7). При их совместном присутствии в процессе измель-

чения свинцово-цинковых руд окисление галенита будет замедляться контактирующими с ним зернами сульфидов цинка и железа (см. рис. 3.5) по механизму электрохимического окисления.

В результате окисления минералов возможна их взаимоактивация. Можно полагать, что активация сфалерита ионами свинца при этом будет описываться на основании реакции (8.1) уравнением (VIII.1), а активация пирита — на основании реакции (8.2) уравнением (VIII.2).



$$\lg [\text{Pb}^{2+}] = -3,02 + \lg [\text{Zn}^{2+}]; \quad (\text{VIII.1})$$

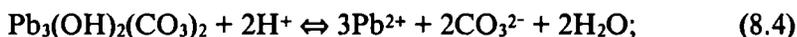


$$\lg [\text{Pb}^{2+}] = +1,21 + \lg [\text{Fe}^{2+}]. \quad (\text{VIII.2})$$

Концентрация «активирующих» ионов Pb^{2+} в жидкой фазе пульпы будет контролироваться произведением растворимости продуктов окисления сульфидных минералов. Концентрацию ионов Pb^{2+} при этом можно рассчитать на основании реакций (8.3) и (8.4) с учетом выражения для $[\text{CO}_3^{2-}]$ по уравнениям (VIII.3) при pH менее 9 и (VIII.4) при pH 9—12. Необходимую для расчетов концентрацию ионов Zn^{2+} можно вычислить на основании реакций (6.6) и (6.7) по уравнениям (VI.6) и (VI.7), а концентрацию ионов Fe^{2+} , равновесную пириту и продукту его окисления $\text{Fe}(\text{OH})_3$, можно рассчитать по уравнению (3.6).



$$\lg [\text{Pb}^{2+}] = -12,82 - \{C_0 K_8 K_9 / (K_8 K_9 + K_9 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)\}; \quad (\text{VIII.3})$$



$$\lg [\text{Pb}^{2+}] = -5,56 - 2/3 \text{ pH} - 2/3 \{C_0 K_8 K_9 / (K_8 K_9 + K_9 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2)\}. \quad (\text{VIII.4})$$

Возможность активации сфалерита и пирита ионами свинца будет зависеть от соотношения имеющейся в жидкой фазе пульпы и необходимой для активации концентрации «активи-

рующего» иона. Численные значения имеющейся их концентрации определяются из уравнений (VIII.3) (рН менее 9) и (VIII.4) (рН более 9); значения необходимой концентрации ионов свинца: для активации сфалерита — из уравнения (VIII.1) после подстановки значения $[Zn^{2+}]$ из уравнений (VI.6) и (VI.7), для активации пирита — из уравнения (VIII.2) после подстановки значения $[Fe^{2+}]$ из уравнения (3.6).

Результаты проведенных расчетов показывают (рис. 8.4), что в обычных условиях присутствие в пульпе галенита и таких свинцовых минералов, как англезит и церуссит, может вызвать активацию сфалерита (рис. 8.4, кривая $ZnS + Pb^{2+}$), но не пирита (рис. 8.4, кривая $FeS_2 + Pb^{2+}$). Причем активация сфалерита ионами свинца с позиций термодинамики менее выгодна, чем активация его ионами меди (рис. 8.4, кривые $ZnS + Pb^{2+}$ и $ZnS + Cu^{2+}$).

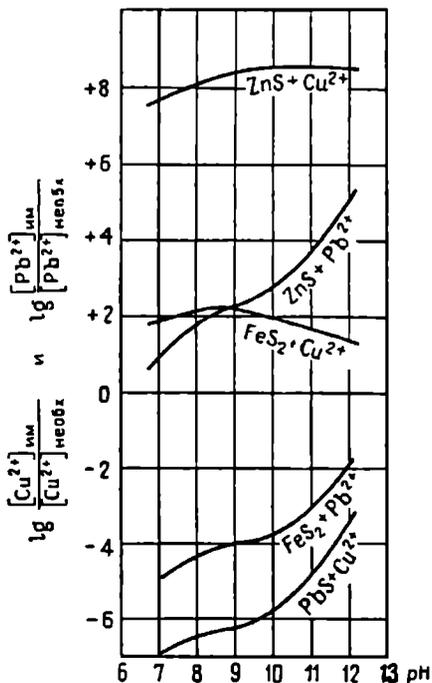


Рис. 8.4. Влияние рН на соотношение имеющейся ($[Pb^{2+}]_{им}$) и необходимой для активации сфалерита и пирита ($[Pb^{2+}]_{необ}$) концентраций ионов свинца в жидкой фазе пульпы

Необходимую для предотвращения активации сфалерита ионами Pb^{2+} концентрацию S^{2-} ионов найдем, используя в уравнении (VIII.5), полученном на основании реакции (8.5), вместо $lg [Pb^{2+}]$ значение правой части уравнения (VIII.1) после подстановки в него выражения для $lg [Zn^{2+}]$ из уравнений (VI.6) и (VI.7) [уравнение (VIII.6)]:



$$lg [S^{2-}] = -28,15 - lg [Pb^{2+}]; \quad (VIII.5)$$

$$lg [S^{2-}] = -36,83 + 2pH. \quad (VIII.6)$$

Предотвращение активации сфалерита ионами свинца [уравнение (VIII.6)] и меди [уравнение (VI.28)] требует создания в жидкой фазе пульпы практически одной и той же $[S^{2-}]$, которая резко возрастает с повышением pH. Однако при всех значениях pH она на несколько порядков больше $[S^{2-}]$, предотвращающей активацию пирита ионами Cu^{2+} . Следует также отметить, что значения необходимой для предотвращения активации сфалерита $[S^{2-}]$ при всех значениях pH и обычно используемых концентрациях ксантогената в пульпе меньше критических значений $[S^{2-}]$ при флотации сульфидов свинца. Это следует из сопоставления значений $lg [S^{2-}]$, полученных по уравнениям (VIII.6) и (7.2) для галенита.

Предотвращение активации сфалерита является важным, но не всегда достаточным условием эффективной депрессии его, поскольку сфалерит по граням спайности имеет молекулярную поверхность, может сорбировать углеводороды и, хотя и не полностью, флотироваться. Для депрессии сфалерита, не содержащего примесей меди, в таких случаях достаточно подачи одного цинкового купороса, депрессирующее действие которого на сфалерит связывают с налипанием на поверхность коллоидных цинксодержащих осадков, образующихся в пульпе в результате взаимодействия цинкового купороса с растворенной углекислотой воздуха (Абрамов, 1983).

На практике обычно вместе с цинковым купоросом подается цианид в соотношении их от 10 : 1 до 2 : 1 (режим Шерида-на — Гриссвольда). При этом часть реагента будет находиться в пульпе в виде осадков гидроксида и цианида цинка, предот-

вращающего активацию сульфидов цинка ионами меди (см. гл. 6). Используемая для депрессии сульфидов цинка и железа смесь сульфита натрия с цинковым купоросом оказывается наиболее эффективной в тех случаях, когда сульфиды цинка сильно активированы соединениями свинца и загрузка цианидов практически не оказывает влияния на их флотуемость.

Окисленные цинковые минералы — смитсонит и каламин — не флотуются даже при высоких концентрациях в пульпе бутиловых и изоамиловых ксантогенатов и дитиофосфатов, несмотря на достаточно большую плотность сорбции собирателя на их поверхности (см. рис. 3.6). Высшие ксантогенаты флотуют смитсонит из искусственных смесей минералов (Богданов и др., 1990), но непригодны при флотации руд.

Возможность флотации смитсонита и других окисленных минералов цинка с применением жирных кислот и мыл показана рядом исследователей при значениях рН около 4 и 8. Минимум между ними может быть исключен увеличением концентрации собирателя. Оптимальные значения рН пульпы при флотации руд (по результатам лабораторных исследований) находятся в пределах 8—10 (Саргоні и др., 1979). Глембоцкий и Анфимова (1966) предлагают флотировать смитсонит после предварительной двухстадийной активации его: сначала хлористым барием, в результате чего поверхность смитсонита покрывается пленкой углекислого бария, затем сульфатом натрия, в результате чего поверхность минерала покрывается серно-кислым барием и смитсонит начинает себя вести при флотации как барит. Жирные кислоты и мыла не получили пока практического применения из-за отсутствия эффективных и селективно действующих депрессоров минералов породы.

Для повышения селективности флотации минералов окисленного цинка предложены реагенты, селективно осаждающие, связывающие цинк или образующие с ним внутрикомплексные соединения: гидрооксихинолин, энантороданин, краситель N-октилметаленовый синий, оксимы алкилсалициловых альдегидов, соли алкилгидроксамовых кислот. Однако применение таких реагентов в значительной степени осложняется и в большинстве случаев полностью исключается из-за их чрезмерной чувствительности к солям и шламам, обычно присутствующим в окисленных рудах в значительном количестве.

Более эффективными собирателями смитсонита, по данным Ф. Гати и А.М. Годена (1959), являются меркаптаны с 6—8 атомами углерода, а также дитиокарбаматы. При этом, как показано Ф. Гати и М. Реем на рудах, меркаптаны эффективно флотируют не только смитсонит, но и водный силикат цинка — каламин, что связывается ими с основным характером этого силиката. Предварительная сульфидизация перед подачей собирателя значительно улучшает результаты флотации (Богданов и др., 1990). Однако меркаптаны не получили практического применения из-за необходимости высоких расходов, обусловленных как легкой окисляемостью меркаптанов с переходом в неактивное состояние, так и трудной диспергируемостью их в жидкой фазе флотационной пульпы. Кроме того, меркаптаны труднодоступны и дороги, имеют неприятный запах и ядовиты.

А.И. Андреева (СССР) и К.В. Девис (США) впервые показали, что флотация окисленных цинковых минералов сульфгидрильными собирателями протекает наиболее интенсивно после сульфидизации их поверхности при подогреве и активации ее, как и при флотации сульфидов цинка медным купоросом (Абрамов, 1986). Если сульфидизация осуществляется при комнатной температуре, то сульфидизированные карбонаты цинка флотируются хуже, что объясняется малой устойчивостью сульфидной пленки на поверхности минерала, а также тем, что осадок сульфида цинка при низких температурах имеет резко выраженное коллоидное строение (Глембоцкий и Анфинова, 1966). Повышение температуры пульпы при сульфидизации окисленных цинковых минералов до 60 °С обеспечивает получение более плотного и менее водного осадка сульфидных соединений на их поверхности. Дальнейшее повышение температуры пульпы при сульфидизации не приводит к заметному изменению флотационных свойств минералов.

Плотность Γ сульфидной пленки на поверхности смитсонита и каламина увеличивается с увеличением исходной концентрации C_0 сульфидизатора в соответствии с уравнением

$$\lg \Gamma = \lg a + (1/n) \lg C_0,$$

причем сульфидная пленка растет на смитсоните быстрее, чем на каламине. Максимальная скорость сульфидизации каламина наблюдается при pH 6,9, смитсонита — при pH 7,3. Увеличение

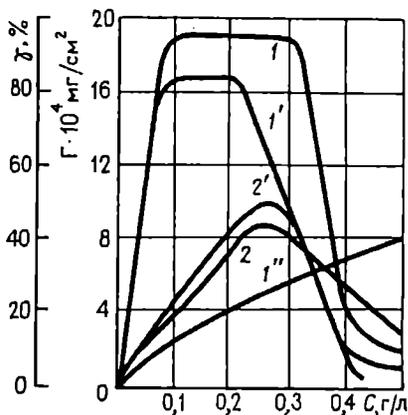
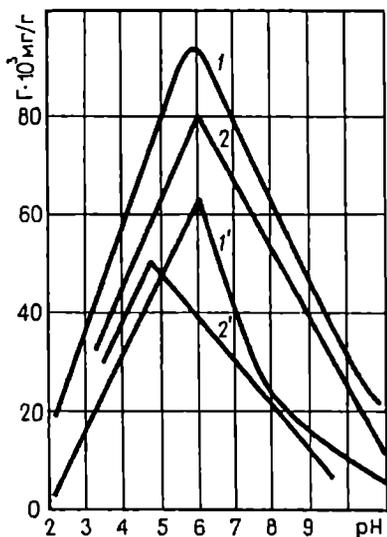


Рис. 8.5. Влияние pH на сорбцию Г ионов меди на поверхности несulfидизированных (1', 2') и sulfидизированных (1, 2) смитсонита (1, 1') и каламина (2, 2')

Рис. 8.6. Влияние концентрации C сернистого натрия на сорбцию Г серы (1''), ксантогената (1, 2') и флотуемость γ (1, 2) смитсонита (1, 1', 1'') и каламина (2, 2') (по данным С.И. Митрофанова)

pH раствора с 6,9 до 11 уменьшает поглощение серы поверхностью каламина в 10 раз, поверхностью смитсонита — в 2 раза. С повышением температуры раствора с 10 до 67 °C скорость sulfидизации увеличивается для смитсонита в 5,5 раза, для каламина — в 4 раза (Митрофанов, 1967). Сероводород является значительно более эффективным sulfидизатором, чем сернистый натрий (Глембоцкий и Анфимова, 1966). Методом электронной спектроскопии установлено, что фиксация серы на атомах цинка сопровождается образованием sulfида цинка (Carponi и др., 1979).

Закономерности сорбции ионов меди на окисленной и sulfидизированной поверхности смитсонита и каламина (рис. 8.5) аналогичны полученным на сфалерите (см. рис. 5.5). Избыток sulfидизатора вызывает бесполезный расход медного купороса, который осаждается в виде труднорастворимых sulfидов меди в объеме раствора.

Сульфидизация и активация минералов медным купоросом резко увеличивают плотность сорбции ксантогенатов и дитиофосфатов на их поверхности. Максимальная сорбция собирателя и флотуруемость минералов наблюдаются при рН 9,5—10. Повышение температуры увеличивает сорбцию собирателя незначительно.

Максимальная сорбция ксантогената на сульфидизированной поверхности смитсонита и каламина наблюдается при сравнительно невысоких концентрациях медного купороса. Увеличение концентрации медного купороса вызывает значительное понижение сорбции ксантогената (Глембоцкий и Анфимова, 1966) за счет осаждения его в объеме раствора в виде ксантогената меди.

Увеличение расхода сернистого натрия при постоянном расходе собирателя и медного купороса вызывает сначала повышение, а затем падение извлечения смитсонита и каламина при флотации (рис. 8.6).

Лимонит, оксиды железа и охристо-глинистые шламы интенсивно поглощают сульфидизатор, уменьшают плотность сорбции ксантогената на поверхности смитсонита и резко ухудшают его флотуруемость, которую можно восстановить только при очень высоких расходах собирателя. Это является одной из причин необходимости предварительного обесшламливания исходного материала при использовании для флотации окисленных цинковых минералов метода Андреевой — Девиса, заключающегося в предварительной сульфидизации минералов при температуре пульпы 50—60 °С, активации медным купоросом и последующей флотации амиловым или изоамиловым ксантогенатом и дитиофосфатом при обычной температуре (Абрамов, 1986).

Разработанный М. Реем метод заключается в предварительной сульфидизации исходного продукта при обычной температуре и последующей флотации цинковых минералов первичными алифатическими аминами. В этих условиях амины являются собирателями как карбонатов (смтсонита, гидроцинкита) и силикатов (каламина, виллемита), так и сфалерита и не проявляют заметного коллектирующего действия на карбонаты щелочно-земельных металлов и кварц.

Удовлетворительное объяснение закономерностей гидрофобизации и флотации различных минералов катионными собирателями (рис. 8.7, а, б) можно получить только при одно-

временном учете в каждом конкретном случае состояния минеральной поверхности, знака и величины ее заряда (рис. 8.7, *в, з*) и состояния самого амина в растворе, который в кислой среде находится в основном в виде ионов, а в щелочной — в виде молекул (Абрамов, 1993).

Например, гидрофобизацию поверхности церуссита (см. рис. 8.7, *а*) при рН 7—9 (в отсутствие сульфидизатора) можно отнести за счет преимущественной сорбции именно ионов амина. Этому способствуют высокий отрицательный заряд поверхности (рис. 8.7, *в*) и преимущественно ионная форма состояния амина в растворе. Резкое понижение отрицательного заряда поверхности церуссита при рН более 10 вместе с резким падением концентрации ионной формы амина приводит к быстрой и полной депрессии данного минерала.

Отсутствие гидрофобизации поверхности кальцита и лимонита (см. рис. 8.7, *а*) в области существования амина в растворе преимущественно в ионной форме объясняется тем, что сорбция ионов амина (в противоположность церусситу) затрудняется положительным зарядом поверхности данных минералов (см. рис. 8.7, *в*). Резкое повышение гидрофобности поверхности кальцита при рН более 10 обусловлено благоприятными условиями для сорбции молекул амина: низким отрицательным зарядом поверхности и преимущественно молекулярной формой состояния амина в растворе. В отличие от кальцита молекулярная сорбция амина на поверхности лимонита затрудняется высоким отрицательным зарядом его поверхности и значительной гидратацией поверхностных мицелл гидроксида железа.

Область максимальной флотуемости окисленных цинковых минералов каламина и смитсонита (см. рис. 8.7) совпадает с областью оптимальных условий для молекулярной адсорбции амина на их поверхностях. При этом нет оснований для отрицания возможности образования в данных условиях, например, на поверхности смитсонита комплексных цинк-аминных соединений типа $\text{Me}(\text{RNH}_2)_x^{n+}$.

Более широкие пределы рН, соответствующие благоприятным условиям молекулярной сорбции амина на поверхности смитсонита, каламина и церуссита и флотации данных минералов, достигаются в среде сернистого натрия (см. рис. 8.7, *б*) при высокой концентрации ионов S^{2-} и HS^- в растворе. Это объясняется

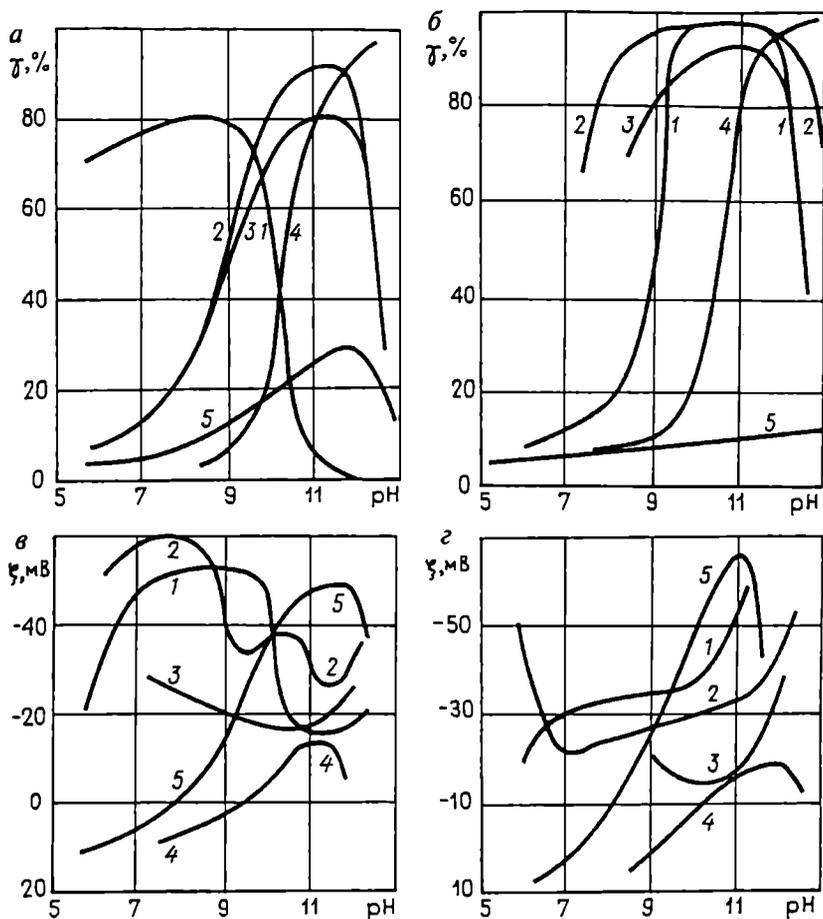


Рис. 8.7. Влияние pH, создаваемого NaOH (а, в) и Na₂S (б, г), на флотуруемость γ (а, б) уксусно-кислым лауриламином (9 мг/л для NaOH и 4,9 мг/л для Na₂S) и на ξ -потенциал (в, г) церуссита (1), смитсонита (2), каламина (3), кальцита (4) и лимонита (5)

как минимальными значениями электрокинетического потенциала поверхности сульфидизированных минералов, так и невозможностью существования при высокой концентрации сульфидных ионов каких-либо промежуточных соединений на поверхности, так как произведения растворимости сульфидов свинца и цинка гораздо меньше, чем любых других соединений данных металлов.

То, что поверхность сульфидов и сульфидизированного церуссита в определенных условиях обладает выраженной способностью к молекулярной сорбции, подтверждается данными по флотации одним пенообразователем (рис. 3.1). Н.А. Гельд связывает это с тем, что сульфиды, имеющие решетки, образованные анионом с малым сродством к электрону и металлами с большими потенциалами ионизации, могут быть отнесены к типу «атомных», наиболее способных к молекулярной сорбции (Абрамов, 1986). В то же время условия молекулярной сорбции в среде сернистого натрия на поверхности кальцита (см. рис. 8.7, б), не способного покрываться сульфидной пленкой, почти не отличаются от таковых в среде едкого натра (см. рис. 8.7, а) и других щелочных агентов (Абрамов и др., 1982).

Резкое падение флотиремости церуссита, смитсонита и каламина в среде сернистого натрия, а также смитсонита и каламина в среде едкого натра (см. рис. 8.7, а, б) при рН более 12 можно связать с резким ростом заряда поверхности и, следовательно, с ухудшением условий молекулярной сорбции амина.

Отсутствие депрессии кальцита в среде едкого и сернистого натрия (см. рис. 8.7, а, б) объясняется тем, что повышение рН более 12 сопровождается даже некоторым снижением отрицательного заряда его поверхности (см. рис. 8.7, в, г), т. е. оптимальные условия молекулярной сорбции амина при повышении рН сохраняются.

В оптимальных условиях флотации минералов цинка, когда амин практически полностью представлен молекулярной формой (рН 11), закономерности изменения флотиремости минералов при изменении длины углеводородной цепи и строения первичных алифатических аминов не зависят от характера поверхности минерала. Для всех исследуемых минералов (рис. 8.8) получены совершенно аналогичные зависимости (Абрамов, 1962 б).

Наиболее эффективная флотация окисленных цинковых (см. рис. 8.8) и других минералов достигается при применении прямоцепочечных алифатических аминов с аминогруппой, расположенной на конце насыщенной углеводородной цепи (лауриламмин, пальмитинамин, стеариламмин). Притом амин тем активнее, чем длиннее его углеводородная цепь. Например, пальмитинамин (C₁₅) является более сильным собирателем, чем лауриламмин (C₁₂), но гораздо слабее стеариламина (C₁₇).

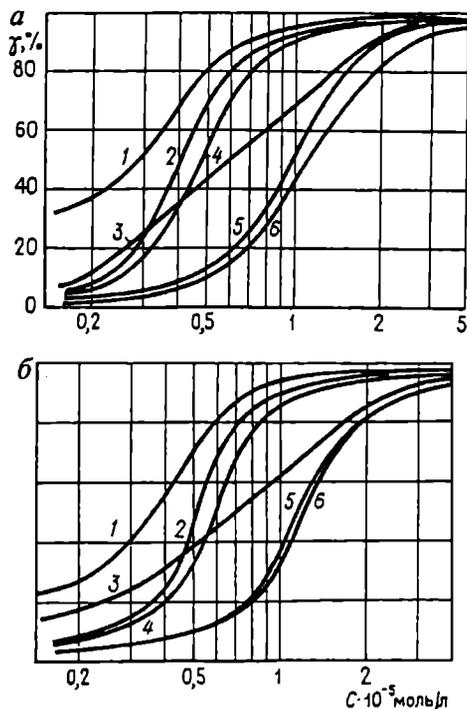


Рис. 8.8. Влияние длины углеводородной цепи и строения первичных алифатических аминов на флотирuemость γ смитсонита (а) и каламина (б) в среде Na_2S при pH 11:

1 — стеариламинацетат (C_{17}); 2 — пальмитинаминацетат (C_{15}); 3 — олеиламинацетат (C_{17}); 4 — лауриламиначетат (C_{12}); 5 — АНП (C_{13} — C_{15}); 6 — ИМ-11 (C_{13} — C_{15})

Введение двойной связи в углеводородный радикал амина ухудшает флотационную активность амина. Так, непредельный амин — олеиламин — гораздо более слабый собиратель, чем предельный — стеариламин, хотя углеводородные цепи обоих собирателей содержат одинаковое число атомов углерода.

Разветвление углеводородной цепи и смещение аминогруппы в положение 2, 3 и т.д., как это имеет место в катионных реагентах АНП и ИМ-11, также снижают активность амина. Например, собирательное действие прямоцепочечного амина на смитсонит тем меньше, чем дальше от конца углеводородной цепи расположена аминогруппа (Абрамов, 1986).

Можно полагать, что основная причина влияния строения первичных алифатических аминов на их гидрофобизирующее действие — возможность образования плотного слоя собирателя на поверхности флотируемых минералов.

Минерал стремится навязать сорбирующемуся на нем веществу свой тип кристаллизации. Поэтому прямоцепочечные первичные амины с концевой аминогруппой, площадь поперечного сечения углеводородной цепи которых близка к средней площади, приходящейся на один анион поверхности минерала, могут образовывать на поверхности наиболее плотные адсорбционные пленки. Возможность образования таких пленок у непредельных аминов (например, олеиламина), имеющих непрямолинейную форму их молекул, гораздо меньше. Еще меньше она при разветвлении углеводородной цепи или смещении аминогруппы в положение 2, 3, как у реагентов АНП и ИМ-11 (аминов изостроения).

Усиление гидрофобизирующего действия в ряду прямоцепочечных аминов с аминогруппой в положении 1 при увеличении длины углеводородной цепи может быть обусловлено как более эффективной сорбцией, так и более эффективным гидрофобизирующим действием за счет большей длины аполярного радикала (аналогично тому, как это имеет место в случае анионных собирателей).

Наибольшее депрессирующее действие на смитсонит, каламин и кальцит в отсутствие сульфидизатора при рН 11 (рис. 8.9), когда гидрофобизация минералов обусловлена в основном сорбцией молекул амина, оказывают соли меди, свинца, цинка и трехвалентного железа. Соли кальция и алюминия депрессируют лишь каламин; они практически не влияют на флотацию смитсонита и даже активируют кальцит. Резкое депрессирующее действие жидкого стекла и гексаметафосфата натрия проявляется только на кальците, гораздо слабее — на каламине и практически не сказывается на флотации смитсонита. Карбоксиметилцеллюлоза, не оказывая никакого влияния на флотацию цинковых минералов, лишь в незначительной степени депрессирует кальцит (Абрамов, 1960).

Депрессирующее действие солей и реагентов обусловлено их способностью образовывать на поверхности минерала гидролизующие соединения, связывать собиратель в виде комплексных соединений и образовывать шламы, гидрофилизующие поверхность минерала.

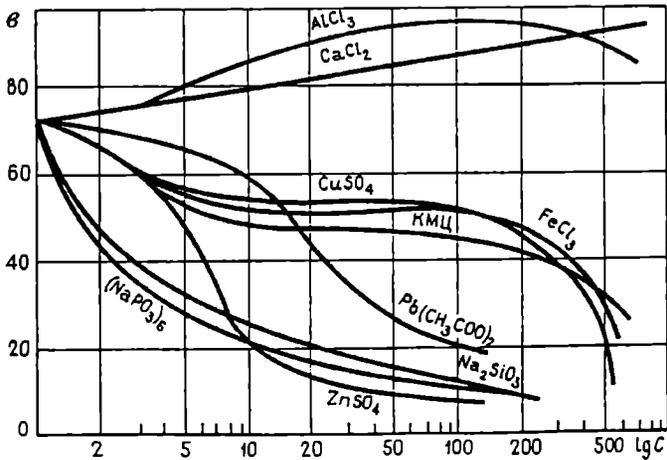
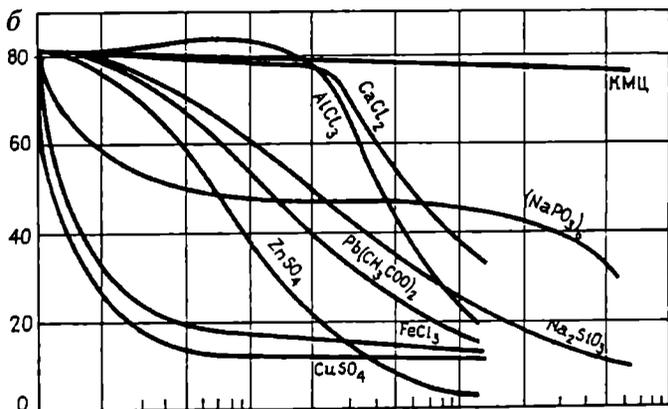
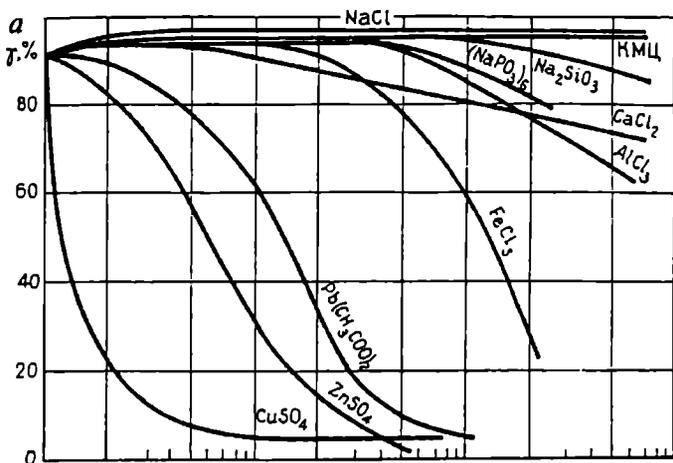


Рис. 8.9. Влияние концентрации C (мг/л) растворимых солей на флотируемость γ смитсонита (а), каламина (б), кальцита (в) лауриламином (4,9 мг/л) при рН $11 \pm 0,1$, создаваемом NaOH

Так, депрессирующее действие солей свинца на цинковые минералы и кальцит при рН 11 можно отнести за счет образования гидрофильных сорбционных комплексов при взаимодействии гидроксида свинца с карбонатом кальция на поверхности кальцита и с дигидрооксикарбонатом цинка на поверхности цинковых минералов. Аналогичным образом можно объяснить депрессирующее действие гексаметафосфата натрия на кальцит. Кроме того, следует учесть, что действие гексаметафосфата сопровождается резким и необратимым повышением отрицательных значений электрокинетического потенциала кальцита и, следовательно, приводит к существенному ухудшению условий молекулярной сорбции амина (Абрамов, 1960).

Возможность образования гидрофильных сорбционных комплексов допустима также при взаимодействии солей кальция и алюминия с силикатным каркасом решетки каламина и жидкого стекла с поверхностью кальцита. По аналогии с кварцем и другими силикатными минералами возможно также хемосорбционное взаимодействие солей железа с силикатным каркасом каламина. Однако основное депрессирующее действие солей железа на цинковые минералы и кальцит при рН 11, по-видимому, заключается в образовании на поверхности минералов шламовых покрытий гидроксида железа. Этому способствует низкий заряд поверхности названных минералов и малый размер образующихся шламистых частиц.

Депрессия цинковых минералов и кальцита солями меди и цинка обусловлена взаимодействием их с собирателем и осаждением его в объеме раствора в виде труднорастворимых комплексных соединений типа $Me(RNH_2)_x^{n+1}$. Тот факт, что при рН 11 основную роль при депрессии цинковых минералов и кальцита играет взаимодействие солей меди и цинка с собирателем, а не сорбция их на поверхности, подтверждается следующим (Абрамов, 1960):

- при добавке лауриламина к щелочным растворам (рН 11) солей цинка образуется объемистый осадок, что свидетельствует о наличии химической реакции между ними в данных условиях;

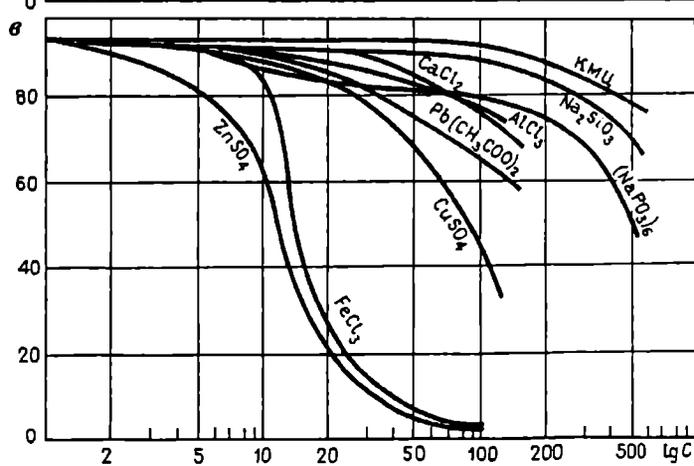
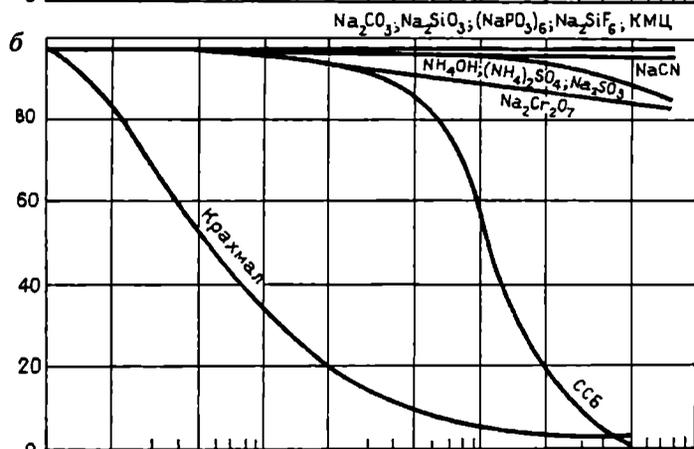
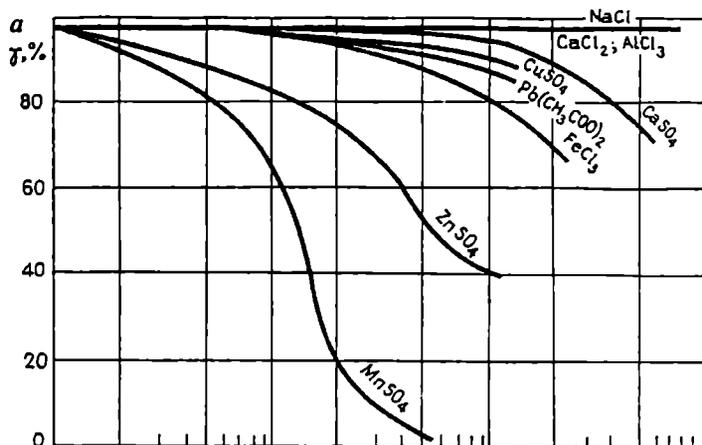


Рис. 8.10. Влияние концентрации C (мг/л) растворимых солей на флотирuemость γ смитсонита (*a*, *б*) и каламина (*в*) лауриламином (4,9 мг/л) при $pH\ 11 \pm 0,1$, создаваемом Na_2S .

Здесь и далее ССБ — сульфитно-спиртовая барда, КМЦ — карбоксиметил-целлюлоза

- подача цинкового купороса при $pH\ 11$ практически не влияет на электрокинетический потенциал поверхности смитсонита, т.е. условия молекулярной сорбции амина сохраняются;
- депрессия минералов полностью предотвращается, если после обработки щелочной раствор соли меди или цинка декантировать или отфильтровать, а флотацию минерала амином провести на свежем щелочном растворе;
- депрессия минералов солями меди и цинка в значительной степени предотвращается подачей реагентов, способных разрушить металл-аминный комплекс меди или цинка (гидроксид, аммония, цианид натрия), тогда как другие реагенты (например, сода) практически не оказывают влияния в этом случае на флотирuemость минералов в присутствии солей меди и цинка.

Депрессирующее действие солей может быть почти полностью предотвращено, если флотацию минералов свинца и цинка проводить в среде сернистого натрия (рис. 8.10, 8.11). В этих условиях образование на поверхности сульфидизирующихся минералов (под действием растворимых солей) каких-либо промежуточных гидрофилизующих соединений или осаждение собирателя в объеме пульпы солями меди и цинка в виде металл-аминных соединений вряд ли возможно, так как произведение растворимости сульфидов тяжелых металлов гораздо меньше произведений растворимости любых других их соединений. При этом депрессирующее действие солей тяжелых металлов на цинковые минералы (см. рис. 8.10) и церуссит (см. рис. 8.11) предотвращается в среде сернистого натрия тем легче, чем менее растворим сульфид, образуемый катионом соли (Абрамов, 1960).

Наименее устранимо депрессирующее влияние цинковых и марганцевых солей на цинковые минералы и солей железа на церуссит. В то же время выяснилось, что многие неорганиче-

ские реагенты (цианид, хромпик, кремнефтористый натрий и др.), оказывающие значительное влияние на флотацию анионными собирателями, а также карбоксиметилцеллюлоза в этом случае практически не влияют на катионную флотацию минералов свинца и цинка (см. рис. 8.10, б и 8.11, б).

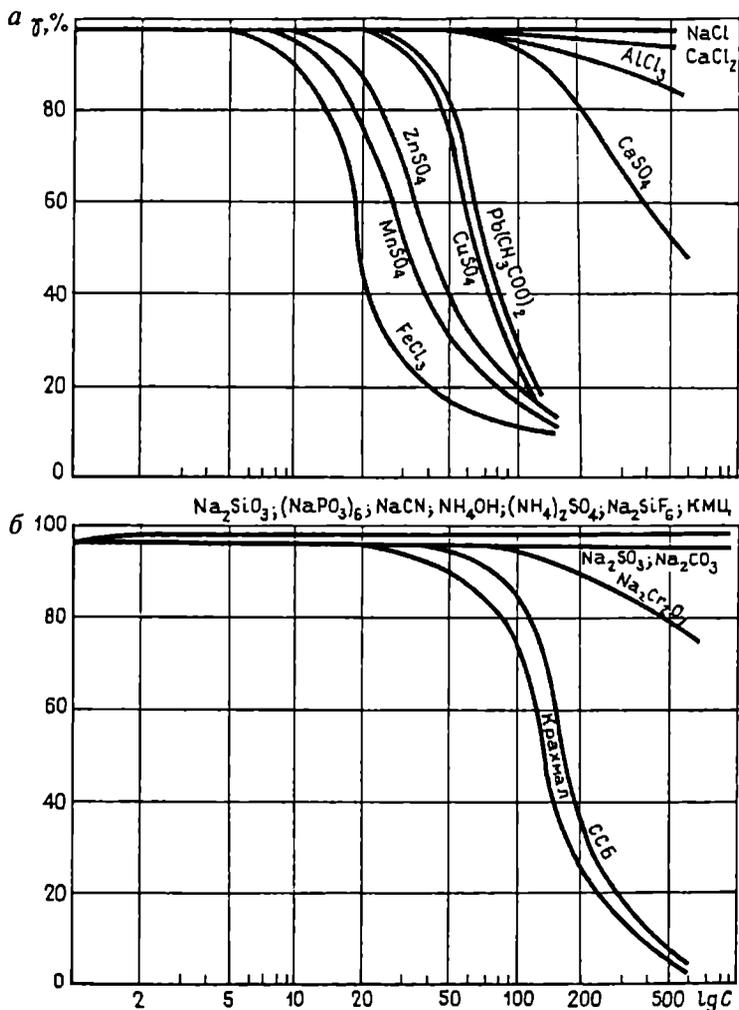


Рис. 8.11. Влияние концентрации C (мг/л) растворимых солей (а) и реагентов (б) на флотирруемость γ церуссита лауриламином (4,9 мг/л) при pH $11 \pm 0,1$, создаваемом Na₂S

В случае же кальцита (рис. 8.12), не обладающего способностью сульфидизироваться, депрессирующее действие растворимых солей в среде сернистого натрия выражено еще сильнее, чем в среде едкого натра. Очевидно, что рассмотренные причины депрессирующего действия солей на кальцит не только не устраняются, но и несколько усиливаются депрессирующим влиянием на кальцит среды самого сернистого натрия (Абрамов и др., 1982).

Возможность депрессии кальцита при pH 11 жидким стеклом и гексаметафосфатом, не влияющим и на флотацию сульфидизированных цинковых минералов (смитсонита, каламина) и церуссита, является предпосылкой успешной селекции названных минералов от кальцита.

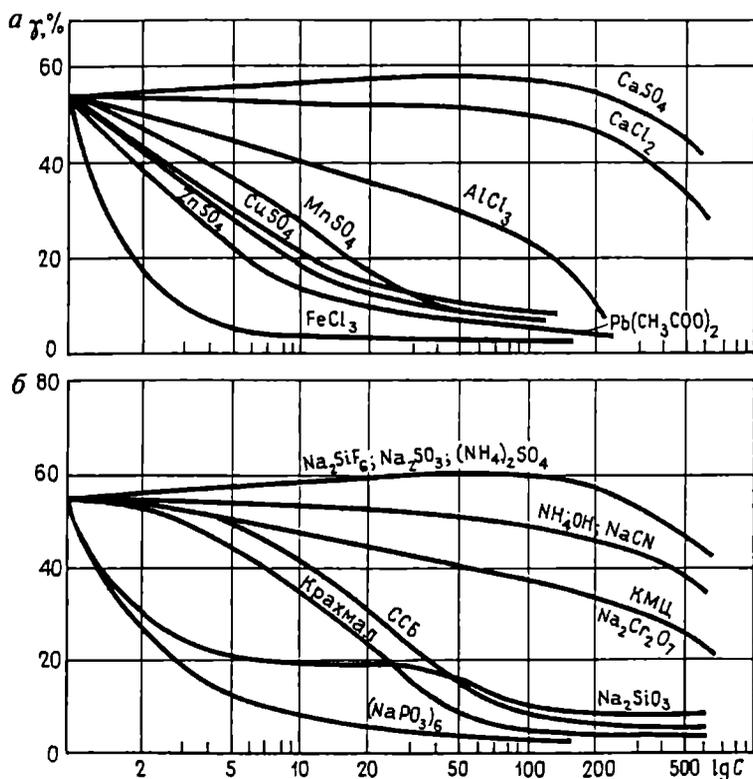


Рис. 8.12. Влияние концентрации C (мг/л) растворимых солей (а) и реагентов (б) на флотируемость γ кальцита лауриламином (4,9 мг/л) при pH 11, создаваемом Na_2S

Можно полагать, что основной причиной депрессирующего действия солей тяжелых металлов в среде сернистого натрия (рН 11) как на кальцит, так и при более высоких концентрациях на цинковые минералы и церуссит служит появление на их поверхности шламовых покрытий из образующихся в объеме пульпы сульфидов. Этому способствует низкий заряд поверхности кальцита, смитсонита, каламина и церуссита (20—40 мВ) и образующихся под действием сернистого натрия в объеме пульпы сульфидов (15—25 мВ). Небольшие размеры шламистых частиц этих сульфидов и флокулирующее действие на них амина также способствуют образованию шламовых покрытий на поверхности минералов.

Результаты проведенных исследований (рис. 8.13) показали (Абрамов, 1961), что как первичные глинистые шламы (–0,01 мм) полностью окисленной свинцово-цинковой руды, так и тонкие классы (той же крупности) кальцита, лимонита, смитсонита и церуссита, являющихся основными компонентами вторичных шламов, оказывают значительное влияние на флотацию исследуемых минералов катионным собирателем. Причем степень депрессирующего действия шламов зависит от природы их частиц, характера флотируемого минерала и вида щелочного реагента, создающего среду.

По депрессирующему действию на смитсонит, каламин, церуссит и кальцит в щелочной среде (рН 11), создаваемой едким натром, шламы можно расположить в следующий ряд: глинистые шламы руды > шламы церуссита > шламы смитсонита > шламы лимонита > шламы кальцита. При флотации минералов в среде сернистого натрия (рН 11) ряд депрессирующего действия шламов несколько иной: шламы смитсонита \geq \geq шламы церуссита > глинистые шламы руды \geq шламы лимонита > шламы кальцита. Только при флотации церуссита (см. рис. 8.13, в) шламы руды или лимонита оказывают большее депрессирующее действие, чем шламы самого церуссита.

Наибольшей депрессии шламами подвержен нерудный минерал кальцит (см. рис. 8.13, г). Гораздо слабее депрессирующее действие шламов на рудные минералы смитсонит, каламин и церуссит (см. рис. 8.13). Причем шламы действуют гораздо сильнее на флотацию кальцита в среде сернистого натрия, а цинковых минералов — в среде едкого натра.

Флотация цинковых минералов и церуссита в среде сернистого натрия позволяет в значительной степени устранить вредное влияние как первичных, так и вторичных шламов. Например, депрессирующее действие глинистых шламов руды на эти минералы проявляется лишь при содержании шламов более 15 % общей массы навески (см. рис. 8.13).

Основные причины депрессирующего действия шламов при флотации — поглощение катионного собирателя развитой поверхностью шламов и образование шламовых покрытий на поверхности зерен флотируемого минерала.

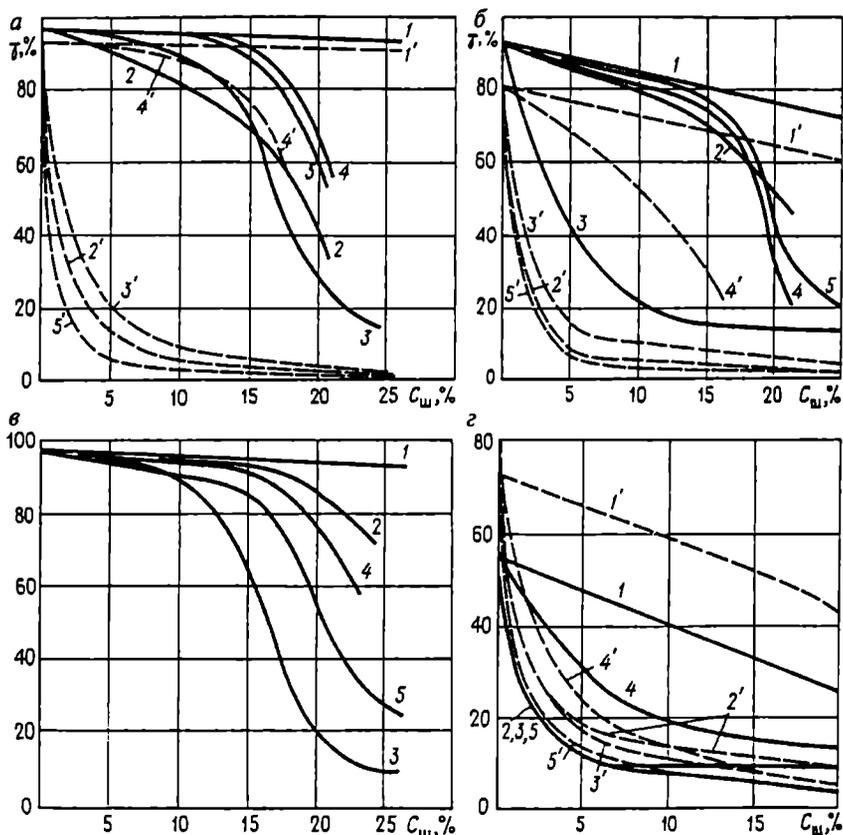


Рис. 8.13. Влияние содержания $C_{ш}$ шламов кальцита (1, 1'), церуссита (2, 2'), смитсонита (3, 3'), лимонита (4, 4') и руды (5, 5') крупностью $-0,01$ мм на флотируемость γ смитсонита (а), каламина (б), церуссита (в) и кальцита (з) в среде NaOH (1' - 5') и Na_2S (1 - 5) при $\text{pH } 11 \pm 0,1$

По убывающей способности к поглощению собирателя из раствора едкого натра (рН 11) шламы можно расположить в следующий ряд: шламы руды > шламы смитсонита > шламы лимонита > шламы кальцита > шламы церуссита, а в щелочном растворе сернистого натрия (рН 11): шламы руды > шламы смитсонита > шламы церуссита > шламы кальцита > шламы лимонита.

Для хорошо флотирующихся минералов (таких, как смитсонит и церуссит при флотации в растворе сернистого натрия) основной причиной депрессирующего действия шламов, однако, является не поглощение собирателя их развитой поверхностью, а образование шламовых покрытий. Экспериментально установлено, что налипание шламов может быть значительным. При этом плотность шламовых покрытий на поверхности крупных частиц зависит не только от соотношения электрокинетического потенциала тонких и крупных частиц, но и от степени гидрофобности их поверхности.

Так, в присутствии гидрофильных шламов лимонита последовательное уменьшение плотности шламового покрытия на поверхности кальцита, смитсонита и церуссита в растворе сернистого натрия обусловлено соответственным возрастанием ξ -потенциала в ряду этих минералов (см. рис. 8.7, з). Понижение ξ -потенциала поверхности минералов и шламов лимонита в растворе едкого натра, как и следовало ожидать, увеличивает плотность шламовых покрытий при сохранении зависимости (в ряду минералов) от значения их ξ -потенциала (см. рис. 8.7, в).

Можно полагать, что более высокая плотность любых шламовых покрытий на смитсоните в растворе едкого натра по сравнению с раствором сернистого натрия объясняется именно меньшими значениями ξ -потенциала как самого смитсонита, так и шламов в растворе едкого натра. Для менее гидрофобного минерала — кальцита — аналогичная картина наблюдается лишь в случае гидрофильных шламов лимонита и слабогидрофобных шламов самого кальцита. При гидрофобных шламах смитсонита и церуссита в растворе сернистого натрия плотность шламовых покрытий гораздо больше, чем в растворе едкого натра, несмотря на более высокий в этом случае заряд как самого минерала, так и шламов.

Степень гидрофобности самих минералов также влияет на налипание шламов. Например, в растворе сернистого натрия плотность шламового покрытия из кальцита на более гидро-

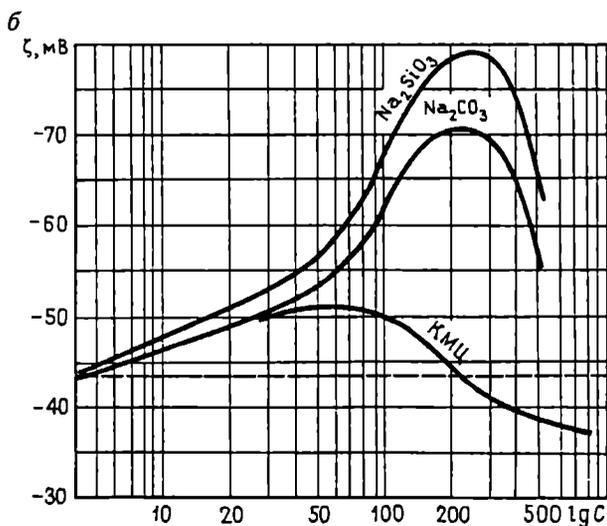
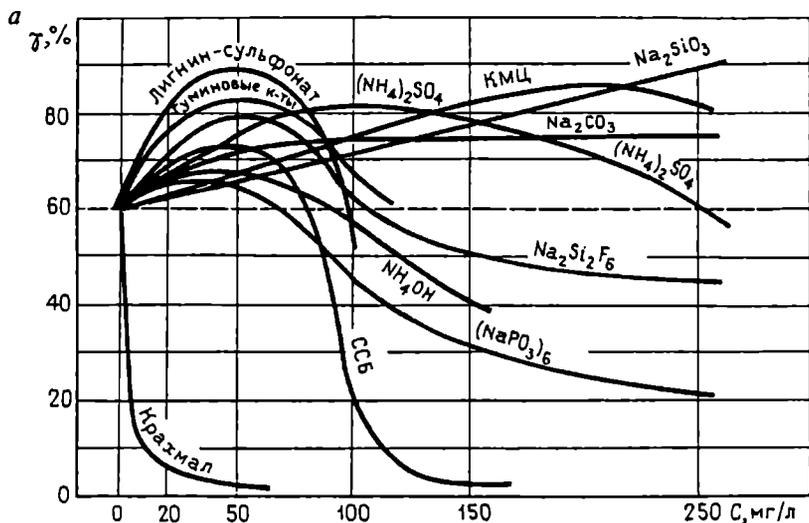


Рис. 8.14. Влияние концентрации C (мг/л) реагентов на депрессирующее действие глинистых шламов окисленной свинцово-цинковой руды при флотации смитсонита в среде Na_2S (рН 11) при содержании шламов в навеске 20 % (а) и на электрокинетический потенциал ζ глинистых шламов руды (б)

фобном в этих условиях церуссите почти в два раза больше, чем на смитсоните, хотя ξ -потенциал смитсонита меньше, чем церуссита (см. рис. 8.7, з).

Устранить образование шламовых покрытий на поверхности флотируемых минералов возможно при применении лишь тех реагентов, которые приводят к увеличению ξ -потенциала шламов, снижению степени их гидрофобности или одновременно к тому и другому.

Так, флотация основного окисленного цинкового минерала — смитсонита — в присутствии глинистых шламов руды может быть в значительной степени активирована с помощью неорганических и органических реагентов. Из них наиболее эффективны карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), жидкое стекло, сода, а также (при небольших расходах) лигнин-сульфонат и гуминовые кислоты (рис. 8.14, а). При этом активирующее действие жидкого стекла и соды вызывается резким увеличением ξ -потенциала шламов (рис. 8.14, б), что затрудняет образование шламового покрытия и уменьшает плотность его на поверхности зерен смитсонита. Кроме того, повышение заряда ухудшает условия сорбции дипольных молекул амина самой поверхностью шламов, т. е. снижает степень поглощения собирателя из раствора.

Активирующее действие КМЦ, относящейся к высокомолекулярным соединениям с гидратирующими анионными полярными группами, как видно из рис. 8.14, б, не сопровождается значительным изменением заряда шламов и объясняется, вероятно, гидрофилизацией поверхности глинистых шламовых частиц и ухудшением условий налипания их на зерна флотируемого минерала. Так как КМЦ закрепляется на минералах не только хемосорбционно, но и путем молекулярной сорбции или сорбции ассоциатов (Абрамов, 1993 а), поверхность шламовых частиц глины, рассматриваемой в настоящее время как совокупность пластинчатых молекул (Богданов и др., 1990; Абрамов и др., 1991 б), можно считать наиболее благоприятным объектом для закрепления КМЦ.

Флотация смитсонита в присутствии одноименных шламов может быть активирована жидким стеклом и гексаметафосфатом натрия; в присутствии шламов церуссита — содой, жидким стеклом и сульфатом аммония; в присутствии шламов лимонита — содой, КМЦ, сульфатом аммония, а также небольшими количествами сульфитно-спиртовой барды (рис. 8.15).

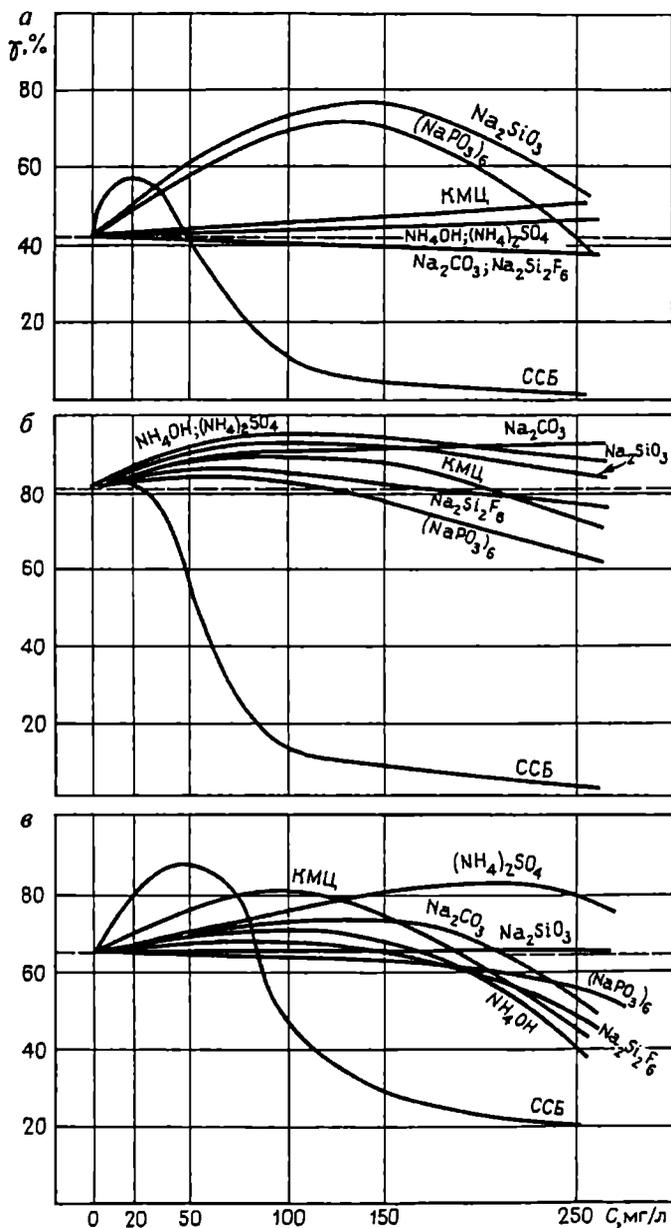


Рис. 8.15. Влияние реагентов на депрессирующее действие шламов смитсонита (а), церуссита (б) и лимонита (в) крупностью 0,01 мм при флотации смитсонита в среде Na_2S ($\text{pH } 11 \pm 0,1$; содержание шламов лимонита в навеске 20 %)

Таким образом, вредное влияние шламов при умеренном содержании их в пульпе может быть почти полностью предотвращено соответствующим подбором реагентов. Однако следует ожидать, что по мере увеличения содержания шламов в руде трудности устранения их депрессирующего действия на полезные минералы резко возрастут и для получения удовлетворительных технологических показателей обогащения руду, по-видимому, экономичнее предварительно обесшламливать. Особенно это справедливо по отношению к окисленным сильно ожелезненным свинцово-цинковым рудам с большим содержанием разрушенного охристо-глинистого материала, когда любая операция механического воздействия на руду приводит к обильному образованию глинистых шламов.

Наиболее успешной селективной флотации окисленных минералов свинца и цинка из руд при применении катионных собирателей следует ожидать в среде сернистого натрия по следующим соображениям (Абрамов и др., 1979):

- при высокой концентрации ионов S^{2-} и HS^- в растворе (рН 10—12) наблюдается наиболее интенсивная флотация церуссита и цинковых минералов, что обусловлено оптимальными условиями сорбции амина на их поверхности в данных условиях;
- сульфидизирующие свойства сернистого натрия позволяют в значительной степени предотвращать депрессирующее действие растворимых солей на окисленные минералы свинца и цинка. В этих условиях образование на поверхности сульфидизирующихся минералов (под действием растворимых солей) каких-либо промежуточных гидрофилизирующих соединений или осаждение собирателя в объеме пульпы солями меди и цинка в виде металл-аминных соединений типа $Me(RNH_2)_x^{n+}$ вряд ли возможно, так как произведения растворимости сульфидов тяжелых металлов гораздо меньше произведений растворимости любых других их соединений, а также меньше констант нестойкости соответствующих металл-аминных соединений;
- среда сернистого натрия позволяет в значительной степени устранить вредное влияние, оказываемое на флотацию полезных минералов тонкими шламами;
- в присутствии сернистого натрия несколько ухудшается флотирруемость минералов породы (кальцита и лимонита)

и они становятся более чувствительными к растворимым солям и шламам, чем в среде, не содержащей сульфидизатора.

Результаты изучения флотационных свойств других минеральных компонентов, характерных для окисленных и смешанных цинковых и свинцово-цинковых руд (доломита, магнезита, малахита, кварца, серицита и др.) в среде сернистого натрия (рис. 8.16, а), показали, что окисленные минералы меди (малахит и кристаллическая разновидность хризоколлы) также могут быть сфлотированы катионным реагентом в оптимальных условиях флотации окисленных минералов свинца и цинка.

Магнезит и доломит (см. рис. 8.16, а) в отличие от кальцита имеют два максимума флотации: при рН 7,5—8,5 и при рН более 11,5. Однако при рН 11 все карбонаты щелочно-земельных металлов (кальцит, доломит и магнезит) обладают примерно одинаковой флотируемостью (рис. 8.16, б).

С точки зрения селективной флотации наиболее нежелательными минералами породы являются кварц и серицит (см. рис. 8.16, б), оптимальные условия флотации которых (см. рис. 8.16, а) почти совпадают с оптимальными условиями флотации окисленных минералов свинца и цинка, а также меди. В противоположность серициту, второй слюдообразный минерал — хлорит, а также лимонит являются наименее флотоактивными. Если в условиях полной флотации минералов свинца и цинка при концентрации собирателя 4—5 мг/л извлечение серицита и кварца составляет около 80—85 %, то хлорит и лимонит в данных условиях практически не флотируются (см. рис. 8.16, б).

Повышение рН больше 11 приводит к депрессии серицита и кварца (см. рис. 8.16, а), но одновременно вызывает активную флотацию карбонатов щелочно-земельных металлов. При понижении концентрации водородных ионов до рН наблюдается противоположное явление.

Таким образом, селективная флотация минералов свинца и цинка (а также меди) без дополнительных реагентов-депрессоров, очевидно, будет иметь место лишь в том случае, когда минералы породы будут представлены только хлоритом и лимонитом (что вряд ли возможно) или сильноожелезненными известняками. В противном случае для успешной селекции минералов необходимо применение реагентов, обеспечивающих устойчивую депрессию минералов породы.

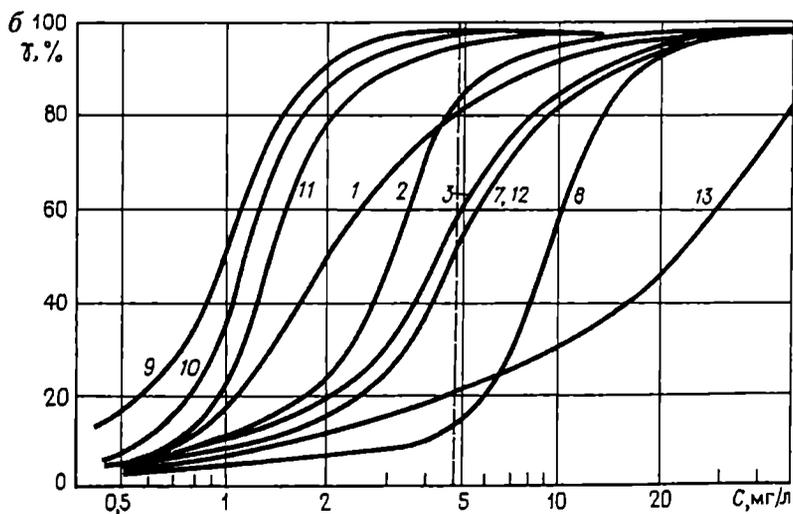
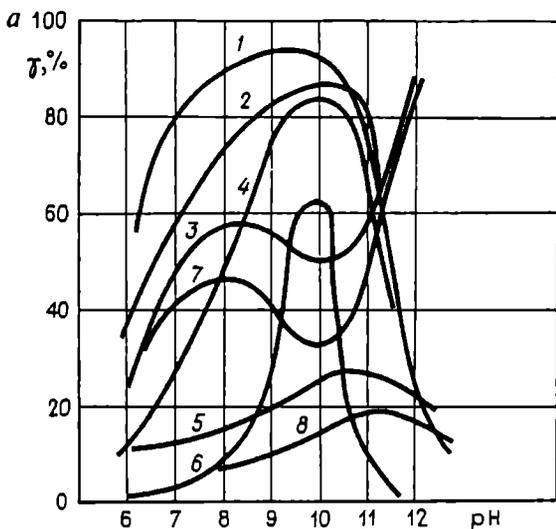


Рис. 8.16. Влияние рН (а) при постоянной концентрации лаурилами́на (4,9 мг/л) и концентрации C лаурилами́на (б) на флотуемость γ минералов в среде Na_2S при рН $11 \pm 0,1$:

1 — кварц; 2 — серицит; 3 — магнезит; 4 — малахит; 5 — хризоколла аморфная; 6 — хризоколла кристаллическая; 7 — доломит; 8 — хлорит; 9 — церуссит; 10 — смитсонит; 11 — каламин; 12 — кальцит; 13 — лимонит

Наиболее успешная депрессия всех минералов породы достигается с помощью гексаметафосфата натрия и жидкого стекла (рис. 8.17). Как отмечалось ранее, эти реагенты также хорошо депрессируют кальцит (см. рис. 8.12, б) и в пределах расходов, обеспечивающих депрессию рассматриваемых минералов породы, практически не оказывают влияния на флотацию смитсонита (см. рис. 8.10, б) и церуссита (см. рис. 8.11, б). Некоторой депрессии силиката цинка (каламина) можно ожидать лишь при концентрации жидкого стекла в растворе больше 500 мг/л. Следует учитывать, что депрессия кварца и карбонатов щелочно-земельных металлов лучше достигается при повышении расхода гексаметафосфата натрия, а серицита — при подаче жидкого стекла (см. рис. 8.17).

Результаты исследований с применением гексаметафосфата натрия и жидкого стекла при $pH\ 11 \pm 0,2$, создаваемом сернистым натрием, показали, что флотация цинка, представленного смитсонитом, протекает весьма эффективно не только из простых, но и из сложных смесей, включающих практически все основные минералы породы окисленных и смешанных полиметаллических руд. Хорошее качество цинковых концентратов (41—50 % цинка, что составляет 80—96 % чистого минерала) при высоком извлечении цинка (87—96 %) достигалось без всякой перечистки пенного продукта основной флотации независимо от того, применялся ли в качестве собирателя лауриламин или один из катионных реагентов (ИМ-11, АНП).

Одинаково высокие технологические показатели получены при извлечении из сложной смеси минералов породы другого цинкового минерала — каламина, смеси окисленных цинковых минералов — каламина и смитсонита, а также церуссита и малахита, являющихся основными окисленными минералами свинцовых и медных руд. Это свидетельствует о возможности применения катионной флотации не только для извлечения окисленных цинковых минералов из руд, но и для переработки окисленных свинцовых и медных руд, а также о возможности коллективной катионной флотации окисленных минералов свинца, цинка и меди с получением свинцово-цинкового или свинцово-цинково-медного концентрата.

Применительно к флотации, например, свинцово-цинковых руд следует иметь в виду целесообразность предварительной флотации сульфидизированного церуссита ксантогенатами,

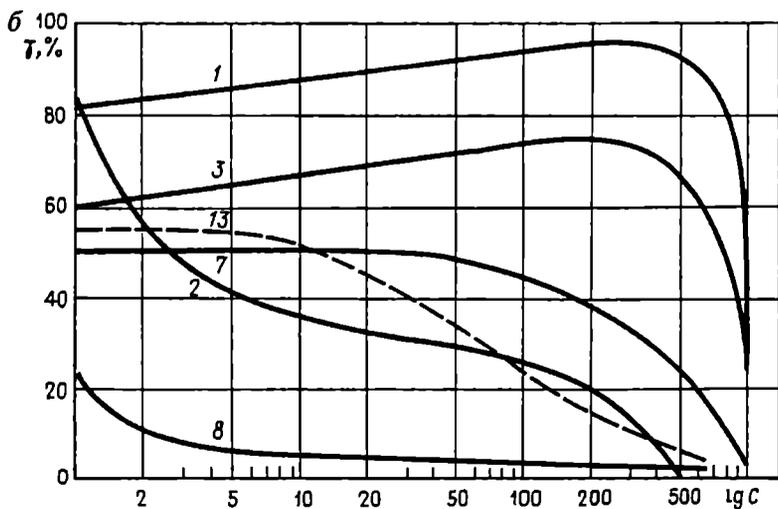
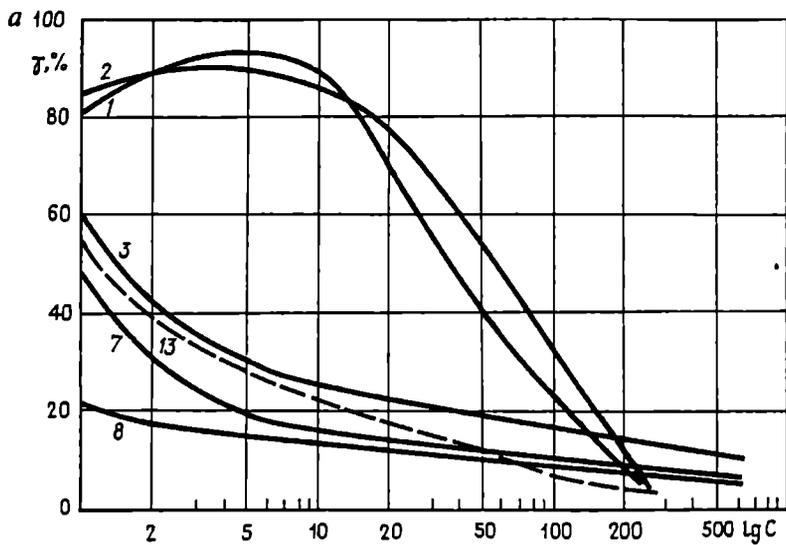


Рис. 8.17. Влияние концентрации C (мг/л) гексаметафосфата (а) и жидкого стекла (б) на флотуемость γ минералов лауриламином при $\text{pH } 11 \pm 0,1$, создаваемом Na_2S , и концентрации собирателя 4,9 (1—3, 7, 8) и 24,5 (13) мг/л [цифры — названия минералов (см. рис. 8.16)]

что обеспечивает при последующей флотации катионными собирателями получение богатых цинковых концентратов. Присутствие ксантогената в жидкой фазе пульпы практически не оказывает влияния на последующую флотацию цинковых минералов, а подача пенообразователя способствует некоторому сокращению расхода катионного собирателя.

8.3. СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ

Выбор схемы обогащения цинковых и свинцово-цинковых руд определяется их текстурными и структурными особенностями, степенью окисления, содержанием сульфидных и окисленных минералов свинца, цинка и железа, характером их взаимосвязи и ассоциации с минералами породы, содержанием и природой шламов и растворимых солей.

Целесообразность отдельной переработки сульфидных, окисленных и смешанных руд (рис. 8.18, 8.20—8.22) обусловлена возможностью:

- применять специальные схемы для каждого типа руды и тем самым учитывать специфические особенности их вещественного состава;
- сокращать расход реагентов, например за счет исключения циклов селективной флотации сульфидов при обогащении окисленных руд;
- избегать значительных потерь металлов, обусловленных переизмельчением мягких и хрупких окисленных минералов более твердыми сульфидами, например железа;
- уменьшать вредное влияние шламов и растворимых солей на селективную флотацию сульфидных минералов.

По этим причинам практически на всех фабриках осуществляют только отдельную переработку окисленных и смешанных руд (на отдельных секциях).

При значительном содержании в рудах охристо-глинистых первичных шламов и растворимых солей технологически целесообразно их удалять при промывке крупнодробленой руды. Промывку осуществляют на грохоте [на фабрике «Галетти» (рис. 8.19)], в бутаре [«Берг Аукас» (см. рис. 8.18)], логушере [«Буггеру» (см. рис. 8.20)], скруббере с последующим грохочением [«Сартори» (см. рис. 8.21)].

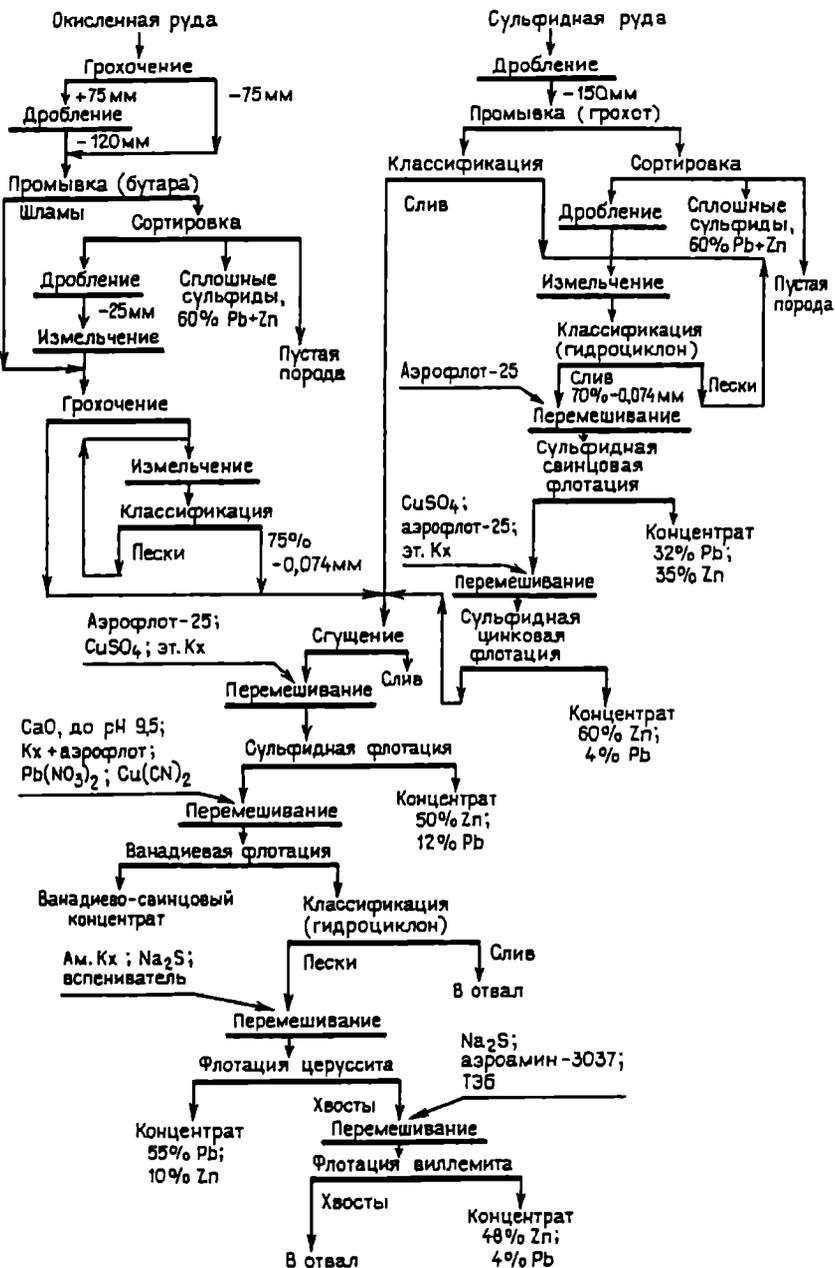


Рис. 8.18. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Берг Аукас»

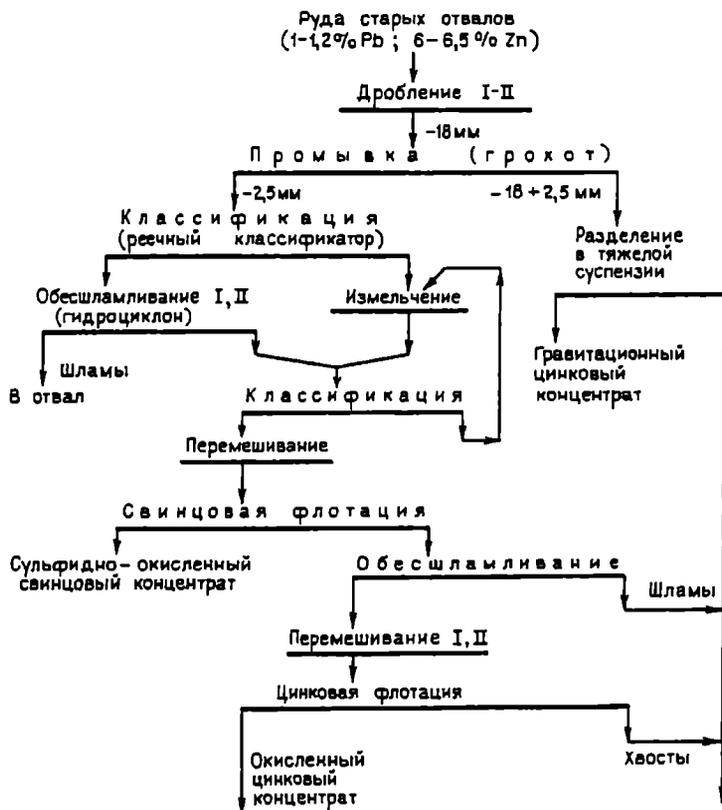


Рис. 8.19. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Галетти»

Промывка улучшает селекцию сульфидов, обеспечивает более активную флотацию окисленных минералов свинца и цинка и позволяет значительно сократить расход реагентов. Включение операции промывки в схему особенно целесообразно в тех случаях, когда свинец и цинк, теряемые со шламами, представлены плохо раскристаллизованными минеральными формами и практически не извлекаются при существующих методах механического обогащения. Первичные шламы необходимо удалять при наличии в них соединений марганца, вызывающих резкое увеличение (в несколько раз) расхода сульфидизатора. В связи с высоким содержанием окристо-глинистой массы (до 30—35 %) в некоторых рудах для получения удовлетворительных результатов флотации требуются специальные

меры по диспергированию и удалению шламов из мелкодробленого материала [например, на фабрике «Монт-Агруксо» (см. рис. 8.22)].

Разработанный (Абрамов и др., 1979 б) для таких случаев способ диспергирования (рис. 8.23) предусматривает предварительное перемешивание исходного материала в течение 10—15 мин в плотной пульпе ($T : Ж = 2 : 1$) с пептизаторами, т.е. фактически оттирку поверхности более крупных минеральных частиц от тончайших шламов. Наиболее эффективными пептизаторами оказались на одних рудах сернистый натрий (300 г/т), на других — смесь его с жидким стеклом (500 г/т). После протирки пульпа разбавляется до $T : Ж = 1 : (4—6)$ и обесшламливается, как обычно, по классу $-0,007 (-0,01)$ мм.

Более грубое обесшламливание приводит к резкому увеличению потерь извлекаемых минералов в шламах и требует обязательной переработки их в отдельном цикле. Предварительное обесшламливание смешанной свинцово-цинковой руды одного из болгарских месторождений с последующей отдельной флотацией шламов и совместной флотацией песков и полученного концентрата шламовой флотации позволяет повысить извлечение свинца на 10 %, цинка — на 0,7 % по сравнению с результатами, полученными при флотации без обесшламливания. Камерный продукт шламовой флотации является отвальным, с ним удаляется 34 % исходной руды в виде шламов породы и основное количество растворимых солей, что позволяет исключить их вредное влияние на основной процесс флотации (Абрамов, 1986).

Удаление шламов перед флотацией, например на фабриках «Галетти», «Берг Аукас», «Сартори», «Монт-Агруксо» (см. рис. 8.18—8.22), повышает качество свинцовых концентратов и извлечение свинца и цинка в сульфидный и окисленный концентраты, а отсутствие данной операции перед окисленной цинковой флотацией делает флотацию цинковых минералов почти невозможной. Поэтому удаление тонких глинистых шламов и растворимых солей не только перед свинцовой, но и перед цинковой флотацией практически обязательно при флотации сильножелезистых глинистых руд.

Проблемой является снижение крупности шламов и флотируемого материала до граничного размера для повышения извлечения в первую очередь окисленных минералов цинка. По

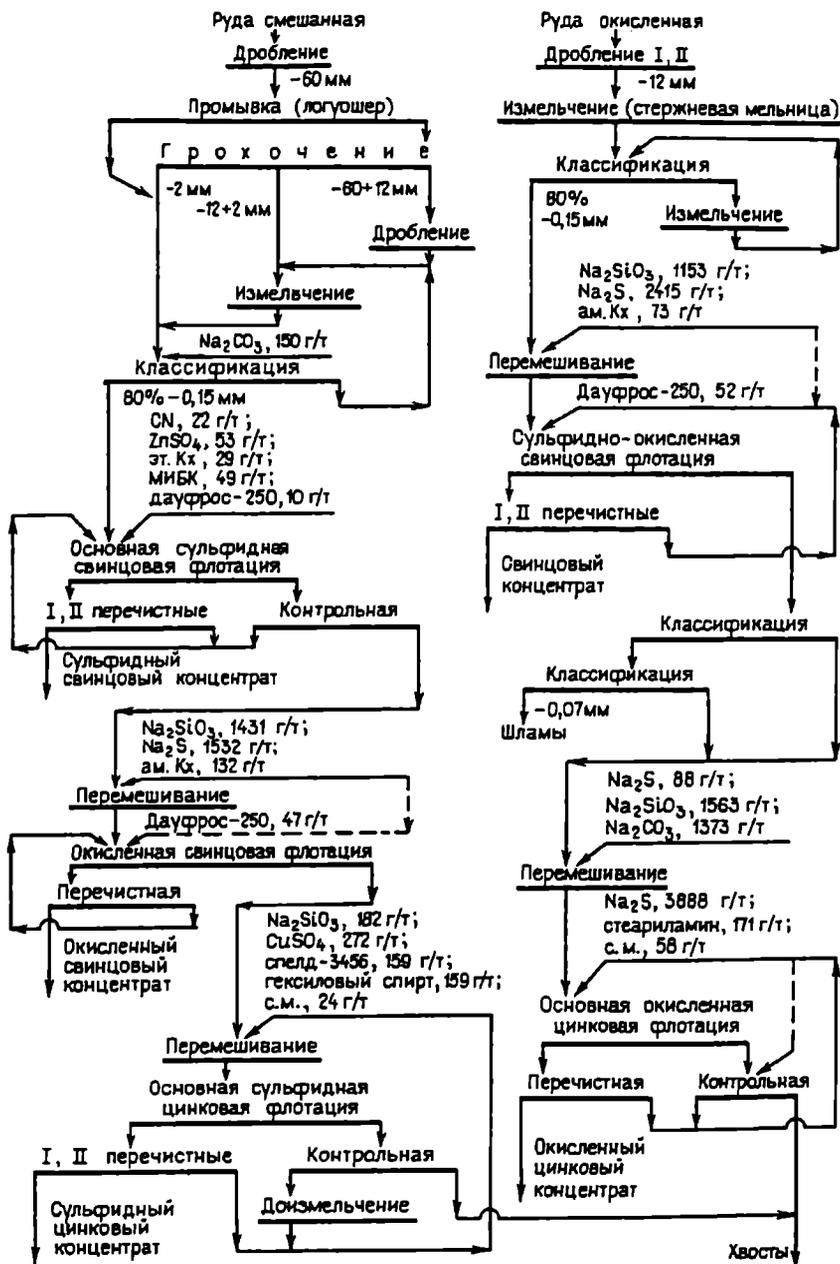


Рис. 8.20. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Буггеру»

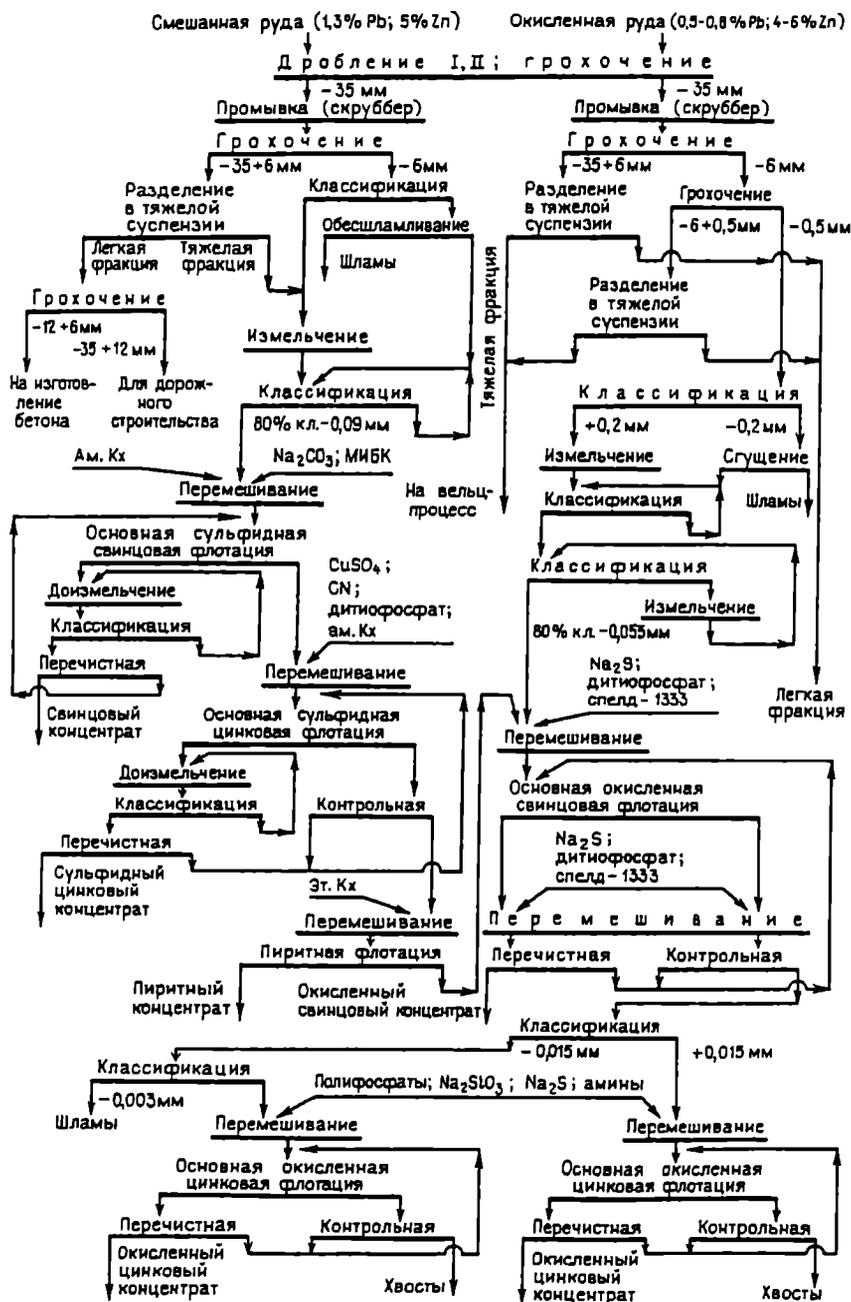


Рис. 8.21. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Сартори»

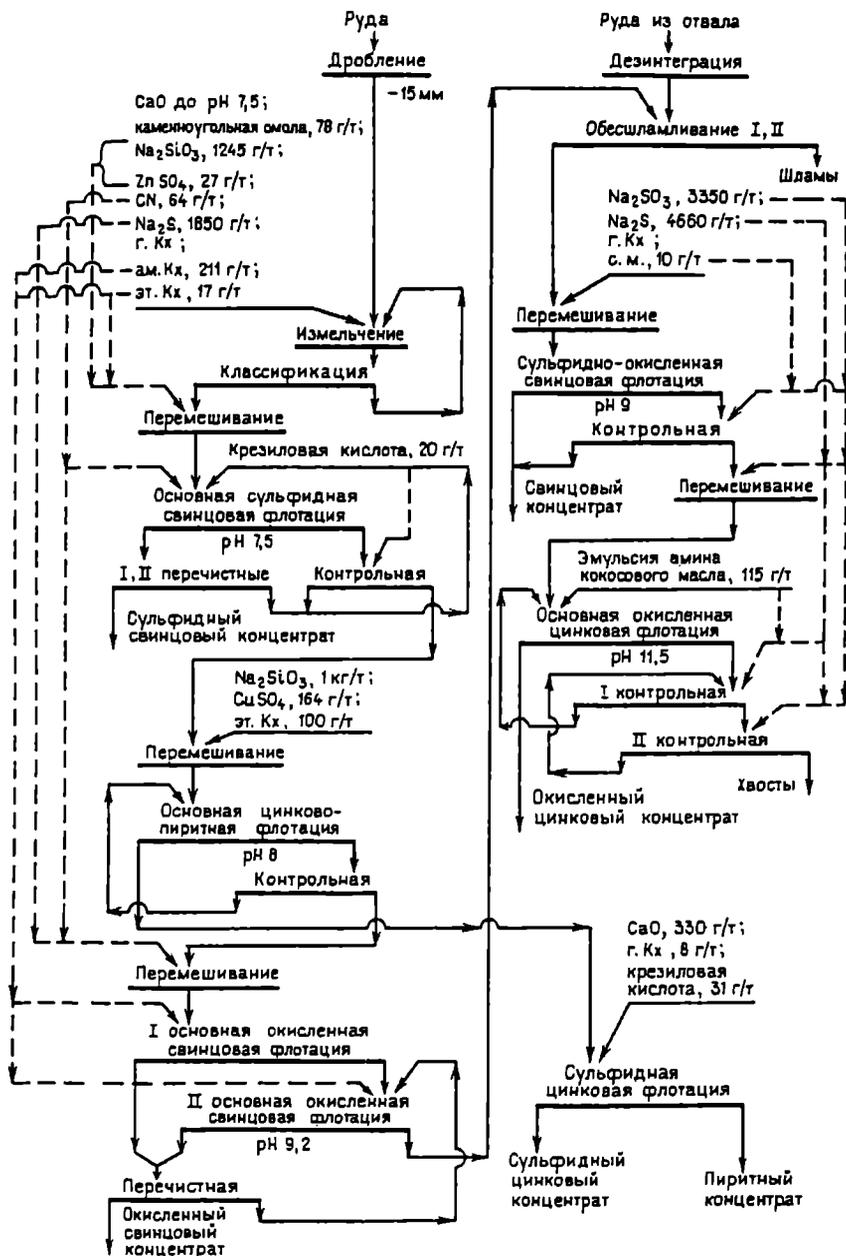


Рис. 8.22. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Монт-Агрucco»

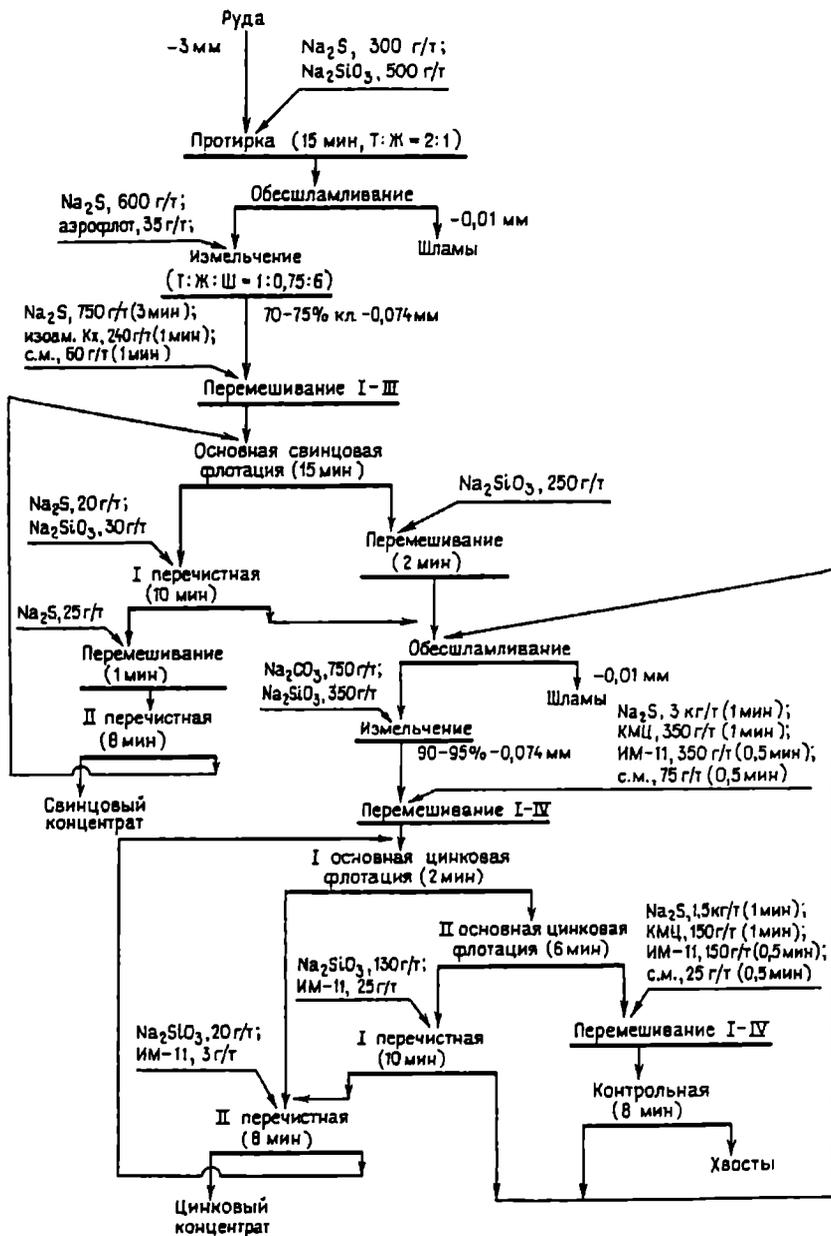


Рис. 8.23. Технологическая схема обогащения руды с большим содержанием охристо-глинистых шламов

результатам исследования (Саргони и др., 1979) нижний предел крупности зерен при флотации составляет 0,002 мм. Причем раздельная флотация классов крупности +0,015; -0,015 +0,007; -0,07 +0,002 мм обеспечивает получение более высоких показателей, чем флотация материала широкого диапазона крупности. Раздельная флотация классов +0,015 и -0,015 +0,002 мм на фабрике «Сартори» (см. рис. 8.21) позволила повысить извлечение цинка, улучшить качество концентрата и снизить расход реагентов (Саргони и др., 1979).

Для обесшламливания измельченного материала перед окисленной цинковой флотацией по классу -0,007 мм [на фабриках «Галетти», «Буггеру», «Сан-Джованни» (рис. 8.24)] или по классу -0,002 мм (на фабрике «Сартори») используют двухступенчатую классификацию в гидроциклонах. Классы -0,007 +0,002 и -0,002 мм получают в гидроциклонах малого размера (менее 30 мм), футерованных пластиком (типа «Адипрен») и работающих при высоком давлении (до 10^6 Па).

При крупной вкрапленности минералов свинца и цинка или благоприятной текстуре руд в начале процесса в качестве обязательных используют сортировку (см. рис. 8.18), предконцентрацию в тяжелых суспензиях (см. рис. 8.19 и 8.21), отсадку или их комбинацию. Это позволяет в большинстве случаев получить (например, на фабриках «Галетти», «Сартори», «Мамели», «Межица» и др.) не только экономический, но и технологический эффект за счет предварительного удаления солей и шламов и более эффективной переработки их в отдельном цикле, удаления значительной части породы в качестве товарного продукта, стабилизации последующих процессов обогащения тяжелых фракций при сокращении фронта флотации, снижении расхода реагентов, повышении качества концентратов и извлечения металлов.

Например, сравнительно крупная вкрапленность свинцовых минералов и благоприятная текстура руд позволили осуществить на фабрике «Межица» предконцентрацию смешанных свинцово-цинковых руд в тяжелых суспензиях с выделением около 57 % (от руды) продукта с отвальным содержанием в нем металлов. При обогащении дробленной до 10 мм тяжелой фракции в отсадочных машинах получают высококачественный свинцовый концентрат, содержащий около 77 % свинца, при извлечении 38—40 % его от руды, что составляет примерно половину общего извлечения свинца на фабрике (86—88 %).

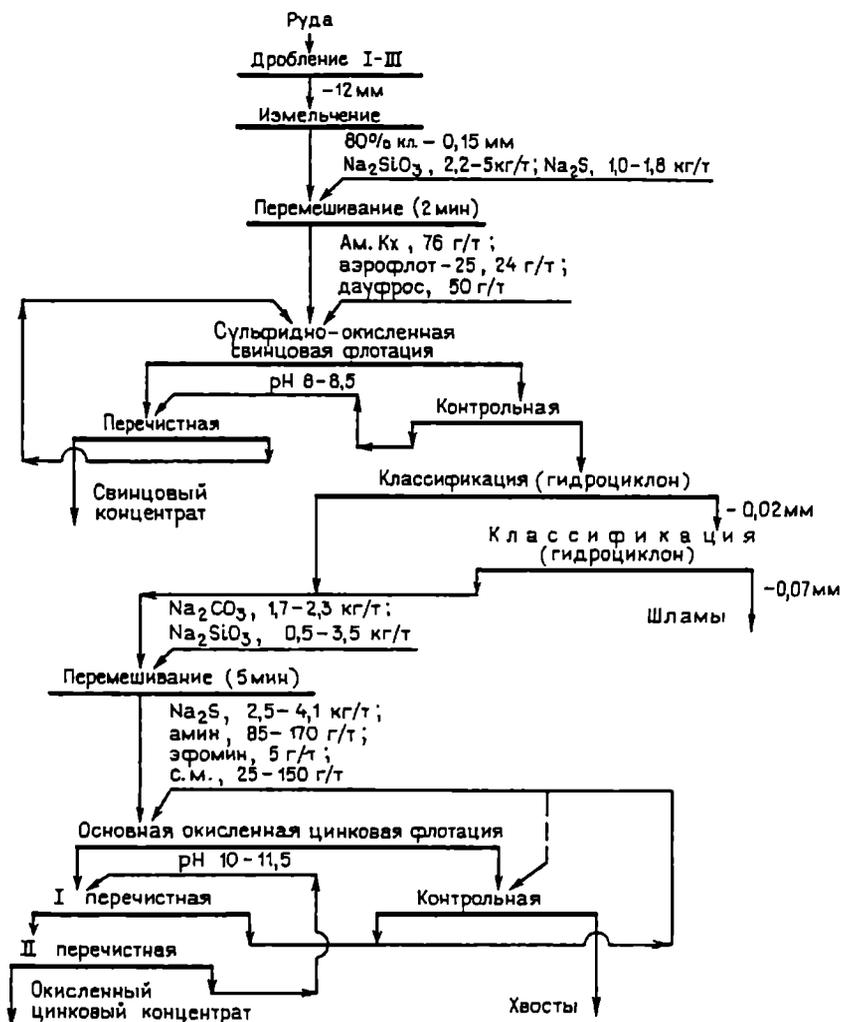


Рис. 8.24. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Сан-Джованни»

Применение комбинированных гравитационно-флотационных схем обогащения с выделением в начале процесса крупнозернистого материала отсадкой позволяет дополнительно извлечь в гравитационный концентрат из руд нерчинских месторождений в России труднофлотируемые миметезит, пироморфит и сильноожеженный церуссит.

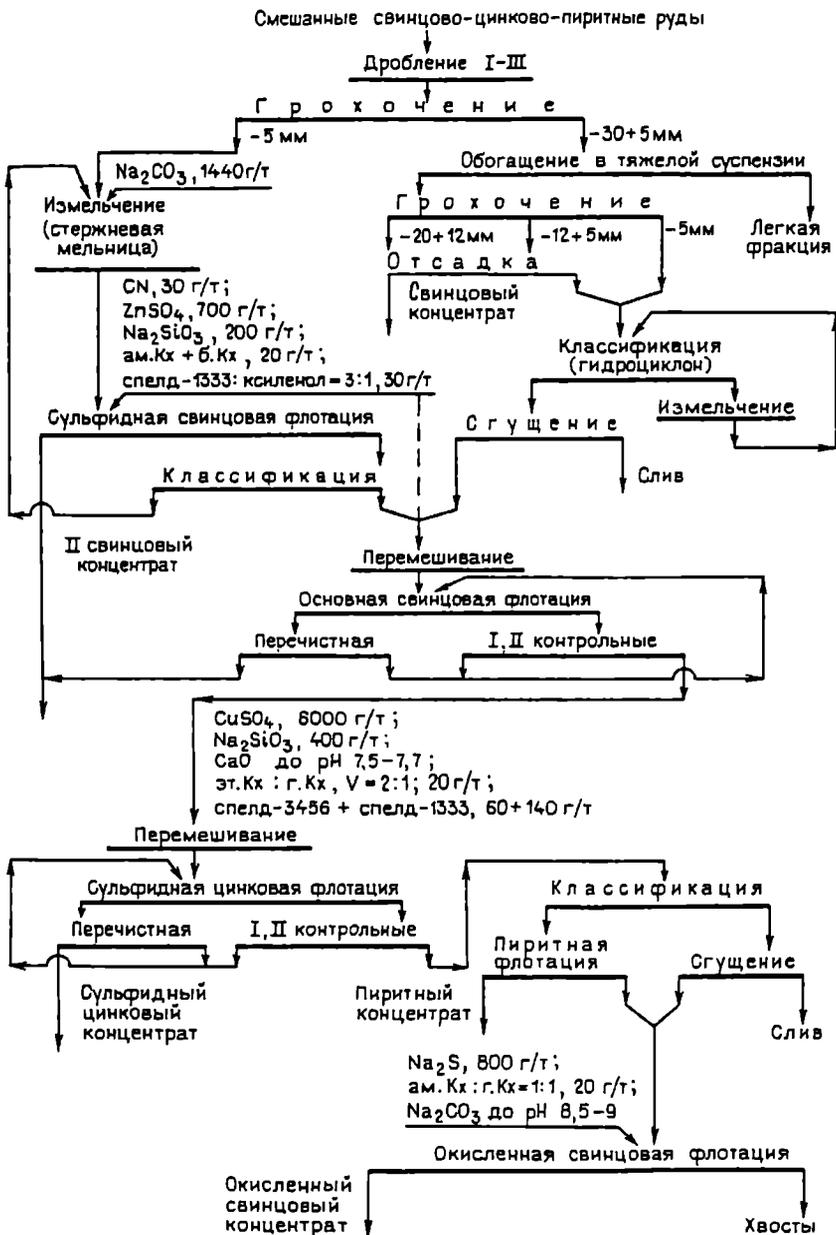


Рис. 8.25. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Мамели»

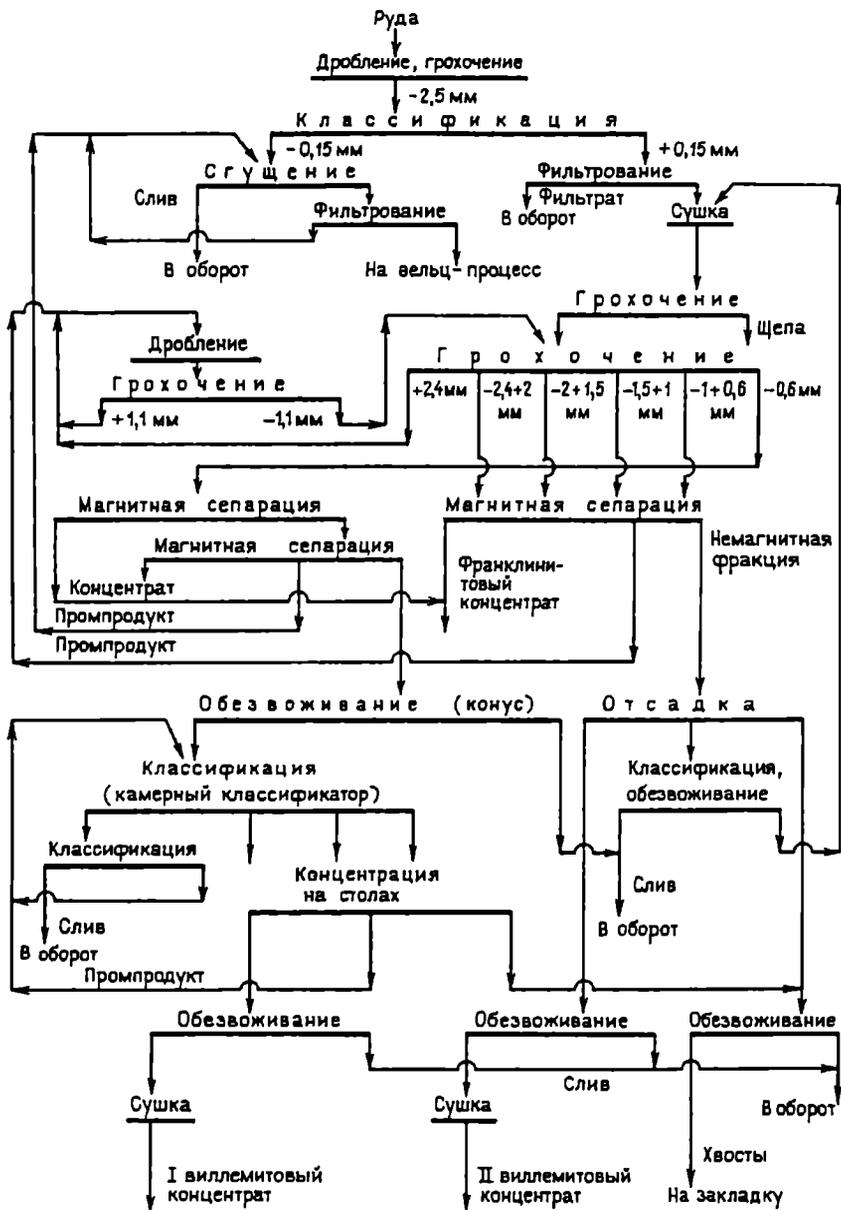


Рис. 8.26. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Франклин»

Технологическая целесообразность включения предварительного гравитационного обогащения подтверждается также практикой работы фабрик «Ожел Бялый», «Олькуш», «Мамели» (рис. 8.25) (Абрамов, 1986).

Разделение в тяжелых суспензиях крупных классов руды (от -35 до $+2,5$ мм) производят, как правило, в барабанных сепараторах (на фабриках «Межица», «Олькуш», «Сартори» и др.); мелких классов руды (от -10 до $+0,5$ мм) — в гидроциклонах (на фабрике «Сартори» и др.). Расход ферросилиция при этом изменяется в широких пределах. Он резко увеличивается с возрастанием пористости перерабатываемых руд и может быть очень большим при разделении некоторых смешанных и особенно окисленных руд.

Если цинк в руде представлен в основном магнитным минералом франклинитом, он может быть извлечен магнитной сепарацией, как, например, на фабрике «Франклин» (рис. 8.26), перерабатывающей окисленную цинковую руду, состоящую из 40 % франклинита, 23 % виллемита, 1 % цинкита и 36 % силикатов и карбонатов породы. Для извлечения франклинита и еще менее магнитных силикатных минералов цинка на фабрике установлены магнитные сепараторы высокой интенсивности и оборудование для отсадки и концентрации на столах с целью выделения кальцитовой породы и получения виллемит-цинкитовых концентратов.

Самоизмельчение руд и рудно-галечное измельчение, за исключением свинцово-цинковых фабрик «Вассбо» и «Сан-Салви», практически не применяются.

Высокая степень раскрытия минералов из сростков с одновременным предотвращением их переизмельчения достигается стадийным измельчением и флотацией.

Для фабрик, перерабатывающих сульфидные свинцово-цинковые руды, базовой является схема прямой селективной флотации (рис. 8.27). По ней сравнительно легко обогащаются после измельчения до 80—90 % класса $-0,074$ мм свинцово-цинковые руды стратиморфных и скарновых месторождений, а также жильные руды.

Схема с предварительной коллективной флотацией всех сульфидов и последующим разделением коллективного концентрата (рис. 8.28) целесообразна только для обогащения руд, особенно вкрапленных, характеризующихся крупным включением сульфидов в породе и тонким их взаимопроращением.

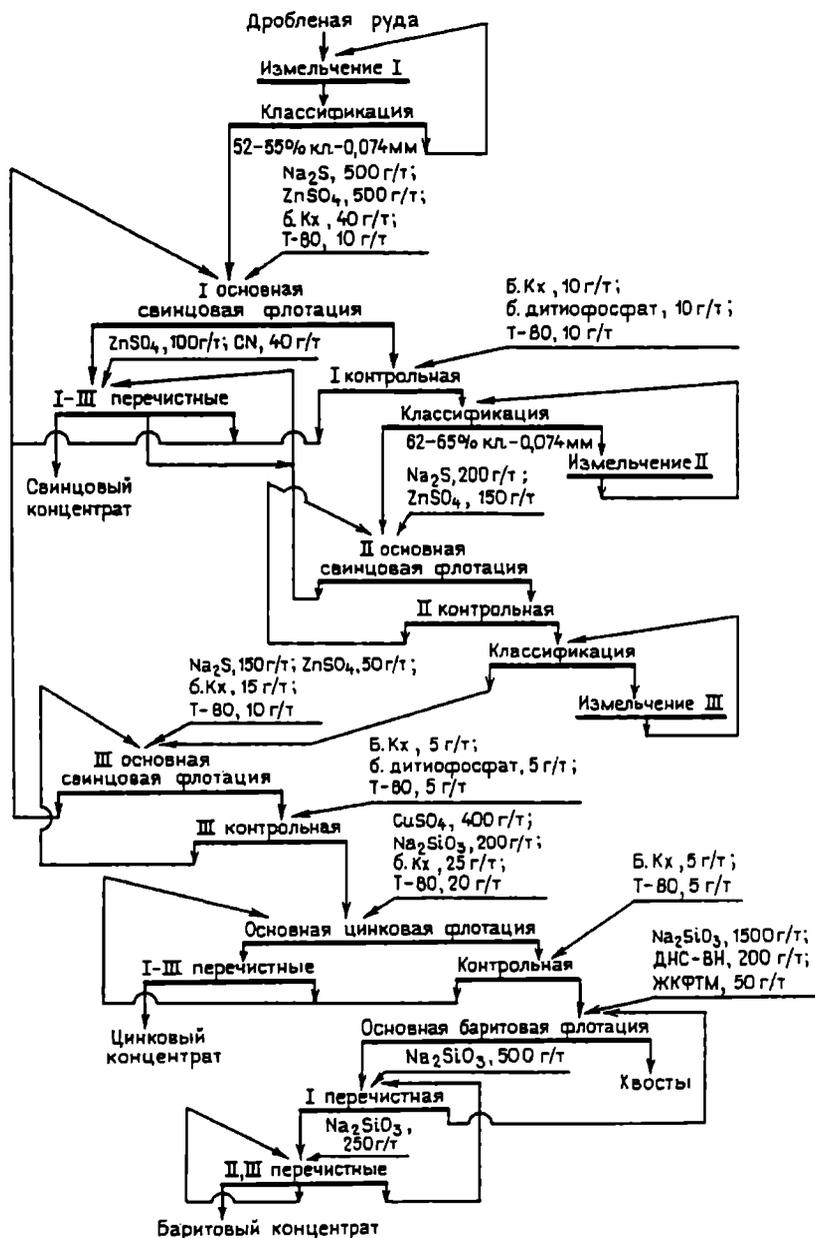


Рис. 8.27. Технологическая схема обогащения руд на Миргалымсайской фабрике

Выбор схемы флотации окисленных и смешанных свинцово-цинковых руд зависит от соотношения и характера сульфидных и окисленных минералов свинца и цинка, наличия в рудах сульфидов железа.

При незначительном содержании сульфидных минералов железа вначале обычно флотируют минералы свинца, а затем сульфидные и окисленные минералы цинка. Окисленные минералы свинца при этом целесообразно флотировать с галенитом, если они представлены в основном церусситом и содержание их в руде незначительно, как, например, на фабриках «Галетти» (см. рис. 8.19), «Сан-Джованни» (см. рис. 8.24), «Мацуа» (рис. 8.29).

В иных случаях, например на фабрике «Буггеру» (см. рис. 8.20) при переработке смешанных руд с сопоставимым содержанием сульфидных и окисленных минералов свинца или на нерчинских фабриках, перерабатывающих руды, окисленные минералы свинца в которых представлены в основном арсенатами, раздельная флотация сульфидов и оксидов свинца обеспечивает увеличение извлечения свинца на 3—8% при сохранении или улучшении качества концентратов (Авратов и др., 1979). При невысоком содержании оксидов свинца и незначительном выходе концентрата основной окисленной флотации допустима совместная его перечистка с концентратом основной сульфидной флотации, чтобы избежать нецелесообразного усложнения технологической схемы.

Недостатки схемы последовательного извлечения минералов свинца, а затем цинка — депрессирующее действие сернистого натрия на сфалерит, а также отрицательное влияние флотационно-активного пирита и сопутствующего ему марказита на сульфидизацию и флотацию церуссита. Депрессирующего действия сульфидизатора на последующую флотацию сульфидов цинка можно избежать, если проводить совместную флотацию сульфидных и окисленных минералов цинка катионным собирателем по методу Рея, как, например, на фабрике «Мацуа» (см. рис. 8.29). Однако это не всегда возможно, во-первых, из-за довольно существенного снижения содержания цинка в концентрате, обусловленного значительно меньшим содержанием его в окисленных цинковых минералах по сравнению с сульфидными. Во-вторых, даже небольшое содержание сульфидов железа приводит к еще более резкому ухудшению качества цинковых концентратов.

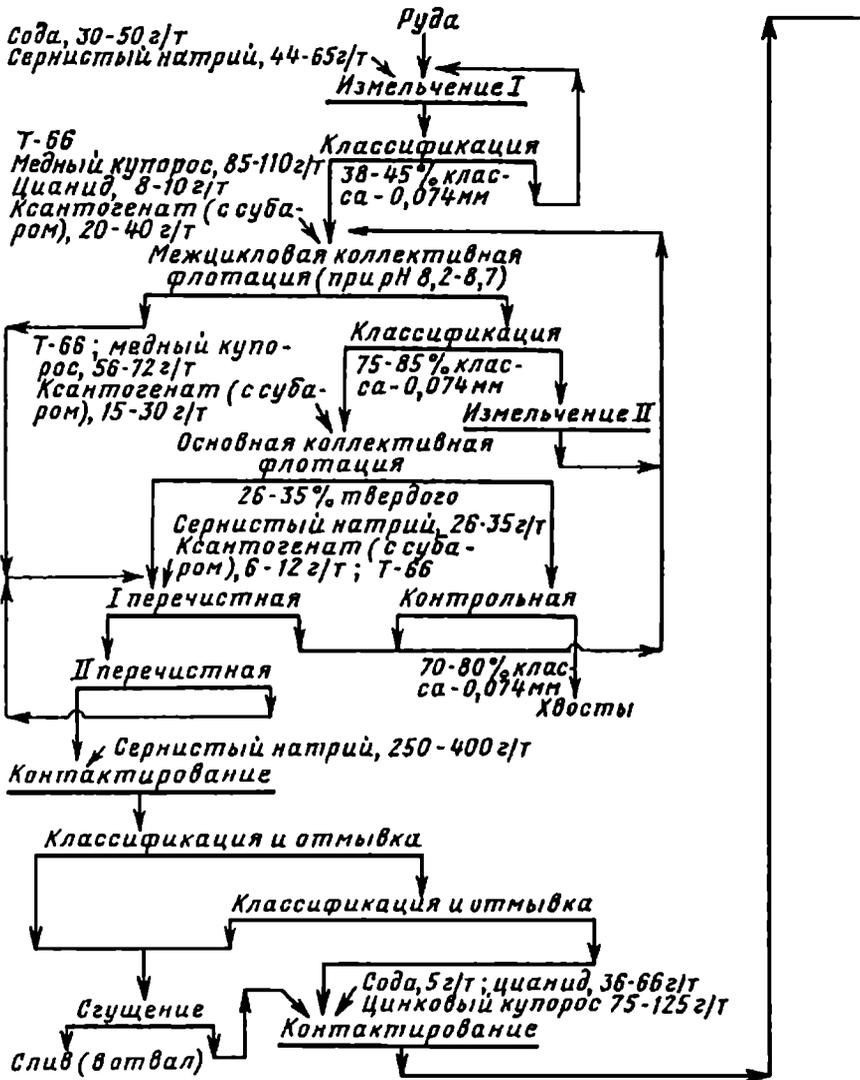
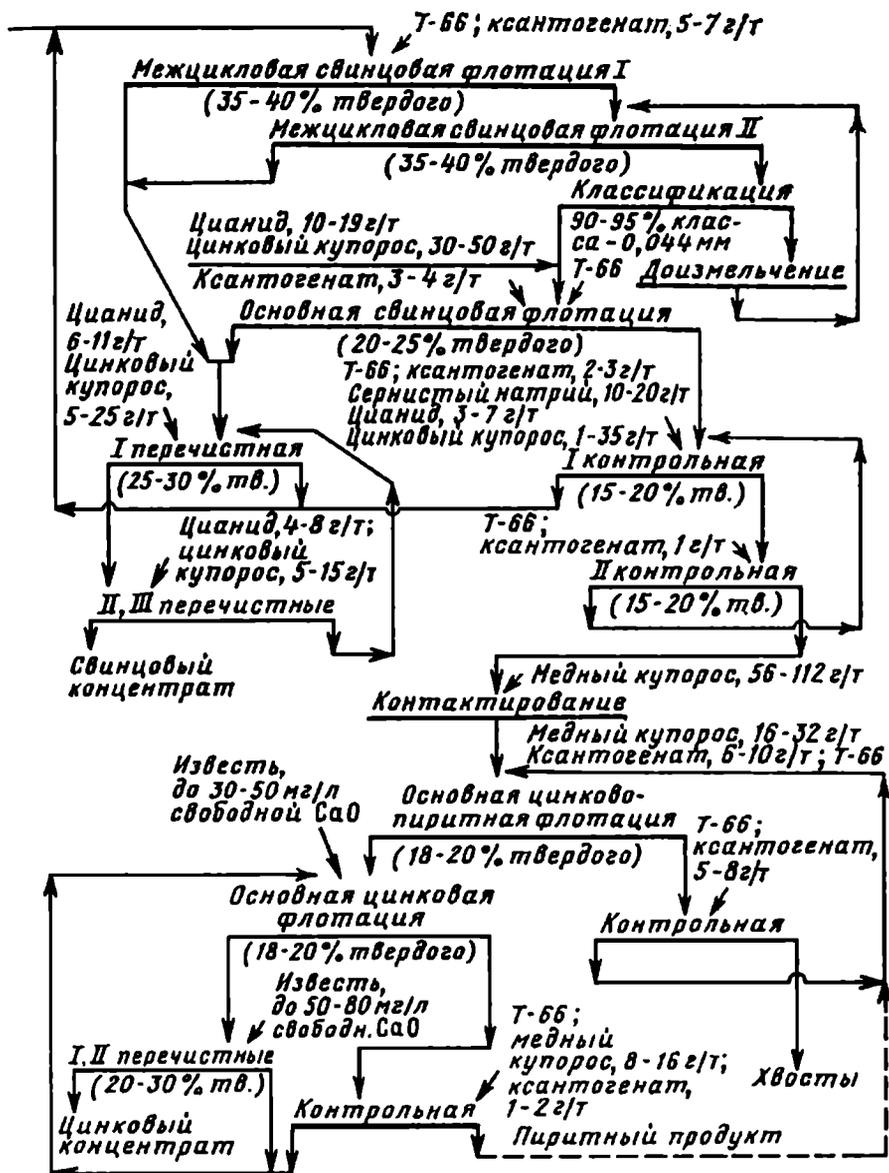


Рис. 8.28. Технологическая схема обогащения руды на Алмалыкской свинцово-цинковой фабрике



При значительном содержании в рудах пирита и марказита более предпочтительной становится схема последовательного извлечения сульфидов свинца, цинка, железа, окисленных минералов свинца и, наконец, цинка [например, на фабриках «Сартори» (см. рис. 8.21), «Монт-Агруксо» (см. рис. 8.22), «Мамели» (см. рис. 8.25) и др.]. Недостатки такой схемы — возможность значительных потерь сфалерита и церуссита, особенно с пиритным концентратом; ухудшение флотации окисленных минералов свинца в результате подачи медного купороса в цикле флотации сульфидов цинка; загрязнение окисленного свинцового концентрата сульфидами железа.

Для повышения извлечения сульфидов цинка и церуссита в одноименные концентраты на фабрике «Монт-Агруксо» (см. рис. 8.22) введен цикл предварительной коллективной флотации сульфидов цинка и железа с последующим их разделением; на фабрике «Олькуш» (Molicka-Haniawetz и др., 1981) — цикл коллективной флотации сульфидов свинца и железа с последующей сульфидной цинковой флотацией и разделением коллективного свинцово-пиритного концентрата. Повышение эффективности флотации окисленных минералов свинца и цинка достигается обычно обесшламливанием хвостов сульфидной флотации и удалением вместе со шламами вредных солей щелочно-земельных и тяжелых цветных металлов.

Повышение извлечения сульфидов железа и предотвращение загрязнения ими окисленных свинцовых концентратов обеспечивается на фабрике «Ожел Бялый» дополнительной флотацией марказита после доизмельчения хвостов сульфидной флотации; на фабрике «Сартори» (см. рис. 8.21) — сгущением и обесшламливанием хвостов сульфидной цинковой флотации, что улучшает также условия последующей сульфидизации и флотации окисленных свинцовых минералов.

Для подавляющего большинства свинцово-цинковых руд схема стадийной флотации (см. рис. 8.27, 8.28, 8.30) является более эффективной по сравнению с одностадийной. Переход на двухстадийную схему измельчения и флотации, например, на нерчинских фабриках в России обеспечил повышение извлечения свинца на 5—6 %, цинка — на 2—3 % при улучшении качества концентратов. Оптимальная крупность измельчения руд в I стадии составляет обычно 40—45 % класса $-0,074$ мм, во II

стадии — 68—75 % класса $-0,074$ мм для сульфидных и смешанных и 90—95 % класса $-0,074$ мм для окисленных руд. Существенное значение при этом имеет распределение реагентов по стадиям: максимальный технологический эффект достигается при подаче в I стадию примерно 70 % реагентов (Абрамов и Леонов, 1991).

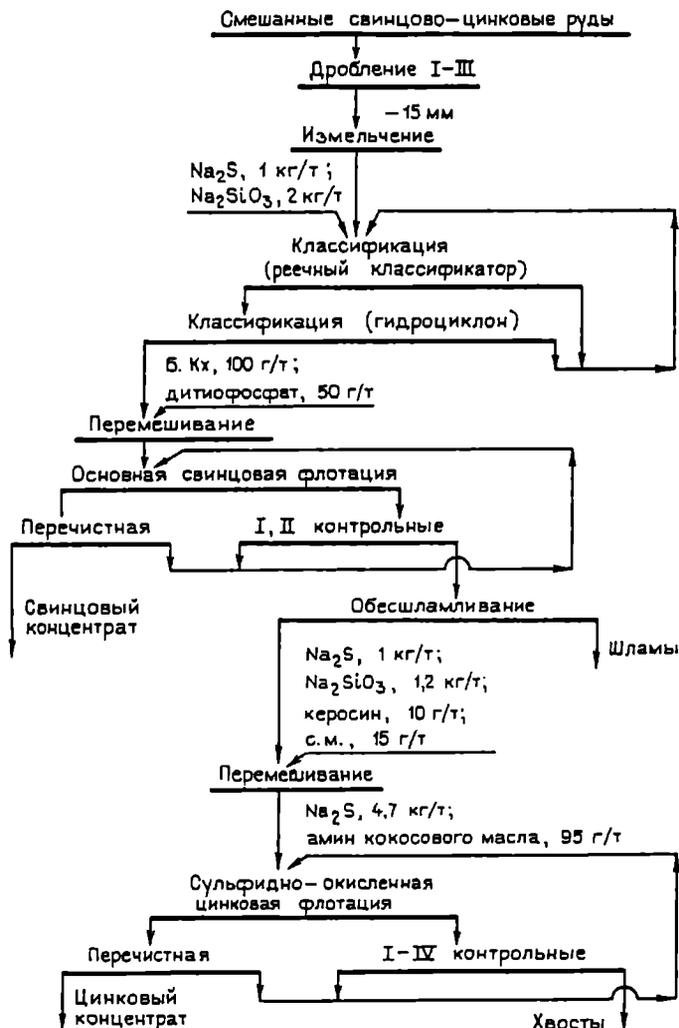


Рис. 8.29. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Мацу»

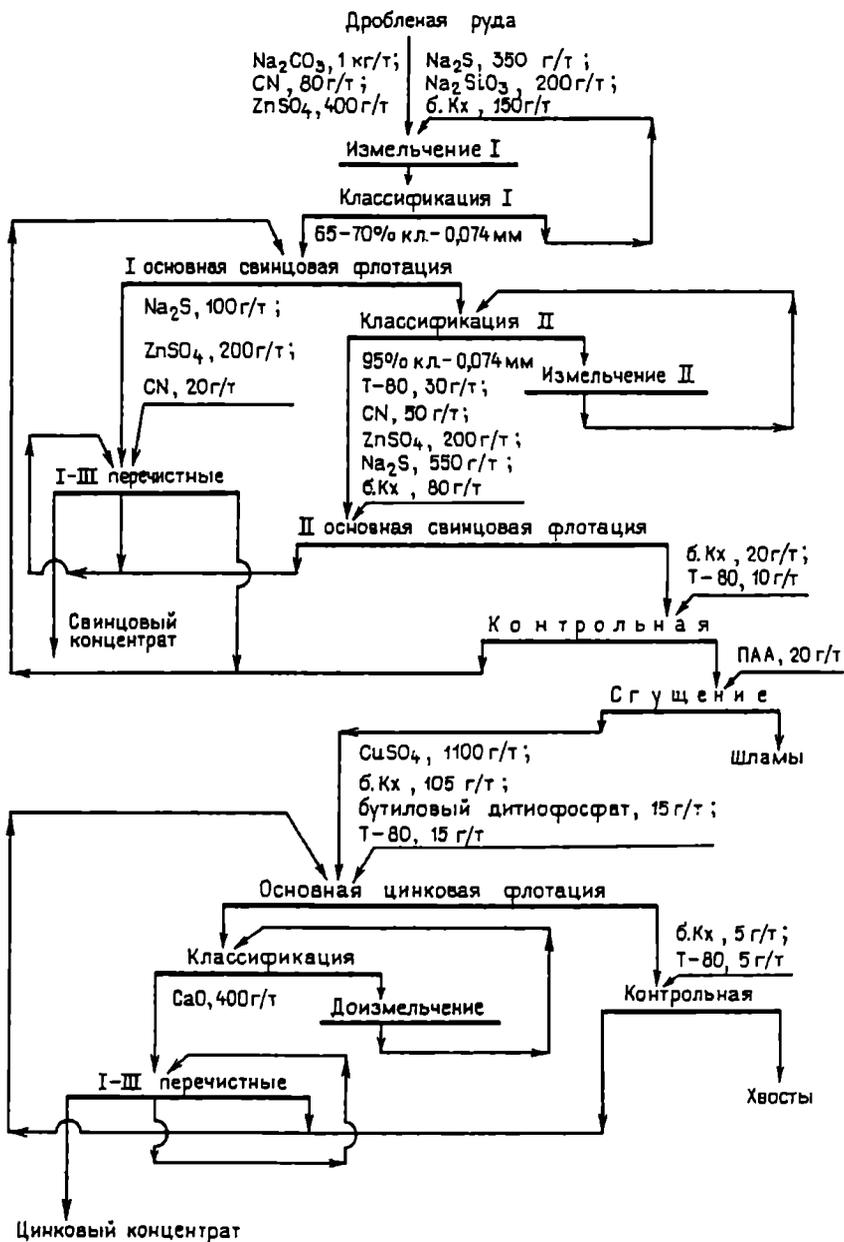


Рис. 8.30. Технологическая схема обогащения смешанной руды Жайремского месторождения

Эффективность технологии может быть повышена применением схем измельчения с межцикловой флотацией, позволяющих значительно уменьшить ошламование минералов свинца и цинка [на фабрике «Мамели» (см. рис. 8.25) и др.]. Использование на Алмалыкской фабрике схемы (см. рис. 8.28), основанной на совместной межцикловой флотации сливов классификаторов I стадии и разгрузки мельницы II стадии измельчения с возвращением крупнозернистой части хвостов флотации в ту же мельницу, позволило (за счет уменьшения ошламования) повысить извлечение свинца на 1,1 %, цинка — на 3 % (Абрамов и др., 1979 с; Абрамов, 1986).

Повышению технологических показателей обогащения способствует также в ряде случаев доизмельчение промпродуктов флотации в отдельном цикле (например, на Нерчинской и других фабриках). Для повышения качества сульфидных и цинковых концентратов производятся их доизмельчение («Сартори» и др.) и перефлотация.

Эффективное раскрытие сростков извлекаемых минералов с минералами породы достигается не всегда. Например, при переработке сильножелезистых руд в большинстве случаев даже очень высокая степень их измельчения не может обеспечить удовлетворительного раскрытия сростков минералов свинца и цинка с гидроксидами железа. Так, при измельчении до $-0,074$ мм из сростков с минералами железа на пробе, отобранной из рудного отвала Ачисайского месторождения, высвобождается лишь 40 % цинковых минералов, а на пробе, представляющей собой отработанные после обогащения и выветривания остаточные руды месторождения «Коншанчань», не более 60—62 % (рис. 8.31). Содержание свободных свинцовых минералов в этих условиях в обоих пробах также невелико и составляет примерно 52—56 %. Остальные минералы свинца и цинка настолько тесно связаны с гидроксидами железа, что их полное разделение не обеспечивается при измельчении материала даже до $0,002$ мм, тогда как вполне удовлетворительное раскрытие минералов на пробе сульфидно-окисленной руды Акджальского месторождения достигается уже при грубом измельчении (см. рис. 8.31).

Максимальное извлечение свинца и цинка в одноименные концентраты достаточно высокого качества хорошо согласуется с определяемым (см. рис. 8.3) содержанием свинцовых и цинковых минералов, не связанных при данной степени измельчения с

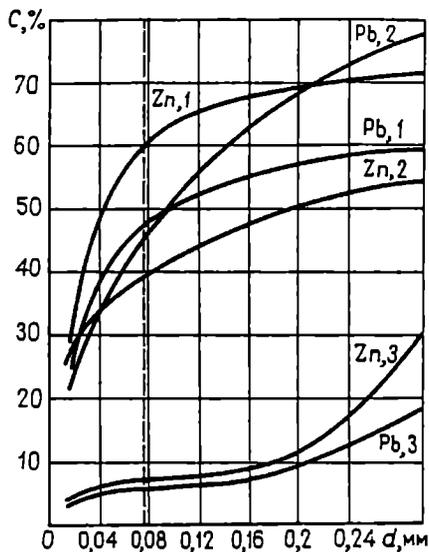


Рис. 8.31. Содержание C минералов свинца и цинка, связанных с гидроксидами железа, в зависимости от крупности d измельчения материала (цифры — номера проб)

гидроксидами железа. Дальнейшее повышение извлечения металлов за счет флотации в концентраты и полезных минералов с гидроксидами железа неминуемо приводит к резкому падению качества концентратов. Получаемые при флотации сильножелезистых окисленных руд промпродукты обычно на 50—70 % состоят из материала мельче 0,01 мм, в котором 96—97 % извлекаемых минералов тесно связано с гидроксидами железа. Учитывая, что содержание свинца и цинка в них близко к содержанию в исходной руде, промпродукты свинцового и цинкового циклов целесообразно направлять на предварительное обесшламливание.

По результатам исследований на фабрике «Сартори», для флотационных машин, наиболее пригодных для флотации окисленных минералов свинца и цинка, характерны большой поток пульпы через импеллер и интенсивное взаимодействие ее с воздухом в зоне импеллера независимо от режима подачи воздуха. На фабрике «Сан-Джиованни» наиболее эффективными оказались машины механического типа с ротором турбинного типа, обеспечивающим интенсивное засасывание воздуха и перемешивание пульпы (Саргоні и др., 1979). На фабрике «Буггеру» основные

операции флотации проводят во флотационных машинах механического типа («Денвер»), а перемешивание концентратов — в машинах пневмомеханического типа («Аджитейр»). Исследования, проведенные на фабрике «Межица», показали эффективность флотационных машин КАПИ, обеспечивающих интенсивную аэрацию пульпы тонко диспергированным воздухом при флотации сульфидизированных свинцовых минералов. Применение их на фабрике позволило повысить извлечение окисленного свинца на 8,4 % при значительном сокращении фронта флотации и расхода электроэнергии (Абрамов, 1986).

8.4. РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Селективную флотацию сульфидных минералов свинца из сульфидных и смешанных свинцово-цинковых руд и коллективных концентратов проводят обычно [например, на фабриках «Алмалыкская» (см. рис. 8.28), «Буггеру» (см. рис. 8.20), «Мамели» (см. рис. 8.25), «Миргалимсайская» (см. рис. 8.27), «Монт Агруксо» (см. рис. 8.22) и др.] с применением в качестве депрессоров сульфидов цинка и железа цианида (2–100 г/т) и цинкового купороса (30–700 г/т) в режиме Шеридана — Грисвольда (Абрамов, 1983; Абрамов, 1993а). При наличии в рудах сфалерита и пирита с низкой флотационной активностью иногда бывает достаточно ввести в процесс немного цианида, извести и флотировать свинцовые минералы при низком расходе слабых собирателей. Подавление флотации сульфидов цинка, обладающих естественной флотируемостью, при селективной флотации свинцово-цинковых руд достигают применением смеси цианида с железным купоросом (Абрамов, 1986).

В большинстве случаев свинцовую флотацию ведут в слабощелочной, оптимальной для депрессии сульфидов цинка и железа цианидами (Абрамов, 1983; Абрамов, 1993 а) среде (рН 7—9), создаваемой обычно содой (100—300 г/т) и реже известью, чтобы исключить некоторую депрессию галенита, особенно окисленного с поверхности. Сода, подаваемая в измельчение, эффективнее извести еще и потому, что она способствует и предотвращению активации сульфидных цинковых минералов солями свинца. Чаще цинковый купорос и цианид подают непосредственно в основную свинцовую флотацию.

Повышенный расход цинкового купороса может вызвать понижение флотуемости сульфидов свинца. Дробная дозировка реагента в таких случаях позволяет улучшить показатели селективной флотации, повысить качество концентрата и извлечение в него свинца. Этому же способствуют доизмельчение продуктов, межцикловая свинцовая флотация руды совместно с разгрузкой мельницы, доизмельчающей песковую часть хвостов межцикловой флотации (см. рис. 8.28), а также небольшие добавки сульфидизатора в измельчение или основную флотацию.

Помимо улучшения флотации окисленного с поверхности галенита сульфидизатор усиливает депрессию сульфидов цинка за счет образования в объеме пульпы коллоидного сульфида цинка, который, взаимодействуя с ионами свинца и меди, резко понижает их концентрацию в пульпе и тем самым предотвращает активацию цинковой обманки. Если его подают в мельницы, то применяют сильный собиратель (амиловый, гексильовый ксантогенаты или их смесь), если же во флотационные машины, — то более слабый собиратель (дитиофосфаты, этиловый, бутиловый ксантогенаты или их смесь). Подача собирателя в мельницу (например, на фабрике «Монт-Агруксо» и др.) способствует активации флотуемости галенита и ухудшает флотуемость сфалерита, связывая активирующие сфалерит ионы свинца и меди в нерастворимые соединения. При высокой концентрации в пульпе растворимых солей цинка, железа и магния рекомендуются добавки смеси сульфата аммония с жидким стеклом (Абрамов, 1986).

Условия режима Шеридана — Гриссвольда не влияют на зависимость $[Kx] = f(pH)$ при флотации сульфидов свинца (см. рис. 7.5). Максимальное извлечение свинца на обогатительных фабриках достигается при значениях $[Kx]$, равных или близких к расчетным, независимо от вещественного состава и генезиса перерабатываемых руд, а также от технологических особенностей промышленных процессов на разных обогатительных фабриках (рис. 8.32).

Превышение имеющейся концентрации ксантогената над необходимой не приводит к заметному повышению извлечения металлов, а в некоторых случаях наблюдается даже снижение извлечения свинца (см. рис. 8.32, *a*), что свидетельствует о возможности и целесообразности снижения расхода ксантогената в условиях промышленных процессов до необходимого (Абрамов и др., 1979 с). Недостаток имеющейся концентрации ксан-

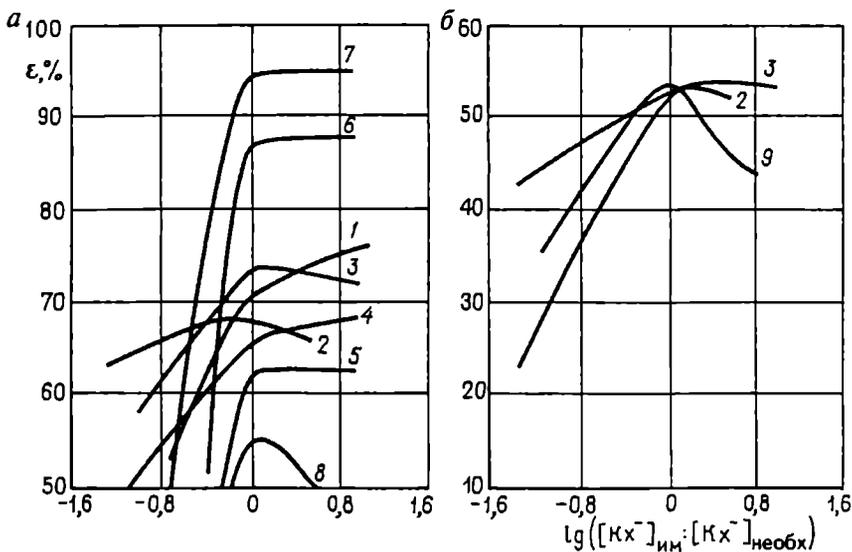


Рис. 8.32. Влияние избытка и недостатка ксантогената в пульпе на извлечение свинца (а) и цинка (б) в концентрат на разных обогатительных фабриках (1—9)

тогената по сравнению с необходимой приводит к резкому возрастанию потерь металлов с хвостами флотации и значительным колебаниям технологических показателей флотации.

Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования расхода ксантогената и реагентов-депрессоров в режиме Шеридана — Гриссвольда приведена на рис. 7.27, а.

Применение средств автоматизации для регулирования расхода ксантогената в соответствии с полученной зависимостью $[Kx^-] = f(pH)$ для сульфидов свинца (см. рис. 7.5), а цианида и цинкового купороса в соответствии с уравнением (7.5) при значении постоянного члена в нем $+24,8$ (Абрамов, 1978, 1993 а) позволит не только существенно понизить общий расход реагентов, но и улучшить условия последующей селективной флотации.

В рудах, отличающихся основным характером породы и отсутствием сульфидов железа, разделение минералов свинца и цинка затруднено. Неудовлетворительная депрессия сфалерита наблюдается, например, при переработке некоторых свинцово-цинковых руд месторождений Казахстана и Приморского края (Абрамов, 1983, 1986). Такие руды характеризуются, как пра-

вило, основностью и разрушенностью породы, большим содержанием растворимых солей и шламов. Содержание свинца в них составляет 26 %, цинка — 3—12 % при степени окисления обоих металлов 35—60 %.

Применение цианида и цинкового купороса в этом случае, как правило, не обеспечивает достаточной селективности и в конце свинцовой флотации отмечается активная флотация сфалерита. Увеличение расхода цианида почти не влияет на результаты селективной флотации, и получить в промышленных условиях свинцовые концентраты, содержащие менее 12 % цинка, практически не удастся.

Причину резкого ухудшения депрессии сфалерита видят в активации его солями свинца (М. Рей, В. Форманек и др.) или кальция (Ф. Штольце и др.), концентрация которых в жидкой фазе сульфидно-окисленных свинцово-цинковых руд обычно достаточно велика. Для улучшения депрессии сульфидов цинка рекомендуется добавка сульфоксидных соединений, метафосфата или сульфита цинка в кислой среде (Абрамов, 1986).

Наиболее устойчивая депрессия сульфидов цинка в таких случаях достигается (Абрамов, 1968 е) при совместной подаче в измельчение или во флотацию сернистого натрия с сульфитом натрия. Такая комбинация реагентов оказалась особенно эффективной при проведении совместной флотации сульфидов и оксидов свинца (рис. 8.33), так как в этом случае удается совместить функции сернистого натрия как депрессора сфалерита и как сульфидизатора окисленных свинцовых минералов. Кроме того, сульфит натрия значительно улучшает флотацию сульфидизированных свинцовых минералов. Все это позволяет повысить извлечение свинца в концентрат и качество концентрата.

Следует отметить, что при обогащении руд с большим содержанием растворимых солей, особенно солей кальция, в свинцовую сульфидно-окисленную флотацию целесообразно дополнительно подавать сульфат аммония (300—500 г/т). Наряду с улучшением условий сульфидизации окисленных свинцовых минералов сульфат аммония способствует депрессии сульфидов цинка.

Для автоматического контроля и регулирования подачи сернистого натрия в измельчение и ксантогената во флотацию может быть использована система, принципиальная схема которой изображена на рис. 8.34, а. В качестве задания функциональному блоку 14 используется зависимость $[Kx] = f(\text{pH})$ для

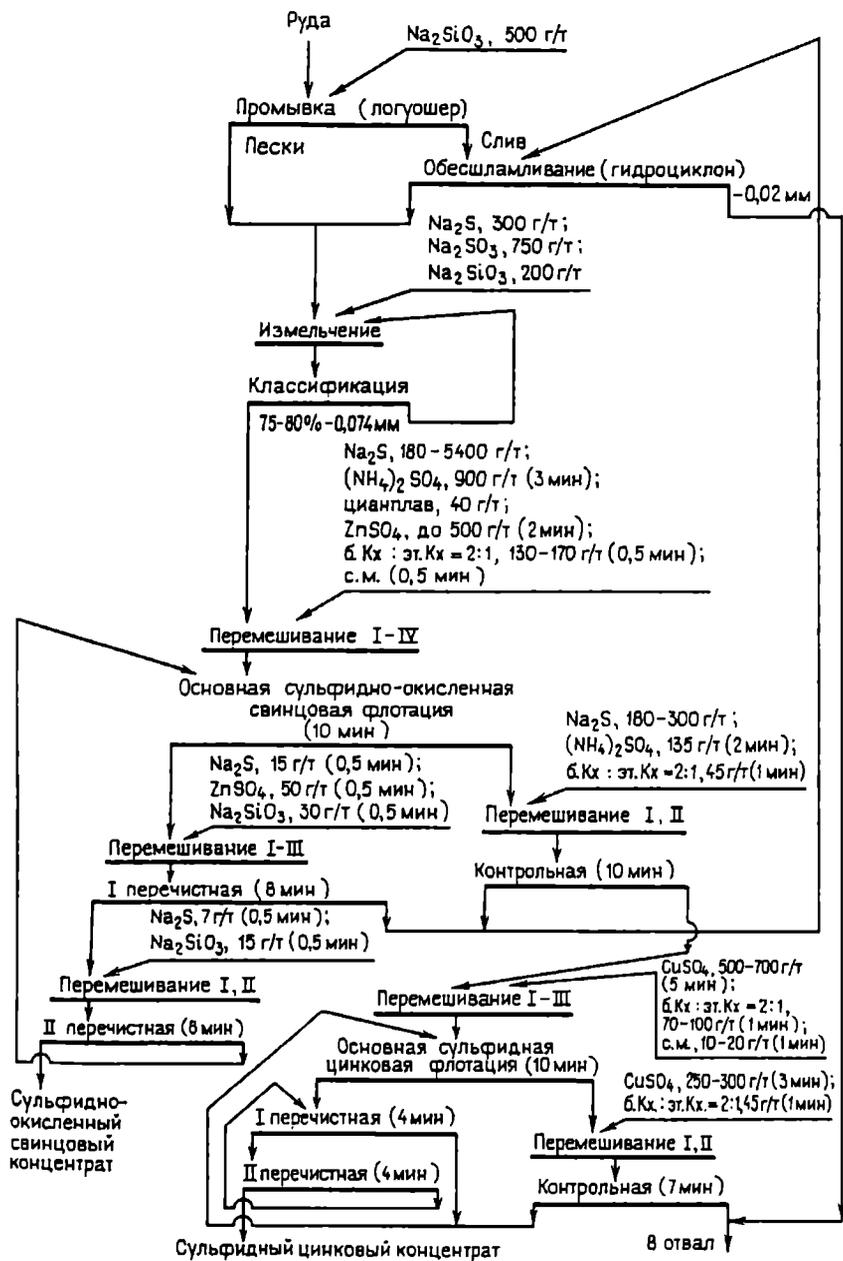


Рис. 8.33. Разработанная схема переработки окисленных и смешанных руд

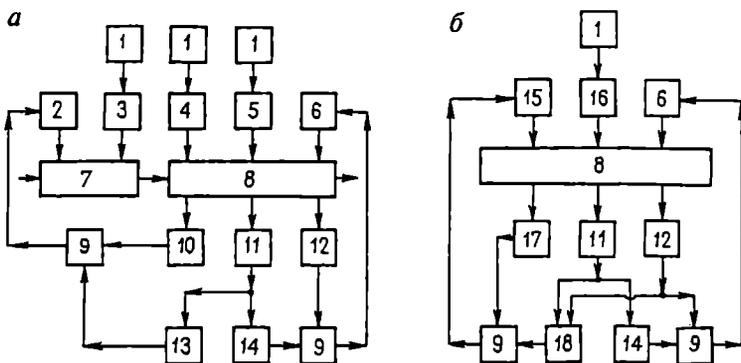


Рис. 8.34. Принципиальные схемы систем автоматического контроля и регулирования расхода реагентов в циклах свинцовой (а) и цинковой (б) флотации:

1 — задатчик; 2 — дозатор сернистого натрия; 3 — дозатор сульфита натрия; 4 — дозатор цинкового купороса; 5 — дозатор сульфата аммония; 6 — дозатор ксантогената; 7 — измельчение; 8 — флотация; 9 — регуляторы; 10 — датчик концентрации сульфидных ионов; 11 — датчик pH; 12 — датчик концентрации ксантогенатных ионов; 13 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[S^{2-}] = f(\text{pH})$; 14 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx] = f(\text{pH})$; 15 — дозатор извести; 16 — регулятор температуры; 17 — датчик концентрации ионов кальция C_{Ca} ; 18 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $C_{Ca} = f(\text{pH}, [Kx])$

галенита (см. рис. 7.5), а в качестве задания системе автоматического контроля и регулирования расхода сернистого натрия в цикл измельчения — расчетное уравнение (7.2) критической $[S^{2-}]$ для этого же минерала. При этом концентрация ионов S^{2-} в пульпе, поступающей на флотацию, и не меньше необходимой для предотвращения активации сульфидов цинка солями свинца и меди, рассчитанной по уравнению (VIII.6).

Сульфит натрия можно или дозировать пропорционально расходу сернистого натрия в измельчении, или принять расход его, как и расход сульфата аммония при переработке смешанных руд, постоянным (200—500 г/т). Положительная роль сульфита натрия обусловлена не только существенным вкладом его в депрессию сульфидов цинка и железа, но и стабилизацией процесса, улучшением флотуемости медных и сульфидизированных свинцовых минералов. Причиной стабилизации процесса может послужить то, что при одновременном присут-

вии в жидкой фазе пульпы сульфидных и сульфитных ионов преимущественному окислению подвергаются ионы SO_3^{2-} , что замедляет падение концентрации сульфидных ионов (Бочаров и Рыскин, 1993).

К достоинствам разработанного режима депрессии сульфидов цинка относится следующее (Абрамов, 1978, 1993):

- подавленные сульфиды цинка легко активируются небольшими дозами медного купороса или кремнефтористого натрия и хорошо флотируются в качественный цинковый концентрат;
- имеющиеся в руде минералы меди не депрессируются и практически полностью переходят в свинцовый концентрат, что позволяет использовать разработанный бесцианидный режим при переработке полиметаллических руд по коллективно-селективной схеме для получения свинцово-медного концентрата;
- исключение цинкового купороса или резкое сокращение его расхода в свинцовой флотации может значительно облегчить последующее извлечение из хвостов флотации цинковых минералов катионными реагентами по методу Рея.

Сульфиды цинка и железа из хвостов свинцовой флотации извлекаются или по схеме совместной их флотации с последующим разделением цинково-пиритного концентрата (например, на фабрике «Монт-Агруксо» и др.), или по схеме прямой селективной флотации сульфидов цинка и железа (например, на фабриках «Мамели», «Сартори» и др.). Выбор схемы зависит от флотационной активности сульфидов цинка и железа, их содержания в руде, наличия и необходимости последующего извлечения окисленных минералов свинца и цинка.

Коллективную цинково-пиритную флотацию проводят с применением ксантогенатов, дитиофосфатов (50—200 г/т), соды после предварительной активации сульфидов цинка медным купоросом (50—400 г/т) в слабощелочной или нейтральной среде (рН около 6,8—8), где она протекает значительно полнее и быстрее, чем в среде высокой щелочности (Абрамов, 1978, 1993).

Улучшению активации сульфидов цинка в промышленных условиях способствуют: увеличение продолжительности перемешивания пульпы с медным купоросом; увеличение степени дисперсности медьсодержащих соединений в пульпе с помощью, например, комплексообразователей (цианида, аммиака и

др.); повышение температуры пульпы (Абрамов и Шахматова, 1979). Небольшие добавки цианида позволяют вести процесс активации и флотации сульфидов цинка при более низких расходах активатора и собирателя (Абрамов, 1993).

Для оптимизации условий активации и флотации сульфидов цинка при коллективной цинково-пиритной флотации необходимы автоматический контроль и регулирование расходов медного купороса и ксантогената в целях поддержания в пульпе концентрации меди на оптимальном уровне (около 10^{-5} моль/л), а концентрации ксантогенатных ионов — в соответствии с полученной зависимостью $[Kx^-] = f(pH)$ для пирита [уравнение (3.29)], обеспечивающей наиболее полное извлечение не только сульфидов железа, но и сульфидов цинка (см. рис. 8.32, б). Превышение имеющейся концентрации ксантогената над необходимой не приводит к заметному повышению извлечения цинка, а в некоторых случаях наблюдается даже снижение его извлечения (см. рис. 8.32, б), что свидетельствует о необходимости снижения расхода ксантогената в промышленных условиях до необходимого (Абрамов, 1979 с).

Вредное влияние избытка собирателя в пульпе может быть обусловлено повышением содержания шламистых гидрофобных частиц, являющихся продуктом взаимодействия собирателя с катионами тяжелых металлов на поверхности минералов и в объеме пульпы, и проявлением эффектов депрессии частиц гидрофобными шламами, ухудшения качества пены и пеногашения, а также частичной десорбцией активирующих соединений меди с поверхности сульфидов цинка при избытке собирателя, поскольку в этих условиях на их поверхности образуются валентно-насыщенные ксантогенатные соединения меди, не связанные с сульфидной подкладкой минерала.

Недостаток концентрации ксантогената по сравнению с необходимой приводит к резкому возрастанию потерь металлов с хвостами флотации (см. рис. 8.32, б) и значительным колебаниям технологических показателей флотации.

Прямая селективная флотация сульфидов цинка из хвостов свинцовой флотации (см. рис. 8.18, 8.21, 8.27 и др.), предшествующая флотации окисленных минералов свинца и цинка, осуществляется обычно в слабощелочной среде. Для активации сульфидов цинка применяют медный купорос (0,1—0,3 кг/т). Активация их может быть осуществлена также с помощью кремнефтористого натрия. В ряде случаев для активации сфа-

лерита в цинковом цикле флотации целесообразно применять аммиак, растворяющий гидроксид цинка (Эйгелес, 1977).

В качестве собирателя используются различные ксантогенаты: этиловый (на фабриках «Монт-Агруксо» и «Ризо»), бутиловый (на Миргалимсайской фабрике), амиловый (на фабрике «Буггеру»), а также более эффективные сочетания слабых собирателей (дитиофосфата, этилового ксантогената) с сильным (бутиловым, гексилловым ксантогенатами). Так, при флотации сульфидов цинка на фабрике «Сартори» применение в качестве собирателя только ксантогенатов не обеспечивает необходимой селективности по отношению к пириту (особенно при значительном содержании его в руде), а только дитиофосфатов — необходимого извлечения сульфидов цинка. Лучшие результаты обеспечивают применение смеси ксантогенатов и дитиофосфатов (Абрамов, 1986).

Известь не может широко использоваться из-за ее депрессирующего действия на сростки сфалерита с пиритом и на последующую флотацию окисленных и свинцовых минералов (например, на той же фабрике «Сартори»). Поэтому при наличии в рудах арсенопирита или сильно активированного пирита для их депрессии добавляют после активации сульфидов цинка медным купоросом небольшое количество цианистой соли (на фабрике «Сартори»). В этих условиях флотуемость активированного сфалерита не только не снижается, но может даже несколько возрасти (Абрамов, 1983).

Иногда комбинация применяемых реагентов (сульфида натрия, медного купороса, ксантогената) активирует минералы породы, переводя их в пену, что приводит обычно к снижению извлечения сфалерита и разубоживанию получаемых концентратов. В этом случае (например, на фабриках «Мацуа», «Жайремская») проводят сгущение или обесшламливание пульпы для удаления из нее коллоидных частиц. При невозможности осуществления этих операций и большом содержании растворимых солей и силикатной породы сульфидную цинковую флотацию можно проводить в слабокислой среде с добавками сульфидов, которые в отличие от цианидов являются депрессорами сульфидов железа и в кислой среде.

Цинковую флотацию при разделении коллективных цинково-пиритных концентратов и селективной флотации руды (при отсутствии последующих операций флотации окисленных

минералов свинца) проводят в сильнощелочной (рН 10—12) известковой среде.

Для оптимизации реагентного режима и стабилизации процесса цинковой флотации может быть использована система автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 8.34, б. Она включает, во-первых, поддержание необходимой для полного извлечения сульфидов цинка концентрации ксантогената в соответствии с зависимостью $[Kx^-] = f(pH)$ для пирита [уравнение (3.29)], пригодной и для флотации активированных сульфидов цинка (см. рис. 8.32, б). Во-вторых, в ней предусмотрено поддержание в соответствии с уравнением (3.44) необходимого соотношения концентрации ионов Kx^- , H^+ и $CaOH^+$, обеспечивающего депрессию сульфидов железа. Она обеспечивает также регулирование температуры пульпы, являющейся важным параметром в цинковом цикле флотации (Абрамов, 1983).

Устранение вредного влияния извести при последующей флотации пирита достигается сгущением пульпы, понижением рН пульпы серной кислотой, продувкой сернистым газом (Абрамов, 1983). Иногда для активации пирита используют соду (15 – 400 г/т).

8.5. РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Наиболее целесообразный метод извлечения окисленных минералов свинца из окисленных и смешанных свинцово-цинковых руд — их флотация после предварительной сульфидизации. Наблюдаемые при этом закономерности близки в значительной мере закономерностям флотации данных минералов при обогащении свинцовых и свинцово-медных руд (см. гл. 7).

Лучшие результаты при флотации сильножелезистых руд получают при подаче 35—45 % сернистого натрия в измельчение и 65—55 % — в основную флотацию (см. рис. 8.23). При очень большом содержании в руде гидроксидов не только железа, но и марганца (как, например, в окисленных рудах месторождений «Маджарово», «Кен-Чаку», «Гульшадское» и др.)

основную часть сульфидизатора (до 90 %) необходимо подавать в измельчение.

При флотации маложелезистых окисленных и смешанных руд более целесообразной является обычно не одновременная, а дробная подача сульфидизатора и собирателя. В этом случае, если свинец представлен легкофлотируемыми минералами, сульфидизатор подается непосредственно в камеры флотационных машин, если труднофлотируемыми, — в контактные чаны, устанавливаемые по фронту флотации, как, например, на фабрике «Сартори».

Весьма важным условием эффективного извлечения окисленных свинцовых минералов при флотации является поддержание рН в пределах 9,2—9,8 содой, сернистым натрием и жидким стеклом. При этих значениях рН обеспечивается:

- наиболее высокая скорость сульфидизации и флотации сульфидизированных свинцовых минералов при наименьшем расходе сернистого натрия;
- наиболее успешное подавление флотоактивных силикатов породы при подаче КМЦ, жидкого стекла или гексаметафосфата. Так, применение КМЦ в цикле основной окисленной свинцовой флотации при обогащении окисленных и смешанных руд с большим содержанием серицитохлоритовых сланцев позволяет повысить содержание свинца в окисленных свинцовых концентратах на 7—12 %. Расход КМЦ в условиях Зырянской обогатительной фабрики при этом составляет 300—500 г/т;
- наиболее эффективная нейтрализация вредного действия растворимых солей. Применение для этих целей сульфата аммония на нерчинских фабриках позволяет повысить извлечение свинца из руд на 3—8 % при улучшении или сохранении качества концентратов и в ряде случаев сократить до 50 % расход сульфидизатора (Абрамов и Леонов, 1991). Чем больше в руде карбонатов кальция, магния, растворимых солей и выше содержание церуссита, тем больше эффект от применения сульфата аммония. Причем одновременная подача его в процесс основной флотации почти всегда предпочтительнее дробной. Применение сульфата аммония в цикле свинцовой флотации практически не влияет на результаты последующей цинковой флотации.

Руды, отличающиеся значительным содержанием в них пироморфита, плюмбоярозита, миметезита, англезита и небольшим содержанием церуссита и галенита (например, перерабатываемые на фабриках «Кличкинская», «Сартори» и др.), обогащаются с получением довольно низких технологических показателей. Так, извлечение свинца на фабрике «Сартори» в концентрат, содержащий 45 % свинца и 200—300 г/т серебра, обычно не превышает 40 % (Carponi и др., 1979).

Применение высших ксантогенатов или их смесей с низшими ксантогенатами позволяет повысить извлечение свинца из них на 6—8 % по сравнению с применением только низших ксантогенатов. Наиболее высокое извлечение свинца, например, при флотации окисленных руд месторождений «Маджарово» и «Устрем» получается при использовании гептилового, октилового или гексилового ксантогенатов. Одновременно возрастает извлечение золота и серебра в свинцовый концентрат. Использование высших ксантогенатов ИМ-68 и ИМ-79 в качестве собирателей позволило получить из нерчинских руд сложного состава концентраты, содержащие 40—43 % свинца, на 85—88 % представленного ранее не извлекаемыми минералами типа миметезита. При этом извлечение свинца в концентрат практически равно максимально возможному, определенному при изучении вещественного состава руд (см. рис. 8.3).

В ряде случаев целесообразно к основному собирателю добавлять аэрофлот, меркаптобензотиозол и другие реагенты для повышения извлечения свинца, благородных металлов и улучшения селективности процесса и пенообразователя (Абрамов и Леонов, 1991). Применение реагента Р-10 (типа меркаптана) обеспечило, например, получение устойчивых технологических показателей по извлечению окисленных минералов свинца на фабрике «Межица».

На фабрике «Сартори» (см. рис. 8.21) предпочтительнее оказалась смесь дитиофосфатов с тиокарбонилидом. Применение ее обеспечило удовлетворительные гидрофобизацию сульфидизированных свинцовых минералов и пенообразование при их флотации, сокращение потерь окисленных минералов цинка в свинцовом концентрате, резко возрастающих при использовании ксантогенатов с большей длиной углеводородной цепи, чем у этилового ксантогената (Carponi и др., 1979).

В некоторых случаях (если порода представлена в основном силикатами) целесообразно использование смеси жирных кислот и высших ксантогенатов. Извлечение свинца в концентрат (при использовании такой смеси в качестве собирателя) из труднообогатимых окисленных руд Болгарии, в которых свинец на 80—85 % представлен минералами типа пироморфита, составило 86—87 %.

Основная причина потерь свободных окисленных свинцовых минералов в хвостах флотации — большие отклонения концентрации сульфидных и ксантогенатных ионов от оптимальной из-за резких изменений вещественного состава перерабатываемых руд. Оптимальные условия ведения процесса сульфидизации и флотации различных окисленных свинцовых минералов из руд могут быть обеспечены при осуществлении на фабрике системы автоматизации (см. рис. 7.28).

Повысить качество окисленных свинцовых концентратов, загрязненных пиритом, можно перефлотацией их в кислой среде (рН 1,5—2) без собирателя и пенообразователя (см. гл. 7). Решить данную проблему применением гидроциклонов для удаления пирита в песковую фракцию обычно не удастся из-за значительных потерь свинца с пиритным продуктом.

8.6. РЕЖИМЫ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Для извлечения окисленных минералов цинка из руд в промышленных условиях используются два метода: Андреевой — Девиса и Рея.

Первый из них заключается в предварительной сульфидизации и активации медным купоросом обесшламленного материала при 50—70 °С и последующей флотации амиловым или изоамиловым ксантогенатом и дитиофосфатом. При этом важно обеспечить максимальную плотность материала, поступающего на «горячую» сульфидизацию. Обязательны также предварительное удаление сульфидов железа и шламов и использование для стабилизации пены, особенно в операциях перечистки концентратов, пенообразователей типа соснового масла, иногда с добавками аполярных масел. Дорогостоящий изоамиловый

ксантогенат можно заменить, например, смесью высших ксантогенатов C_6 — C_8 . Одинаковые технологические показатели получаются при равных расходах собирателей. Извлечение цинка в обоих случаях в 36—37 %-ные окисленные цинковые концентраты составляет 77—78 % от исходного питания. При содержании в пульпе шламов небольшие добавки щелочи перед подачей собирателя повышают извлечение смитсонита.

Метод Андреевой — Девиса успешно применяется на фабрике «Ризо» (рис. 8.35) для извлечения окисленных минералов цинка из руд, характеризующихся крупной вкрапленностью смитсонита и почти полным отсутствием гидроксидов железа и пропитки ими извлекаемых минералов.

Циклу флотации окисленных цинковых минералов предшествуют сульфидно-окисленная флотация свинцовых минералов и сульфидная цинковая флотация с применением общепринятых реагентов. Хвосты сульфидной цинковой флотации обесшламливаются в гидроциклонах по классу $-0,01$ мм и поступают на трехступенчатое перемешивание с реагентами при 50 °С. Предварительное обесшламливание в гидроциклонах не только снижает вредное влияние шламов на флотацию окисленных минералов цинка, но и позволяет снизить расход медного купороса для их активации с 2,43 до 1,32 кг/т.

Принятые технологический режим и схема позволяют получать при хорошем качестве концентратов довольно высокое извлечение как общего (79—82 %), так и окисленного (76—78 %) цинка. Высокие технологические показатели по извлечению окисленного цинка достигаются тщательным контролем операций обесшламливания и кондиционирования исходного питания окисленной цинковой флотации, в первую очередь регулированием концентрации сернистого натрия в операциях сульфидизации и активации цинковых минералов. Удаление избытка сернистого натрия в пульпе к моменту подачи медного купороса производится с помощью раствора ацетата свинца.

Метод Андреевой — Девиса оказался, однако, непригодным для руд со значительным содержанием гидроксидов железа. Сближение флотационных свойств смитсонита и оксидов железа (а также марганца) в условиях данного метода, по мнению Л.И. Гросмана, определяется резким депрессирующим действием лимонита на окисленные цинковые минералы, которое преодолевается лишь при значительном увеличении концентрации собирателя.

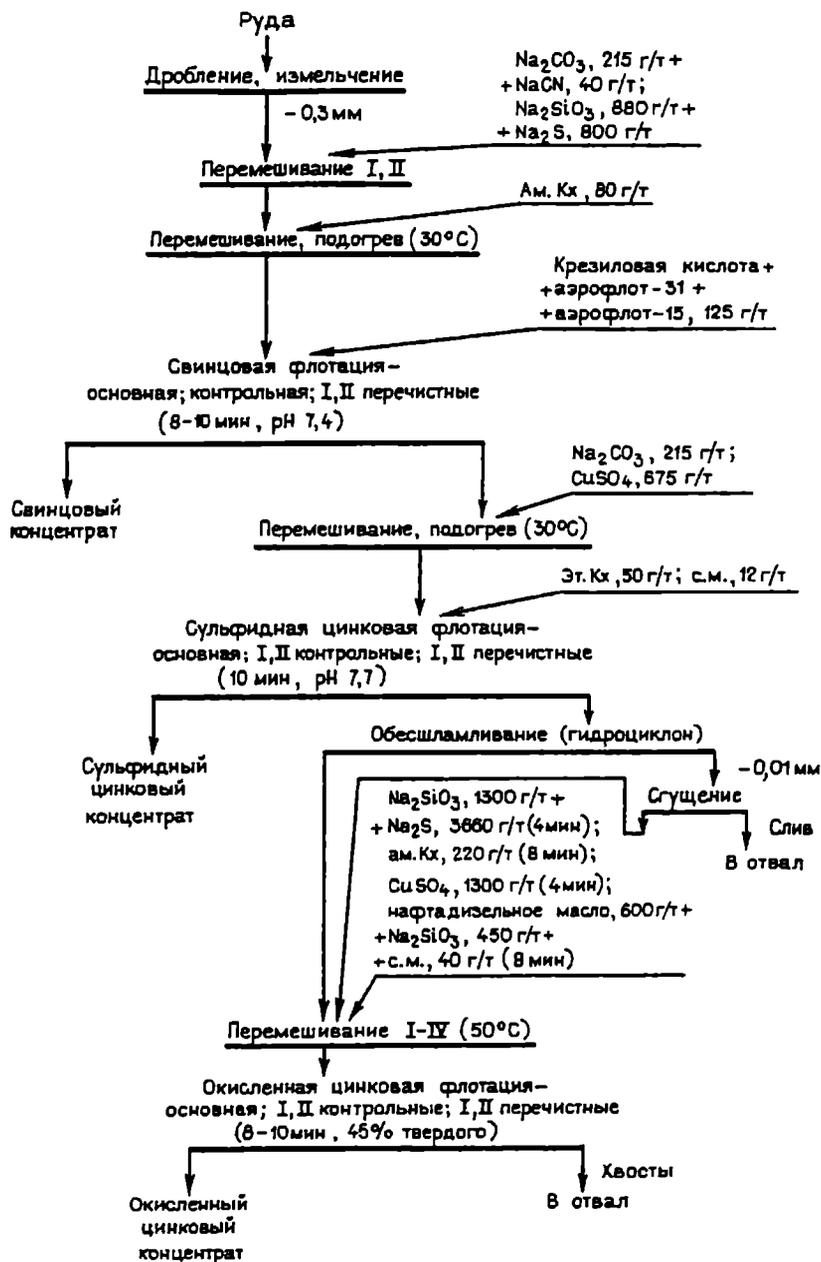


Рис. 8.35. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Ризо»

К недостаткам этого метода следует также отнести необходимость подогрева всей пульпы до 50—70 °С и тщательного регулирования соотношения между концентрациями одновременно присутствующих ионов собирателя, сульфида и медного купороса. Кроме того, следует отметить недостаточную эффективность данного процесса в применении его к флотации силикатов цинка.

Метод Рея, заключающийся во флотации цинковых минералов первичными алифатическими аминами после перемешивания пульпы с сернистым натрием при обычной температуре, более селективен по отношению к гидроксидам железа и более эффективен при флотации силикатных минералов цинка. Он не требует подогрева пульпы и тщательного регулирования концентрации сульфидных ионов. Избыток сернистого натрия не депрессирует, как при ксантогенатной флотации, а активирует окисленные цинковые минералы при флотации катионным собирателем. Применимость процесса ограничивается лишь степенью рассеянности полезных минералов в породе и эффективностью предотвращения вредного влияния растворимых солей и шламов при флотации. По этим причинам он является основным при извлечении окисленных минералов цинка из руд в промышленных условиях, например на фабриках «Галетти», «Буггеру», «Сартори», «Монт-Агруксо», «Сан-Джиованни», «Мацуа» (см. рис. 8.19—8.22, 8.24, 8.29).

Циклу флотации окисленных цинковых минералов на всех фабриках предшествует флотационное удаление оксидов и сульфидов свинца, а также сульфидов цинка и железа, что позволяет предотвратить загрязнение окисленных цинковых концентратов и сократить расход реагентов. После перемешивания пульпы с реагентами-регуляторами, ее обесшламливания или того и другого вместе подается сернистый натрий и немедленно вслед за ним катионный собиратель с пенообразователем. Даже незначительное превышение оптимального времени перемешивания с сульфидизатором перед подачей собирателя ухудшает результаты флотации окисленных цинковых минералов. Как и при флотации свинцовых минералов, они определяются в основном расходом сульфидизатора и собирателя. Оптимальный расход сульфидизатора при этом тем больше, чем выше содержание в руде оксидов железа, глины и рудных карбонатов, и может достигать в ряде случаев 6—10 кг/т (Molicka-Haniawets и др., 1981).

Оптимальное значение рН окисленной цинковой флотации находится в пределах 10,5—11,1. При этом флотация цинковых минералов протекает тем эффективнее, чем выше концентрация сульфидных ионов в жидкой фазе пульпы. Замена даже части сернистого натрия в промышленных условиях едким натром (при оптимальных значениях рН) приводит к ухудшению технологических показателей.

Эффективная депрессия минералов породы сравнительно легко достигается с помощью жидкого стекла или гексаметафосфата. Причем для сильножелезистых глинистых руд, особенно если цинк представлен в основном каламином, рациональнее применять более мягкий депрессор — жидкое стекло, а для руд с низким содержанием железа — небольшую подачу фосфата.

Катионные собиратели — амины — применяются в виде растворимых солей (уксусно- или соляно-кислых), а также в виде эмульсии в воде или каком-нибудь органическом растворителе. Хорошие результаты получены только с первичными алифатическими аминами C_{12} — C_{18} (Абрамов, 1962 б; Molicka-Napiawetz и др., 1981). Вторичные и третичные амины, четвертичные аммониевые соли, ароматические амины и амиды не обладают коллектирующими свойствами по отношению к окисленным цинковым минералам. В России для их флотации предложены близкие по составу катионные реагенты из хлорпарафинов (ИМ-11) и нитропарафинов (АНП). Реагент АНП состоит из хлоргидратов первичных аминов C_{13} — C_{15} изостроения со смещением аминогруппы в положение 2, 3 и почти не содержит вторичных аминов (2—6 %).

Результаты испытаний аминов (рис. 8.36) показали (Абрамов, 1962 б), что при флотации цинковых минералов из руд весьма различного вещественного состава закономерности изменения флотационной активности первичных аминов в зависимости от их строения совершенно аналогичны закономерностям, выявленным при флотации чистых цинковых минералов (см. рис. 8.8). Они подтвердили, что при флотации любых цинковых минералов в качестве катионных собирателей могут быть использованы как прямоцепочечные алифатические амины (лаурил-, тетрадецил-, стеарил-, олеиламины), так и первичные амины изостроения (ИМ-11, АНП). Однако расход аминов изостроения с разветвленной углеводородной цепью (ИМ-11 и

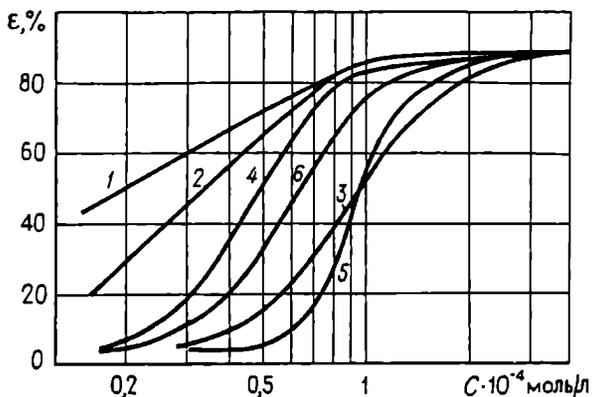


Рис. 8.36. Влияние концентрации C , длины углеводородной цепи и строения первичных алифатических аминов на извлечение цинка [цифры — названия минералов (см. рис. 8.11)]

АНП), а также непредельного олеиламина, как правило, в 1,5—2 раза больше, чем расход прямоцепочечных аминов с концевой аминогруппой, содержащих 12—15 атомов углерода в насыщенной углеводородной цепи. Кроме того, первичный амин с ненасыщенной углеводородной цепью — олеиламин (как и розинамин, по данным М. Рея) — оказался наиболее чувствительным к присутствию шламов. В свою очередь применение аминов, содержащих более 16 атомов углерода в цепи, связано с необходимостью подогрева всей пульпы до 25—40 °С для лучшей их диспергации. Поэтому использование аминов, содержащих 12—15 углеродных атомов в углеводородной цепи, следует считать наиболее рациональным.

Применение прямоцепочечных аминов с большей длиной углеводородной цепи, чем у лауриламина, целесообразно только при флотации руды с небольшим содержанием глинистых шламов. В противоположном случае снижение расхода амина при увеличении длины его углеводородной цепи весьма незначительно; расход такого амина примерно равен расходу лауриламина. Увеличение дозировок катионного собирателя (амина) сверх оптимальных при соответствующем увеличении расхода депрессоров пустой породы почти не сказывается на показателях обогащения и вызывает лишь перераспределение металла в концентратах основной и контрольной флотаций, а также сокращение общего времени цинковой флотации.

Окончательный выбор собирателя должен производиться исходя из стоимости того или иного амина и соотношения их расходов при флотации (Абрамов, 1962 b, 1986).

На фабриках «Монт-Агруксо» (см. рис. 8.22) и «Мацуа» (см. рис. 8.29) используются амины кокосового масла. Однако они, как установлено на фабрике «Сан-Джiovанни» (Саргоні и др., 1979), имеют низкую активность по отношению к флотации крупных частиц. Применение стеариламина на фабриках «Буггеру» и «Сартори» (см. рис. 8.20, 8.21) обеспечивает получение более высоких показателей обогащения, чем амины кокосового масла. Наиболее эффективной на фабрике «Сан-Джiovанни» оказалась смесь первичных аминов с длиной аполлярной цепи: C₁₂ (1 %); C₁₄ (4 %); C₁₅ (0,5 %); C₁₆ (30 %); C₁₇ (1,5 %); C₁₈ (60 %) и ненасыщенных (3 %) (Саргоні и др., 1979). Смеси стеарил- и кокосоаминацетатов (1 : 2,33), лаурил- и стеариламинацетатов (1 : 1) оказались эффективными при флотации окисленных цинковых минералов из руд некоторых месторождений Марокко (Абрамов, 1986).

Удовлетворительное пенообразование достигается обычно только при использовании сильных пенообразователей, например соснового масла или дауфроса. Полезной является, по данным М. Рея, добавка в качестве модификаторов пены так называемых антипенообразователей, таких, как октиловый спирт. Он же рекомендовал применение вместе с катионным собирателем длинноцепочечных ксантогенатов для улучшения свойств пены и уменьшения вредного влияния глины на флотацию минералов цинка. М. Карта и М. Гиани установили, что максимальная сорбция молекулярных аминоксантогенатных комплексов на поверхности окисленных цинковых минералов при этом и их флотированность (особенно тонких частиц) соответствуют вполне определенному соотношению амина и ксантогената в смеси (Абрамов, 1986).

Опыт работы обогатительных фабрик, использующих метод Рея, а также результаты исследований данного способа показали, что главным его недостатком является чувствительность к шламам и растворимым солям. Образование большого количества охристо-глинистых шламов, часто наблюдаемое не только при измельчении, но и в процессе любой операции механического воздействия на руду (Абрамов, 1986; Molicka-Naniawetz и др., 1981), вызывает весьма высокие расходы реагентов (соды, жидкого стекла, полифосфата, КМЦ, диспергина, омакола, производных сульфированных нафтола, крахмала,

декстрина или других реагентов) для предотвращения поглощения катионного собирателя глинистыми шламами, депрессирующего действия их на цинковые минералы и загрязнения ими получаемых концентратов.

Тщательное обесшламливание наряду с использованием обычно более мягкой воды из хвостохранилища позволяет значительно снизить расход реагентов и повысить качество концентратов (Саргоні и др., 1979), но приводит к потерям 10—20 % цинка в отвальные продукты и к существенному понижению извлечения цинка в конечный концентрат (Molicka-Haniawetz и др., 1981). Предпринятые попытки изыскать катионный собиратель, не чувствительный к присутствию в пульпе глинистых шламов и растворимых солей, не привели к желаемым результатам (Абрамов, 1986).

Адсорбция катионного собирателя на поверхности шламов и глинистых частиц может быть понижена при использовании эмульсий оснований аминов в присутствии защитных коллоидов и эмульсии газового или топливного масла. Однако технологические показатели флотации окисленных цинковых минералов при этом зависят от типа используемого для эмульгирования аминов эмульгатора (при расходе его 5—10 %). По данным М. Рея, П. Де-Мерре, Р. Манкузо и В. Форманека, лучшие результаты достигаются с неионогенными и катионно-неионогенными типами эмульгаторов. К первому типу относятся продукты, получаемые путем конденсации групп оксида этилена с длинноцепочечным спиртом R-(CH₂-CH₂O)-CH (например, французский эмульгатор «Целанол-А»). Ко второму типу относятся эмульгаторы, получаемые путем конденсации оксида этилена с первичным амином, а также реагенты «Этомин» и «Норамокс» (Глембоцкий и Анфимова, 1966). Эмульгирование катионных собирателей с помощью ультразвука позволяет, по данным М. Гиани, сократить их расход до 50 % (Абрамов, 1986).

Установлено (Абрамов, 1986), что в таких случаях наиболее эффективной является эмульсия, образующаяся в результате предварительного смешивания рабочих растворов сернистого натрия и соли катионного реагента.

Качественно новые свойства эмульсии позволяют, как правило, полностью исключить из технологической схемы операцию обесшламливания исходного питания цинковой флотации, практически обязательную при использовании метода Рея.

Основанный на применении такой эмульсии способ флотации позволяет получать более высокие показатели по извлечению цинка из всех типов руд, чем метод Рея, и может быть широко использован для извлечения как окисленных, так и сульфидных цинковых минералов из окисленных, смешанных и сульфидных руд.

Другим недостатком метода Рея, присущим и разработанному способу, является непригодность его для переработки руд с большим содержанием слюд, серицито-хлоритовых или углистых сланцев, которые флотируются вместе с окисленными цинковыми минералами, резко снижая качество концентрата.

С помощью радиоактивных изотопов установлено (Абрамов и Гросман, 1974 б), что легкая флотируемость серицита и хлорита в условиях метода Рея (рН 10,7—11,2) обусловлена максимальной сорбцией катионного собирателя на поверхности данных минералов. При этом заряд и состояние поверхности серицита и хлорита при рН 10,7—11,2 таковы, что эффективного закрепления на них общеизвестных депрессирующих реагентов практически не происходит. Поэтому попытки депрессировать флотоактивные силикаты в цикле основной флотации с помощью различных реагентов (жидкого стекла, гексаметафосфата, КМЦ, смеси КМЦ и медного купороса, сульфитно-спиртовой барды), как правило, не дают положительных результатов. Предварительное удаление основной массы легкофлотируемых силикатов с помощью ароматических и вторичных аминов или небольших добавок соснового масла также не всегда возможно из-за значительных потерь цинка в пенном продукте.

Учитывая безуспешность попыток депрессировать флотоактивные силикаты в цикле основной флотации, были разработаны условия обратной перефлотации черногового окисленного цинкового концентрата при депрессии окисленных цинковых минералов крахмалом и удалении флотоактивной породы в пенный продукт. Операция обратной перефлотации проводится в нейтральной среде (рН около 7). Значение рН регулируется серной кислотой. Технологическая схема получения окисленных цинковых концентратов из руд с большим содержанием серицито-хлоритовых сланцев и серицитизированного кварца приведена на рис. 8.37.

Окисленные цинковые концентраты, получаемые как по методу Андреевой, так и с применением катионных собирателей, на 75—85 % представлены полезными минералами. Однако

из-за низкого содержания металла в самих окисленных цинковых минералах абсолютное содержание цинка в концентратах составляет всего 36—44 %. Несмотря на более низкое содержание цинка в таких концентратах по сравнению со стандартными сульфидными цинковыми концентратами, они могут быть успешно переработаны по обычной гидрометаллургической схеме, применяемой в настоящее время на цинковых заводах. При этом в отличие от сульфидных цинковых концентратов они не требуют применения трудоемкого предварительного обжига. Извлечение цинка при выщелачивании окисленных цинковых концентратов на 7—10 % больше, чем при выщелачивании обожженных сульфидных цинковых концентратов. Извлечение окисленных цинковых минералов в концентрат изменяется в широких пределах — от 50 до 90 %.

Результаты анализа потерь металлов в хвостах и шламах показали, что они не являются следствием недостатков технологического характера, а обусловлены тонкой диспергированностью полезных минералов в породе и невозможностью их раскрытия при экономически и технологически приемлемой степени измельчения.

Дальнейшее повышение извлечения цинка поэтому возможно только в результате флотации сростков цинковых минералов с минералами породы и, следовательно, сопровождается снижением качества концентрата. Зависимость между извлечением цинка в концентрат и содержанием в нем цинка для исследованных проб (рис. 8.38) позволяет судить о целесообразности повышения качества концентрата или извлечения в него цинка. Например, дальнейшее повышение извлечения цинка в концентрат при флотации проб № 2 и 3 в связи с резким падением качества концентрата явно нецелесообразно: дополнительное извлечение 2 % цинка достигается ценой снижения содержания его в концентрате примерно на 10 %.

Применение в качестве собирателя для флотации окисленных цинковых минералов жирных кислот и их мыл оказалось успешным пока только в лабораторных условиях при силикатной или глинистой породе (Cases и др., 1979) и значительно усложняется при карбонатной. Высокое содержание железа при этом также ограничивает возможность применения данного способа. Для флотации смитсонитовых руд с карбонатной породой Ф. Бунге, Г. Файном и Д. Легсдином были предложены два способа (Абрамов, 1986).

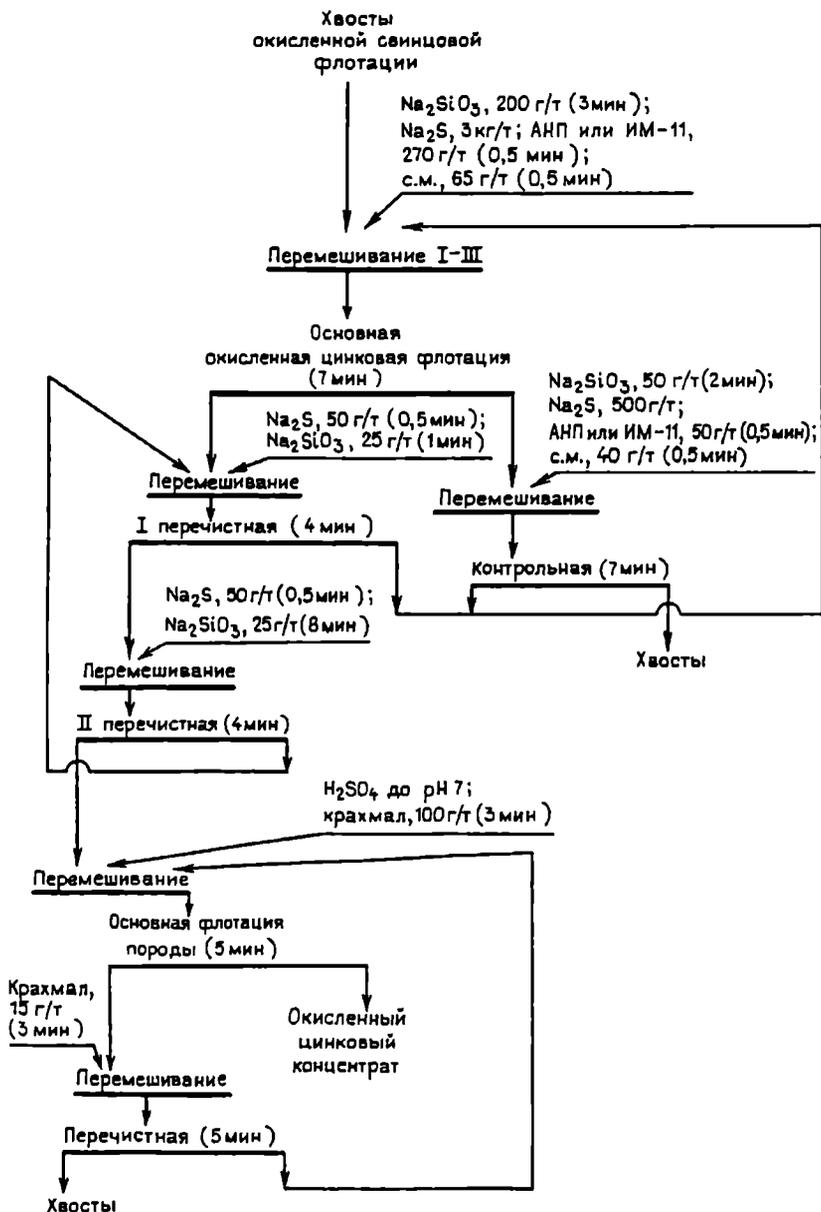


Рис. 8.37. Технологическая схема получения окисленных цинковых концентратов из хвостов окисленной свинцовой флотации с большим содержанием серицито-хлоритовых сланцев

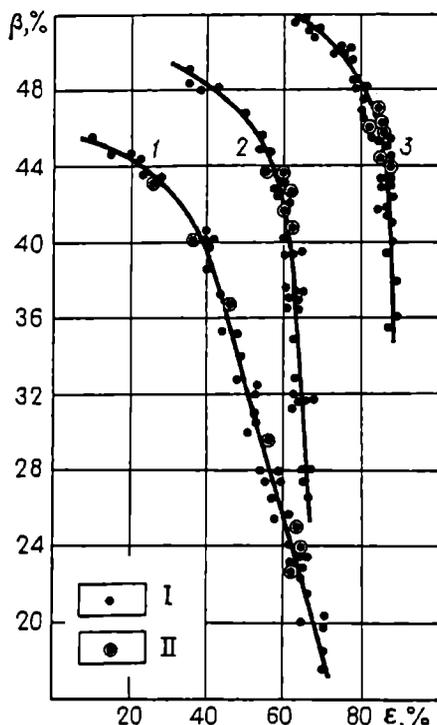


Рис. 8.38. Зависимость между содержанием β цинка в концентрате и извлечением ϵ его в концентрат по результатам опытов, поставленных в «открытом» цикле (I) и по принципу непрерывного процесса (II) (цифры на кривых — номера проб)

Первый из них основан на депрессии известняка и доломита лимонной кислотой, а силикатов и оксидов железа — жидким стеклом и едким натром. С помощью этого способа удалось получить из обесшламленной руды после основной флотации и четырех перечисток концентрат, содержащий 43,5 % цинка при извлечении его 83,6 %. Однако для большинства руд комбинация названных реагентов не обеспечивает достаточной селективности и этот метод пока не нашел промышленного применения.

Второй способ основан на депрессии смитсонита фтористым натрием и декстрином и применим только для богатых цинковых руд, порода которых представлена карбонатами с незначительным содержанием оксидов железа и силикатов.

8.7. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ

Комбинирование процессов обогащения и металлургии позволяют значительно улучшить технологические и экономические показатели переработки труднообогатимых окисленных и смешанных свинцово-цинковых руд.

Например, при флотации руды пробы № 1 довольно высокое извлечение цинка можно получить лишь в концентрат, содержащий всего 23—26 % цинка (см. рис. 8.38). Однако получение такого продукта с выделением 45—47 % бедных хвостов целесообразно только, если он будет объединяться со шламами и поступать на вельц-процесс. Извлечение цинка в объединенный продукт, содержащий 16 % цинка, составило бы в этом случае 92 %. По исследованиям Гинцветмета, из продуктов такого качества при большом избытке кокса можно перевести в возгон до 90 % цинка и более 95 % свинца (Абрамов, 1986).

Вельц-процесс (в длинных цилиндрических вращающихся печах) успешно используется, например, в Польше для переработки окисленных свинцово-цинковых продуктов (содержащих не менее 8 % цинка) и галмейных руд; в Италии — для переработки окисленных цинковых концентратов (содержащих около 32 % цинка), получаемых на фабрике «Сартори» (см. рис. 8.21). Применение вельц-процесса позволяет извлекать не только свинец, но и кадмий, висмут и другие металлы и элементы из отвальных руд и продуктов, не поддающихся дальнейшему механическому обогащению. Кроме того, возможно использование металлического железа в клинкере.

Технологические и экономические показатели вельц-процесса значительно улучшаются при повышении содержания металлов в исходном сырье, которое может быть достигнуто предварительной коллективной флотацией исходной или обожженной в восстановительной среде руды с небольшими добавками элементарной серы или пирита (Stachurski и др., 1979). Обжиг позволяет сульфидизировать поверхность окис-

ленных минералов свинца и цинка и затем флотировать их в обычном режиме флотации сульфидов с ксантогенатами (при рН 7,2—7,6 без реагентов-регуляторов среды). Лучшие показатели флотации свинцовых минералов получали после обжига при 250—350 °С, а цинковых минералов — при 400—450 °С в течение 60 мин в присутствии 0,5—1,5 % элементарной серы (по массе). Образующиеся пары серы обеспечивают хорошую сульфидизацию окисленных минералов свинца и цинка. Извлечение их из руды (0,75 % свинца и 2,91 % цинка) в коллективный концентрат (2,5—5 % свинца и 10—15 % цинка) составило по свинцу 50—63 %, по цинку — 70 %. Извлечение металлов возрастает с увеличением степени раскрытия минералов перед обжигом (Stachurski и др., 1979).

Для повышения содержания металлов Я. Цебулак и В. Паджак предлагают руды с карбонатной породой подвергать обжигу при 900—1150 °С с последующим гашением их водой и отмывкой продуктов разложения карбонатов кальция и магния. Содержание цинка и железа в оставшемся зернистом материале при этом возрастает в 1,82—1,95 раза. Потери цинка со шламами не превышают 9 % (Абрамов, 1986).

Для гидрометаллургического извлечения металлов из коллективных концентратов, обогащенных продуктов или богатых руд могут быть использованы режимы кислотного, цианидного и аммиачного выщелачивания. Так, на фабрике «Брокен Хилл» богатые цинковые руды выщелачивают после сухого измельчения растворами серной кислоты с последующим извлечением из них цинка электролизом. Недостатки технологии — образование при выщелачивании коллоидного диоксида кремния, затрудняющего отделение раствора от твердого остатка; сравнительно большой расход электроэнергии при электролизе цинка и серной кислоты при содержании в рудах карбонатов породы и способных к водородно-ионному обмену глин, кроме того, вызывающих интенсивное образование силикагеля и гипса (Azefog и др., 1979; Rinelli и Abbrwzzese, 1979).

Аммиачное выщелачивание предложено для извлечения свинца и цинка из окисленных руд месторождения «Мацуа». Преимущества его перед кислотным выщелачиванием — возможность получения маточных растворов с высокой концентрацией в них металлов и почти полной регенерацией раство-

рителя; отсутствие заметного растворения основных минералов породы (карбонатов, силикатов, гидроксидов железа); исключение проблемы коррозии оборудования (Rinelli и Abbrwzesse, 1979).

Эффективность аммиачного выщелачивания свинца и цинка из руд зависит от состава и температуры раствора. Аммиачные растворы обеспечивают выщелачивание цинка только из карбонатных минералов, аммиачно-аммонийные — из всех окисленных минералов цинка. В обоих случаях образуются амино-цинковые комплексы $Zn(NH_3)_m^{n-}$, среднее координационное число которых уменьшается с возрастанием концентрации аммиака в растворе. Падение извлечения цинка в раствор при уменьшении концентрации аммиака до 100 г/л и менее обусловлено образованием основных солей типа $\alpha Zn(OH)_2 \cdot \beta NH_3 \times \gamma H_2O$. Совмещение процессов выщелачивания и измельчения повышает скорость выщелачивания и извлечения цинка в раствор (по данным Е. Яблонского, Я. Нечайхрузевича и Е. Журы). Для выщелачивания свинца необходимо применение аммиачных растворов поликарбосиловых солей, вызывающих образование анионных комплексов $[PbC_4H_3O_8]^-$ и $[PbC_4H_2O_6]^-$ при оптимальной температуре 100—120 °С (Rinelli и Abbrwzesse, 1979).

После очистки раствора выщелачивания от железа (окислением его при аэрации раствора и осаждением в виде гидроксида), кадмия и серебра (цементацией порошком металлического цинка), применяя экстрагент ликс-64, можно селективно извлечь из аммиачных цинксодержащих растворов при рН 9,5—10 и более 90 % свинца. Переход его в органическую фазу экстрагента обусловлен образованием устойчивого комплексного соединения. Резкстракция свинца может быть осуществлена обработкой органической фазы кислотой; из полученного раствора он осаждается в виде карбоната при продувке углекислым газом. Извлечение цинка из раствора (более 90 %) и регенерация растворителя могут быть осуществлены в ректификационных колоннах и многоступенчатых испарителях теми же методами, которые применяются для осаждения меди и никеля из аммиачных растворов.

В Боливии разработана комбинированная обогащительно-металлургическая схема переработки тонковкрапленных комплексных сульфидно-окисленных руд, содержащих 16,4 % цин-

ка, 1,55 % свинца, 1,2 % олова и 495 г/т серебра. В результате обогащения получают: свинцово-серебряные концентраты с содержанием 28,95 % свинца и 68,8 г/т серебра при извлечении их соответственно 61,4 и 48,98 %; цинковые концентраты, содержащие 53,5 % цинка при извлечении 76,8 %; пиритные и оловянные концентраты — гравитационный с содержанием 10,77 % олова при извлечении 3,14 % и флотационные с содержанием 20,27 % олова при извлечении 22,97 %. Для повышения извлечения олова и снижения потерь его со шламами в схеме предусмотрено применение фьюминг-процесса.

С целью повышения комплексности использования сырья на Миргалимсайской фабрике получают баритовые концентраты (см. рис. 8.27). На фабрике «Бутгеру» (см. рис. 8.20) при появлении барита в рудах также получают баритовые концентраты и при необходимости (из хвостов флотации) кварцевый концентрат (85—90 % SiO_2), пригодный для изготовления определенных сортов стекла. На фабрике «Брокен Хилл» песковую фракцию хвостов флотации используют в качестве рудничной закладки.

ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РУДЫ

- 9.1 Минеральный состав и особенности
вещественного состава руд
- 9.2 Действие применяемых реагентов
- 9.3 Схемы обогащения
сульфидных полиметаллических руд
- 9.4 Режимы коллективной флотации
сульфидных минералов
- 9.5 Режимы подготовки коллективных
сульфидных концентратов к разделению
- 9.6 Режимы селективной флотации
- 9.7 Режимы разделения сульфидных
свинцово-медных концентратов
- 9.8 Извлечение сульфидов цинка и железа
- 9.9 Прямая селективная флотация сульфидных
руд и коллективных концентратов
- 9.10 Повышение качества
сульфидных концентратов
- 9.11 Комплексность использования сульфидных
полиметаллических и комплексных руд
- 9.12 Схемы и режимы обогащения окисленных
и смешанных полиметаллических руд
- 9.13 Комбинированные схемы
переработки труднообогатимых руд

9.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД

Полиметаллические руды содержат все основные цветные металлы. Они могут быть колчеданными и вкрапленными. Цветные металлы в них представлены обычно сульфидными, реже — окисленными минералами. Основные запасы представлены вкрапленными рудами.

Все полиметаллические руды являются комплексными. Помимо основных металлов они содержат обычно в виде спутников серебро, золото, кадмий, индий, таллий, галлий, германий, селен, теллур и другие элементы. Во вмещающих породах наряду с роговиками и карбонатами нередко содержится значительное количество барита.

В *сульфидных рудах* свинец представлен главным образом галенитом (PbS), железо — пиритом, марказитом, пирротинном, цинк — различными разновидностями сфалерита, а медь — халькопиритом, халькозином, ковеллином, борнитом. Благородные металлы находятся в рудах в различных ассоциациях. В основном они связаны с сульфидами, но встречаются и в самородном состоянии. Кадмий ассоциирован преимущественно со сфалеритом в виде тончайшей механической или изоморфной примеси. Индий, таллий и галлий находятся в виде изоморфной примеси в сфалерите, галените, халькопирите, пирите и других сульфидах. Концентрация этих элементов в рудах колеблется от следов до тысячных долей процента. Селен и теллур являются обычно изоморфной примесью в сульфидных минералах, хотя теллур иногда и присутствует, как и германий, в виде самостоятельных минералов. В большинстве случаев германий, как правило, рассеян в силикатах.

Основной метод обогащения полиметаллических руд — флотация, иногда в комбинации с отсадкой для улавливания благородных металлов. На стадии предконцентрации руд широко используют процессы разделения в тяжелых суспензиях, несколько реже — отсадку и радиометрическую сепарацию, позволяющие вывести из технологического процесса 20—50 %

вмещающих пород с отвальным содержанием в них извлекаемых металлов и компонентов. При переработке труднообогатимых окисленных и смешанных руд применяют комбинированные схемы, включающие операции как обогащения, так и металлургии.

В результате флотации стремятся получить кондиционные медный, свинцовый, цинковый, пиритный и, при наличии в руде барита, баритовые концентраты с максимальным извлечением в них одноименных компонентов, а при переработке вскрышных пород и легкой фракции обогащения в тяжелых суспензиях — различные строительные материалы.

Решение задач обогащения полиметаллических руд затрудняется широким диапазоном колебаний содержания полезных компонентов в рудах; неравномерной и тонкой вкрапленностью сульфидных минералов; наличием различных минералов с различными флотационными свойствами и различной восприимчивостью руд к окислению; наличием в них в ряде случаев довольно большого количества глины и первичных шламов (Абрамов, 1983, 1986).

Трудности обогащения, обусловленные широкими колебаниями качества и сортности руд, преодолеваются на фабриках или переработкой каждого типа руды на отдельной секции по своей схеме (фабрики «Джезказганская», «Алмалыкская», «Ханава», «Шаканаи», «Сулливан» и др.) или, наоборот, тщательным их перемешиванием и усреднением (например, на фабриках Японии). Коллективные концентраты или другие продукты обогащения перемешиваются и усредняются в промежуточных сгустителях. Кроме того, стабилизируется подача питания в операции обогащения и оптимизируется расход реагентов средствами автоматизации (Абрамов, 1983; Глазунов и Томова, 1976).

Трудности раскрытия сульфидных минералов в свою очередь преодолеваются применением стадияльных коллективно-селективных схем, поскольку полиметаллические руды характеризуются, как правило, агрегатной вкрапленностью сульфидов. Для высвобождения агрегатов сросшихся сульфидов из сростков с пустой породой обычно достаточно измельчения руды до 45—55 % класса $-0,074$ мм, тогда как для раскрытия сульфидов из агрегатов необходимо тонкое измельчение — до 90—100 % класса $-0,074$ мм.

Предотвращение вредного влияния шламов, содержание которых в некоторых рудах японской фабрики «Кууроко» доходит до 35—40 %, достигается удалением их оттиркой или промывкой на грохоте перед грохочением и дроблением руды. Слив механического классификатора (или гидроциклона), установленного на выходе подрешетного продукта из скруббера или грохота, сгущают для удаления глинистых частиц и растворимых солей и направляют на коллективную флотацию. Коллективный концентрат, полученный при флотации шламов, обычно объединяют с коллективным концентратом, полученным при флотации руды, или с концентратами основного цикла (например, на фабриках «Дойашики» и «Матсумайн»). При переработке глинистых руд трудно отмыть все шламы и они существенно затрудняют процесс мелкого дробления. Поэтому на большинстве фабрик дробление осуществляется в открытом цикле, а измельчение первой стадии — в стержневых мельницах (Глазунов и Томова, 1976).

Разнообразие составляющих руду минералов, различная чувствительность их к окислению, неодинаковая флотируемость одних и тех же минералов, в различной степени окисленных или активированных, являются причиной сложности используемых технологических и реагентных режимов флотации. В них используются, например, стадийная флотация с выделением «медной головки» (на японских фабриках «Ташира» и «Косака»), дофлотацией сульфидов цинка из хвостов коллективной флотации (на Белоусовской фабрике); режимы «горячей» флотации (на фабрике «Утинотай»), обезжелезивания и обезжелезнения цинковых концентратов (на Золотушинской фабрике и др.), обесцинкования свинцовых концентратов (на фабриках «Сулливан», «Лениногорская» и др.), обесцинкования цинковых концентратов (на фабриках Канады, США и др.) с применением широкого круга реагентов для изменения поверхностных и флотационных свойств разделяемых минералов.

Окисленные и смешанные полиметаллические руды по сравнению с сульфидными являются более трудным объектом обогащения по следующим причинам:

- полезные минералы в таких рудах представлены сульфидами, карбонатами, сульфатами, силикатами, оксидами, фосфатами, арсенатами и другими минеральными соединениями (Смирнов, 1951), обладающими различной

флотуемости. Поэтому очень трудно подобрать универсальный реагентный режим, обеспечивающий эффективное извлечение всех минеральных форм свинца и цинка в одноименные концентраты, тем более что часть металла в рудах обычно представлена такими труднофлотуемыми минералами, как плюмбоарозит, бедантит и хризоколла, способы флотационного извлечения которых еще не разработаны;

- окисленные минералы цветных металлов, как правило, тесно связаны с минералами породы (особенно с гидроксидами железа) и между собой. Ассоциация полезных минералов с породой бывает иногда настолько тесной, что исключает раскрытие их при экономически и технологически приемлемой степени измельчения. Кроме того, очень часто значительная часть свинца и цинка представлена в виде твердых растворов с железом, входит в кристаллическую решетку минералов породы или сорбирована на поверхности глин, играющих роль ионообменной подкладки (Смирнов, 1951). Одна и та же степень измельчения приводит к переизмельчению одних и недоизмельчению других минералов свинца, меди, цинка из-за различной измельчаемости их оксидов и сульфидов;

- имеющиеся сульфиды в рудах сильно активированы, покрыты пленками вторичных сульфидов меди и характеризуются весьма глубоким взаимопроращением. По этой причине существующими методами эффективного разделения сульфидов на соответствующие концентраты достигнуть, как правило, не удается;

- окисленные и смешанные руды, как правило, сильно разрушены, выветрены и ожелезнены, что является причиной образования большого количества охристо-глинистых шламов и растворимых солей, оказывающих на процесс флотации резко отрицательное влияние;

- присутствие в породе легкофлотуемых силикатов (серицито-хлоритовых, углистых сланцев, слюд и др.), флотацию которых очень трудно подавить, не снизив флотационной активности соответствующих полезных минералов, является существенным препятствием к получению высококачественных концентратов при обогащении окисленных и смешанных руд.

Технологические показатели обогащения, по сути дела, и определяются степенью развития перечисленных выше особенностей вещественного состава окисленных и смешанных полиметаллических руд.

9.2. ДЕЙСТВИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ РЕАГЕНТОВ

В качестве реагентов при селективной флотации свинцовых полиметаллических руд применяются ксантогенаты, аэрофлоты, известь, сернистый натрий, сода, сульфоксидные соединения, хроматы, фосфаты, жидкое стекло, цианиды, медный, цинковый и железный купоросы, окислители, таннин, крахмал и некоторые другие органические и неорганические соединения. Селективность флотации при этом обусловлена различным действием реагентов на сульфиды цинка, меди, железа и галенит.

Широко применяемые на фабриках ксантогенаты низших спиртов более эффективны в слабощелочной среде; ксантогенаты высших спиртов, содержащие не менее четырех атомов углерода в молекуле, достаточно эффективны и при рН более 10 (Абрамов, 1983). Помимо ксантогенатов при флотации полиметаллических руд широко применяют (преимущественно в цинковом цикле флотации) этиловый и бутиловый аэрофлоты со средним их расходом 15—60 г/т (Абрамов, 1983). Селективным собирателем галенита при рН 7,6—7,8 является тиокарбанилид (Митрофанов, 1967).

Галенит отличается хорошей флотируемостью в присутствии сульфгидрильных собирателей, однако оптимальное значение рН пульпы при флотации зависит от степени его окисления, которая в значительной мере определяется составом вмещающих пород. В содовой среде с увеличением рН извлечение галенита обычно повышается, а в известковой среде максимум извлечения свинца сдвигается ближе к нейтральной области значений рН.

Широкое распространение в практике селективной флотации полиметаллических руд получили сульфоксидные соединения, такие, как сернистая кислота, газообразный диоксид серы, сульфиты, тиосульфаты и т. д. При этом в качестве добавок к ним обычно используются крахмал, бихромат, надсерно-кислый аммоний, хлорная известь, соли тяжелых металлов (Абрамов, 1983).

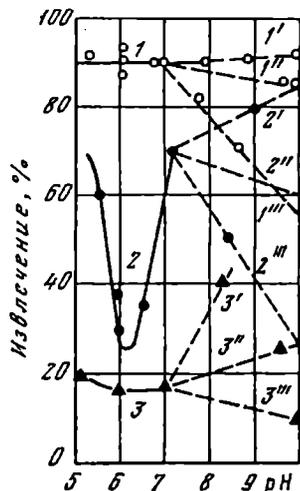
Так, например, используемая для депрессии сульфидов цинка и железа смесь сульфита натрия с цинковым купоросом оказывается наиболее эффективной в тех случаях, когда сульфиды цинка сильно активированы соединениями свинца и загрузка цианидов практически не оказывает влияния на их флотуемость.

Смесь сульфита натрия с цинковым купоросом и цианидом используется также для усиления депрессии сфалерита. Она обычно применяется вместо режима Шеридана — Гриссвольда при флотации сульфидных руд. В связи с уменьшением удельного расхода цианида при использовании смеси наблюдается, как правило, более эффективная флотация халькопирита. При отделении халькопирита от сфалерита и пирита предложено использовать также смеси сульфоксидных реагентов с трехвалентным хромом, с цинковым купоросом, аммиаком и некоторые другие сочетания.

Смесь сульфита натрия с железным купоросом, помимо депрессии сульфидов цинка и железа, в узком диапазоне рН (от 5,8 до 6,5) оказывает также депрессирующее действие на галенит (рис. 9.1) и поэтому может быть использована для разделения галенита и сульфидов меди (Абрамов, 1983).

Подавляющее действие сульфита натрия изменяется в зависимости от того, с каким катионом тяжелого металла он используется. Если в сочетании с катионами железа он подавляет в основном галенит и сфалерит (см. рис. 9.1), то в сочетании с катионами меди — практически все сульфиды цинка, свинца и меди. Поэтому наличие в пульпе ионов меди при сульфитном процессе должно ухудшать и ухудшает разделение сульфидов свинца и меди. В таких случаях более устойчивая депрессия галенита при разделении свинцово-медных концентратов достигается заменой сульфита тиосульфатом натрия (Бакинов, 1969). Причиной этого является изменение характера депрессирующего действия реагентов. Сочетание тиосульфата и медного купороса, в отличие от смеси сульфита с медным купоросом, незначительно влияет на флотацию сульфидов меди и цинка и существенно депрессирует флотацию галенита (рис. 9.2). Причем селективная депрессия галенита наблюдается в нейтральной и кислой средах (рН менее 7,5). В щелочной среде сочетание тиосульфата и медного купороса не оказывает депрессирующего действия на флотацию сульфидов (рис. 9.3).

Рис. 9.1. Влияние рН, создаваемого серной кислотой (1—3), содой (1'—3'), жидким стеклом (1''—3'') и известью (1'''—3'''), на извлечение меди (1, 1', 1'', 1'''), свинца (2, 2', 2'', 2''') и цинка (3, 3', 3'', 3''') в пенный продукт при разделении коллективного концентрата смесью сульфита натрия (1,5 кг/т) и железного купороса (4 кг/т) (по данным А.С. Ковнева и К.Г. Бакинова)



Механизм депрессирующего действия сульфоксидных соединений на флотацию сульфидов включает: предупреждение окисления сульфидной поверхности за счет восстановления имеющихся в пульпе окислителей (кислорода, трехвалентного железа и др.); восстановление в щелочной среде частично окислившейся поверхности сульфидов с образованием на ней сульфида соответствующего металла; образование на поверхности некоторых сульфидов (сфалерита) гидрофильных соединений; восстановление в щелочной среде части диксантогенита до ксантогенатных ионов; закрепление на поверхности сульфидных минералов гидрофильных частиц и повышение степени гидрофильности минеральной поверхности без вытеснения собирателя (Абрамов, 1978; Бочаров и Рыскин, 1993 и др.)

Специфическими подавителями флотации галенита являются соли хрома: бихроматы и хроматы. Причиной депрессии галенита в их присутствии является образование труднорастворимых хроматных соединений на его поверхности (Абрамов, 1993).

При загрузке соли хрома в жидкой фазе пульпы между бихроматными ($Cr_2O_7^{2-}$) и хроматными (CrO_4^{2-}) ионами устанавливается равновесие. При малой концентрации хроматных ионов в пульпе закрепление их на поверхности галенита протекает на местах, не занятых собирателем, и не сопровождается его вытеснением (Богданов и др., 1990). Замещение хроматными ионами сульфоксидных ионов на поверхности вызывает сильную ее гидратацию, настолько значительную, что галенит перестает флотироваться, несмотря на то что около 30 % поверхности еще покрыто собирателем. При высокой концентрации

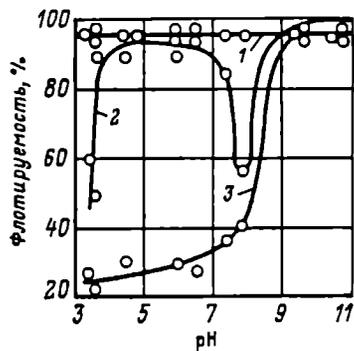
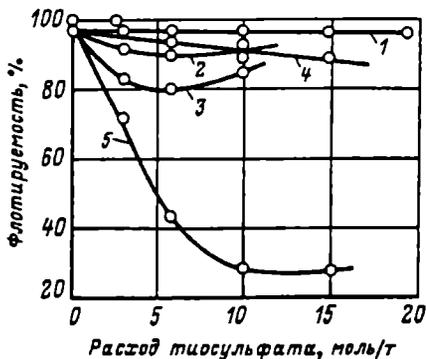


Рис. 9.2. Влияние расхода тиосульфата на флотационность халькопирита (1), борнита (2), халькозина (3), сфалерита (4) и галенита (5) в присутствии медного купороса при pH 5,8—6,0 бутиловым ксантогенатом (18 г/т) и изоамиловым спиртом (50 г/т) (по данным А.А. Голикова)

Рис. 9.3. Влияние pH на флотационность халькопирита (1), сфалерита (2), галенита (3) в присутствии тиосульфата и медного купороса (по данным А.А. Голикова)

хроматных ионов в пульпе и длительном воздействии депрессия галенита может сопровождаться вытеснением собирателя и образованием хромата свинца на поверхности (Богданов и др., 1990).

При использовании бихромата, например, для разделения свинцово-медных концентратов используется не только различная способность сульфидных минералов к образованию на их поверхности хроматных соединений, но и различная способность к окислению бихроматом. Показано (Митрофанов, 1967), что окисление галенита бихроматом происходит при pH менее 10,5—11,0 (рис. 9.4, кривая 2), а халькопирита и пирита — только при pH менее 7—8 (рис. 9.4, кривая 1). Окисление галенита сопровождается образованием на его поверхности хроматных соединений, тогда как на поверхности халькопирита и пирита хроматы не образуются. Эти различия и являются основными причинами селективной депрессии галенита бихроматом при расходе его от 0,5 до 2 кг на 1 т концентрата.

Лучшая депрессия галенита достигается в среде, близкой к нейтральной, когда на его поверхности образуется наиболее плотная и устойчивая пленка хромата свинца (рис. 9.5). При этом адсорбция бихромата калия на халькопирите и депрессия последнего невелики и наблюдаются в области pH и его окис-

ления (см. рис. 9.5). Полагают (Митрофанов, 1967), что окисление галенита бихроматом калия является основным фактором депрессирующего действия бихромата на галенит, способствующим образованию гидрофильной пленки хромата и переводу собирателя в полный ксантогенат свинца, непрочно связанный с поверхностью. Окисление бутилового ксантогената при флотационных концентрациях его в пульпе начинается при рН менее 7 и активно протекает при еще меньших значениях рН (рис. 9.4, кривая 3).

Фосфаты (Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и др.) также могут депрессировать флотацию галенита. При действии небольших количеств фосфата на галенит имеет место хемосорбционный процесс, не сопровождающийся вытеснением собирателя, а при высокой концентрации фосфата и значительном окислении галенита может наблюдаться гетерогенная химическая реакция с образованием труднорастворимого фосфата свинца (Богданов и др., 1990).

Результаты изучения влияния расхода фосфата натрия на его действие (рис. 9.6) позволяют полагать, что при его применении принципиально возможно успешное разделение галенита и сульфидов меди.

Наиболее эффективная депрессия флотации галенита достигается при этом в щелочной среде. Установлено, что депрессия флотации галенита при рН более 10 обусловлена гидрофилизующим действием ионов PO_4^{3-} , образующих на поверхности труднорастворимый фосфат свинца. При понижении рН менее 10 концентрация ионов PO_4^{3-} резко уменьшается, а концентрация ионов HPO_4^{2-} увеличивается, благодаря чему равновесие сдвигается в сторону образования более легко растворимого PbHPO_4 , являющегося менее эффективным депрессором (Богданов и др., 1990).

Депрессия галенита может быть осуществлена загрузками перманганата (Тевонян и др., 1990), декстрина (Laskowski, 1989), крахмала (Sasaki и др., 1987), полисахаридов (Bolin и Laskowski, 1991), полиакриламида (Qi и др., 1990).

Халькопирит, борнит и халькозин сорбируют незначительные количества фосфата, не вызывающие подавления их флотацией (см. рис. 9.6). Сорбция фосфата сфалеритом также незначительна, причем активация его ионами меди не изменяет величины сорбции фосфата. Этим и объясняется отсутствие депрессии активированного ионами меди сфалерита (Богданов и др., 1990).

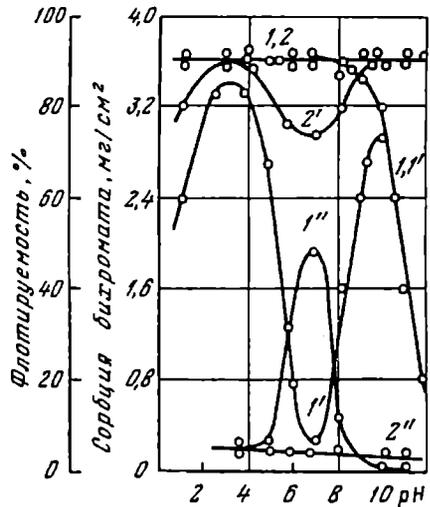
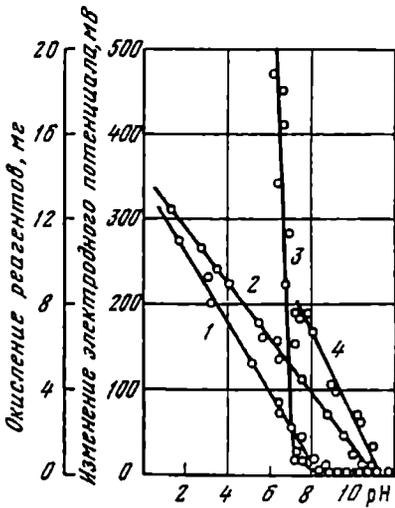


Рис. 9.4. Влияние рН на изменение значений электродного потенциала галенита (2) и халькопирита (1), а также на окисление ксантогената (3) и сульфита натрия (4) в присутствии бихромата калия (200 мг/л)

Рис. 9.5. Влияние рН на флотуемость галенита (1, 1') и халькопирита (2, 2') в присутствии бихромата (1', 2') и без него (1, 2), а также на сорбцию бихромата на галените (1'') и халькопирите (2'')

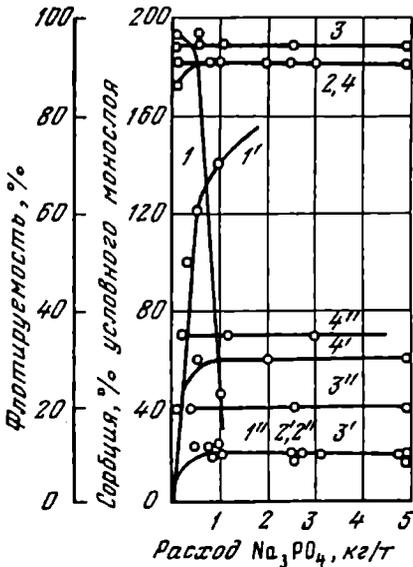


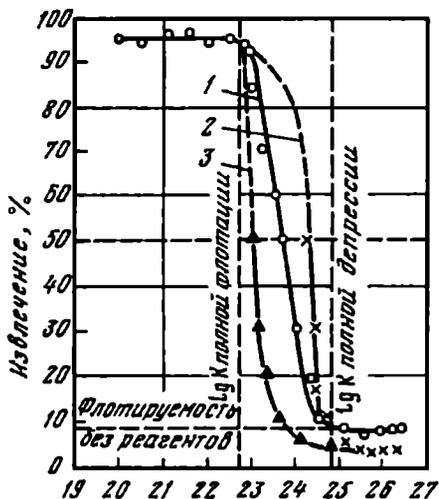
Рис. 9.6. Влияние расхода фосфата натрия на флотуемость галенита (1), халькопирита (2), борнита (3) и халькозина (4), а также на сорбцию фосфата (1''-4'') и ксантогената (1''-4'') на их поверхности при постоянном расходе бутилового ксантогената калия 25 г/т

Цианиды не оказывают влияния на флотуемость галенита, если $[Kx]$ в пульпе не меньше необходимой для его полной флотации (см. рис. 7.5). Поэтому цианиды широко используются при селективной флотации полиметаллических руд. Граничные условия флотации и депрессии флотации сульфидов меди и железа при этом будут описываться уравнениями (IV.29)—(IV.35).

Для разделения галенита и вторичных сульфидов меди (ковеллина, халькозина и борнита) подается смесь цианида и цинкового купороса в соотношении, необходимом для образования цинк-цианистых ионов $Zn(CN)_4^{2-}$ (метод Еропкина). При этом ионы меди на поверхности медных минералов и активированного сфалерита могут замещаться ионами цинка с образованием гидрофильных покрытий (Абрамов, 1974, 1978; Абрамов и др., 1981; Богданов и др., 1990), вызывающих депрессию флотации сульфидов меди и цинка. Количественные зависимости между концентрациями ионных компонентов в граничных условиях флотации и депрессии флотации сульфидов меди, по данным работы А.А. Абрамова (1978), приведены в гл. 7, а результаты проверки их достоверности на примере халькозина — на рис. 9.7.

Если концентрация ксантогената в растворе не меньше необходимой для его полной флотации (см. рис. 7.5), то загрузка цинк-цианистой соли до расхода, обеспечивающего концентрацию свободного цианида в жидкой фазе пульпы около 2 г/л, практически не оказывает влияния на флотуемость галенита (Абрамов, 1978). Некоторое понижение его флотуемости при избыточной концентрации в пульпе солей кальция или избыточном расходе цинкового купороса обусловлено, очевидно, цементацией поверхности галенита кальций- или цинксодержащими соединениями. Об этом свидетельствует, например, значительная сорбция кальция на поверхности галенита (Абрамов, 1983).

В определенных условиях (рис. 9.8) эффективным подавителем вторичных сульфидов меди (халькозина и борнита) при флотационном отделении их от активированного сфалерита, галенита и халькопирита может быть реагент «Конго красный». Экспериментально установлено (Абрамов и др., 1982), что данный реагент, взаимодействуя с ионами меди, находящимися на поверхности или в приэлектродном слое минерала,



$$\lg K = [0,05 - \frac{2}{3} \lg [Cu(OH)^+][Kx^-] + \frac{1}{12} \lg [S_2O_3^{2-}]] -$$

$$= \frac{11}{8} pH - \frac{2}{3} \lg [Kx^-] + \lg \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4} \frac{[CN^-]^2}{[Cu(CN)_2^-]}$$

Рис. 9.7. Зависимость извлечения от значения $\lg K$:

1 — по результатам лабораторных исследований с чистым халькозином; 2 — по результатам полупромышленных исследований при переменной концентрации цианида; 3 — по результатам полупромышленных исследований при переменной концентрации цинкового купороса

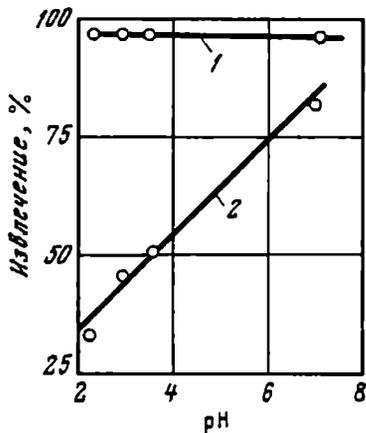


Рис. 9.8. Влияние pH на извлечение сульфидов свинца (1) и вторичных сульфидов меди (2) в пенный продукт в присутствии реагента «Конго красный» (по данным М.М. Сорокина)

образует гидрофильные пленки, резко снижая флотационную активность интенсивно окисляющихся в обычных условиях (см. рис. IV.4) вторичных сульфидов меди.

В ряде случаев для депрессии флотации галенита используют органические реагенты (крахмал, таннин и др.), перекись водорода и некоторые другие реагенты-окислители. Для активации сульфидных минералов после депрессии их флотации бихроматом, цианидом и другими реагентами предлагаются никотин и его соли (Абрамов, 1983).

9.3. СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

На обогатительных фабриках используют в основном три варианта технологических схем: схему прямой селективной флотации; схему с предварительной коллективной флотацией всех сульфидов и последующим разделением коллективного концентрата; схему коллективно-селективной флотации.

По схеме прямой селективной флотации (рис. 9.9, а) вся руда измельчается до необходимой крупности и осуществляется последовательная флотация минералов меди, свинца, цинка, железа. Грубые концентраты подвергаются доизмельчению и перечисткам. При наличии в руде барита он извлекается из хвостов флотации.

Схема прямой селективной флотации не получила широкого распространения в практике флотации. Недостатками ее являются повышенные затраты на измельчение и флотацию руды, наличие больших потерь золота в результате применения цианидов для депрессии флотации сульфидов цинка, а при наличии в рудах барита — повышенные потери его в результате ошлавмования (Абрамов, 1983). Применение ее оказывается возможным, только когда сульфидные минералы практически не окислены, а раскрытие их сростков легко достигается при приемлемой крупности измельчения (Formanek, 1976). Она может оказаться целесообразной также при наличии в рудах минералов породы, легкая флотуемость которых или интенсивная сорбция реагентов ими мешает дальнейшему успешному разделению коллективного концентрата (Абрамов, 1983).

Более широко используется схема (рис. 9.9, б) с предварительной коллективной флотацией всех сульфидов и последующим разделением коллективного концентрата (фабрики «Лениногорская», «Белюсовская», «Алмалыкская», «Керджали», «Шаканаи», «Тсумеб» и др.). Такая схема целесообразна для обогащения многих полиметаллических руд, особенно вкрапленных, характеризующихся крупным включением сульфидов в породе и тонким их взаимопроращением (Митрофанов, 1967). Грубый помол руды и получение отвальных хвостов в голове технологического процесса позволяют снизить удельный расход электроэнергии, воды, реагентов, шаров, футеровки; повысить производительность труда и технико-экономические пока-

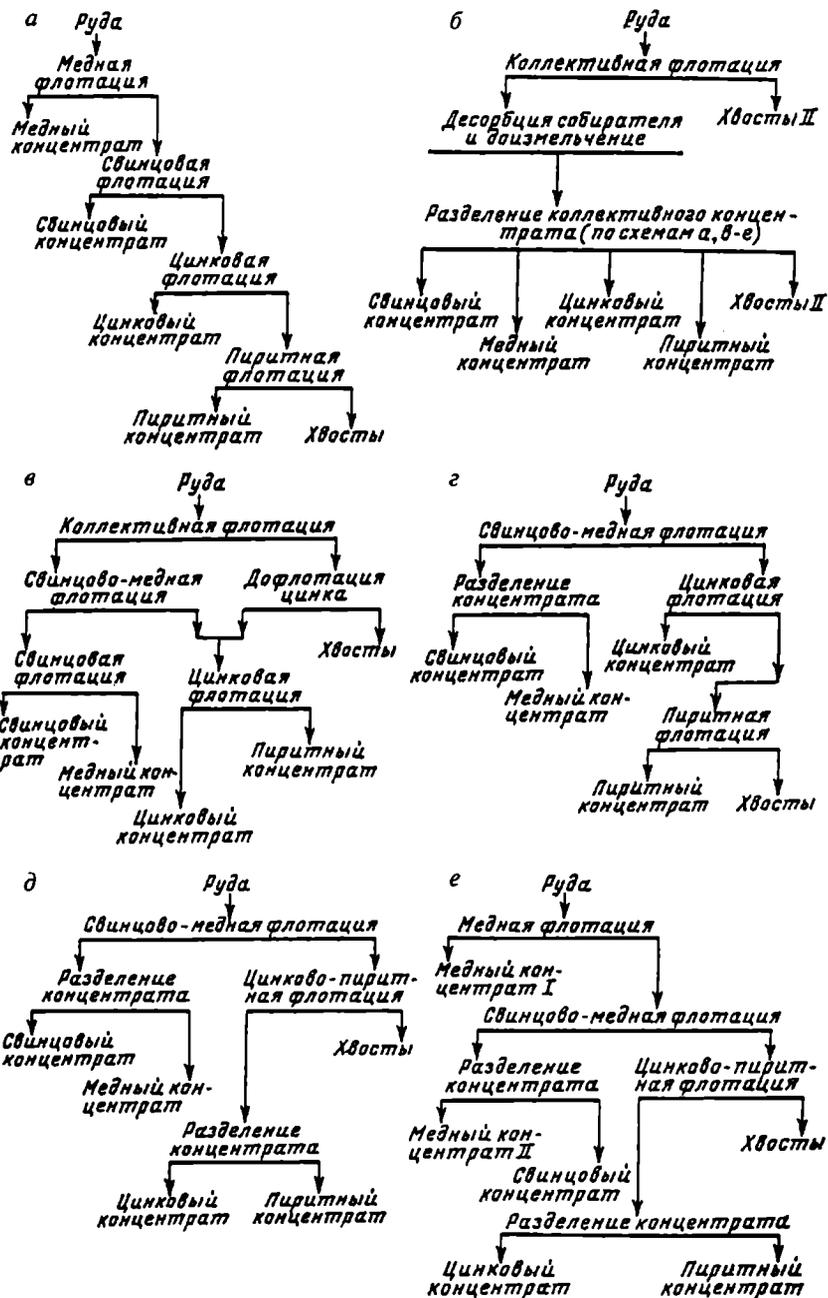


Рис. 9.9. Принципиальные схемы обогащения полиметаллических руд

затели обогащения. Схема рекомендуется также при высокой окисляемости пирита и наличии окисленных минералов цветных металлов в рудах (Фогтапек, 1976). Она оказывается единственно возможной, например, при обогащении руд со значительным содержанием карбонатов железа, марганца и других компонентов, так как эти минералы, препятствующие депрессии сфалерита цианидом и цинковым купоросом, в результате коллективной флотации всех сульфидов остаются в хвостах (Абрамов, 1983).

Применение коллективной схемы флотации на Лениногорской фабрике позволило по сравнению со схемой прямой селективной флотации повысить извлечение свинца (на 5,38 %) и цинка (на 2,18 %) в одноименные концентраты, получить медный концентрат, снизить потери свинца (на 5 %) и цинка (на 4 %) с отвальными хвостами при одновременном снижении расхода (в 3,5—7 раз) реагентов (цинкового и медного купоросов, аэрофлота), повысить производительность труда (в 2,5 раза) и производительность фабрики (на 20 %).

Существенными недостатками коллективной схемы флотации являются, во-первых, трудность разделения коллективного концентрата без предварительной десорбции с его поверхности собирателя, плотность сорбции которого составляет около 350—400 г/м² пульпы, и, во-вторых, сложность аппаратурного оформления узла десорбции и отмывки собирателя после десорбции его с поверхности коллективного концентрата сернистым натрием (по методу А.С. Конева). Кроме того, не всегда обеспечивается получение высококачественных концентратов и из-за грубого измельчения руды наблюдаются большие потери благородных металлов с хвостами коллективной флотации.

Часть этих недостатков позволяет устранить схема (рис. 9.9, в), использующая наличие в рудах разновидностей сфалерита с различной флотационной активностью (например, на Белоусовской и Керджалийской фабриках). Коллективная флотация на этих фабриках ведется при малых расходах собирателя, что создает возможность получить коллективный концентрат, более благоприятный для последующей селекции. Оставшиеся в хвостах коллективной флотации неактивированный сфалерит и пирит дофлотируются после их активации в цикле цинковой флотации. Такая схема с максимальным использованием естественной флотационности минералов позволяет исключить операцию десорбции, улучшить процесс сгущения

концентратов и снизить потери меди и свинца в разноименных концентратах. Недостатком схемы является возможность повышенных потерь металлов при значительных колебаниях качества руды, необходимость более точного контроля за ходом процесса (Абрамов, 1983).

Наиболее широко при обогащении полиметаллических руд используются различные варианты коллективно-селективной схемы флотации (рис. 9.9, *з—е*). В большинстве случаев сначала проводят коллективную флотацию минералов меди и свинца из исходной руды при депрессии сфалерита и пирита с последующим разделением медно-свинцового концентрата, а затем из хвостов медно-свинцового цикла извлекают сфалерит, а иногда и пирит (см. рис. 9.9, *з, д*). По таким схемам работает подавляющее большинство полиметаллических фабрик («Зырянская», «Сан-Франциско», «Пандора», «Болиден», «Виханти», «Бучанс» и «Тулсеква», «Гарпенберг», «Раммельсберг» и др.) (Абрамов, 1983). В практике обогащения полиметаллических руд Японии появилась тенденция применять схемы стадийной флотации (см. рис. 9.9, *е*) с предварительным выделением «медной головки» (на фабриках «Ташира» и «Косака»). В «медную головку» извлекаются легкофлотируемые медные минералы с получением готового медного концентрата (Глазунов и Томова, 1976).

Коллективно-селективные схемы позволяют уменьшить шламообразование, повысить селективность разделения и обеспечивают высокое извлечение металлов при высоком качестве концентратов. Недостатком их является необходимость измельчения до конечной крупности и флотации всей массы руды.

Применение предварительной концентрации руд в тяжелых суспензиях и развитие стадийности схем измельчения и флотации (рис. 9.10) значительно улучшают технико-экономические показатели работы фабрик (Абрамов, 1983). На Зырянской фабрике это позволило не только снизить стоимость переработки руды, но и за счет отделения и флотации первичных шламов в отдельном цикле повысить извлечение металлов и производство высококачественных концентратов. Отмечается эффективность тяжелосреднего обогащения в гидроциклонах (Баранов, 1977). Применение их на фабриках Японии позволило понизить нижний предел крупности руды, поступающей на предконцентрацию в тяжелых суспензиях, до 0,5 мм (Баранов, 1977; Глазунов и Томова, 1976).

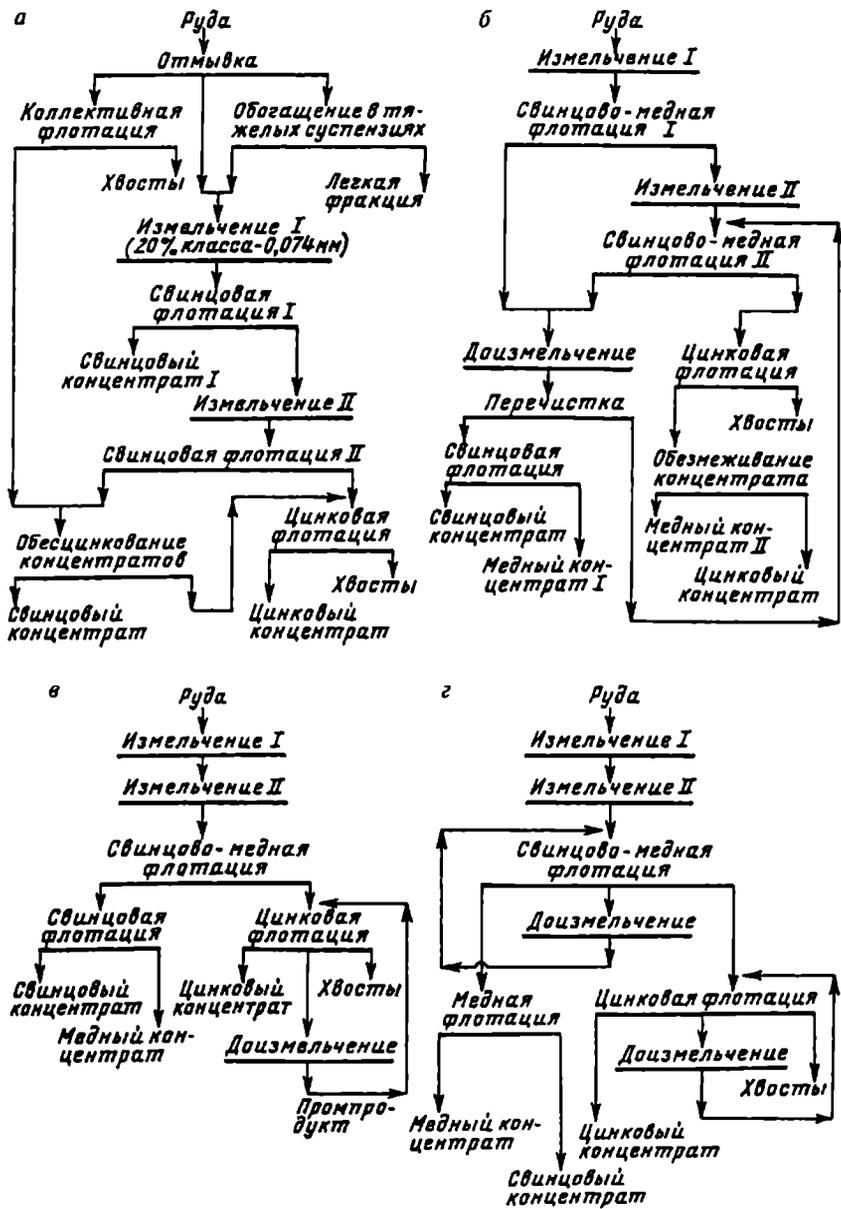


Рис. 9.10. Принципиальные схемы обогащения руд на фабриках «Сулливан» (а), «Золотушинская» (б), «Березовская» (в) и «Бьюкен» (г)

Для измельчения полиметаллических руд перед флотацией до необходимой крупности, составляющей 55—92 % класса $-0,074$ мм (Райская, 1978), применяется обычно двух-, реже трехстадиальная схема измельчения мелкодробленной руды (см. рис. 9.10) в стержневых и шаровых мельницах с классификацией их объединенной разгрузки. Данная схема позволяет с наименьшими затратами энергии наиболее успешно решить главную задачу передела измельчения — обеспечить полное раскрытие полезных минералов при минимальном их ошламование. Осуществление стадильности, например, на Белоусовской фабрике повысило извлечение свинца (на 3,86 %) и цинка (на 1,3 %) за счет снижения их потерь в отвальных хвостах вследствие уменьшения переизмельчения галенита и халькопирита (Абрамов, 1983).

При тонкой вкрапленности большинства свинцово-цинковых руд и необходимости повышения качества одноименных концентратов путем снижения в них содержания других металлов особое значение приобретают операции доизмельчения концентратов и промпродуктов. Отсутствие их в схеме или неудовлетворительная работа узлов доизмельчения часто являются причиной высоких циркуляционных нагрузок во флотационных циклах, достигающих 200—500 % (например, на Белоусовской, Лениногорской и других фабриках).

Необходимая крупность и место операции доизмельчения в технологической схеме (см. рис. 9.10) определяются характером вкрапленности минералов и особенностями их взаимного прораствания. Так, на канадских фабриках «Брансуик» № 12 и «Стэджен Лейк Майнз» существуют циклы коллективной промпродуктовой флотации с доизмельчением коллективного промпродукта после его предварительного сгущения (Райская, 1978). На фабриках «Блэк Энджел» и «Энвил» осуществляется доизмельчение черного свинцового концентрата перед его перемелами (Райская, 1978). Причем объем мельниц до измельчения на фабрике «Энвил» составляет около 30 % от объема мельниц рудного цикла (Баранов, 1977).

Доизмельчение черновых свинцовых концентратов на Золотушинской фабрике (см. рис. 9.10, б) повысило извлечение меди и цинка на 1,59 %, тогда как доизмельчение промежуточных продуктов свинцово-медной флотации на Лениногорской фабрике позволило снизить циркуляцию промпродуктов во

флотации с 500—1000 до 200—250 % и повысить плотность питания флотации на 4—5 %; сократить расход подавителей (цианплава — на 150 г/т, цинкового купороса — на 300—400 г/т коллективного концентрата); уменьшить потери цинка в свинцово-медном концентрате на 0,8—0,1 % (Абрамов, 1983).

Перспективным является применение рудно-галечного измельчения. Использование его на Лениногорской и Белоусовской фабриках для доизмельчения коллективных концентратов позволяет улучшить ситовую характеристику измельченного материала по содержанию в нем шламов, повысить показатели разделения и снизить расход реагентов. Добавление гали при этом не сказывается на качестве получаемых концентратов (Абрамов, 1983).

Основные циклы состоят обычно из операций основной и контрольной флотаций, проводимых, как правило, при высокой плотности пульпы (40—50 % твердого), и двух-трех перечисток концентрата (Райская, 1978). Межцикловое сгущение является наиболее распространенной операцией в промпродуктовой флотации (фабрики «Брансуик» № 6 и 12) и перед цинковым циклом (фабрика «Могоул»), что уменьшает фронт флотации с одновременным снижением расхода свежей воды за счет использования оборотной (Баранов, 1977). Флотация промпродуктов в отдельном цикле без подачи их в «голову» не является распространенным явлением.

С целью снижения ошламования раскрытых в процессе рудного измельчения ценных минералов и их своевременного вывода на некоторых фабриках применяется межцикловая флотация с использованием флотационных монокамер (Баранов, 1977). Например, на фабрике «Стэджен Лейк Майнз» межцикловую флотацию на разгрузке шаровой мельницы второй стадии измельчения проводят в трех монокамерах объемом 7 м³ каждая (Райская, 1978).

Для тонковкрапленных сплошных сульфидных полиметаллических руд с легкошламуемыми и окисляющимися сульфидами железа более эффективными являются схемы многостадийного измельчения и флотации с выделением тонких шламов в каждой стадии и флотацией шламов после сгущения в отдельном цикле с присоединением полученного концентрата от флотации шламов к общему грубому концентрату (Митрофанов, 1967).

Находят применение также схемы с раздельным обогащением песковой и шламовой фракций, что позволяет значительно повысить извлечение металлов. Так, на фабрике «Маунт Иза» (Австралия) внедрение раздельной переработки песковой и шламовой частей питания флотации позволило повысить извлечение свинца на 6 % и цинка — на 7 % (Баранов, 1977). Флотация первичных шламов в отдельном цикле широко используется на японских и казахской (Зыряновской) фабриках. Такие шламы характеризуются высоким содержанием в них растворимых соединений меди и при совместной флотации шламов с рудной пульпой обеспечить эффективную депрессию флотации активированного сфалерита обычно не удается (Абрамов, 1983). Углистые вещества также рекомендуется предварительно отфлотировать в отдельном цикле (Митрофанов, 1967).

9.4. РЕЖИМЫ КОЛЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Условия получения коллективных свинцово-цинково-пиритных, свинцово-медно-цинково-пиритных и цинково-пиритных концентратов определяют результаты их последующего разделения.

Коллективная флотация всех сульфидов проводится обычно в содовой среде при значениях рН 8—9 и интенсивном пенообразовании. В качестве пенообразователей на полиметаллических фабриках применяют метилизобутилкарбинол, дауфрос, аэрофрос-65, гексанол (Эйгелес, 1977). Основными собирателями при этом являются ксантогенаты, аэрофлоты и производные ксантогенатов: минереки (диксантогениды) и тионокрбаматы. В большинстве случаев используется смесь ксантогенатов с различной длиной углеводородной цепи и комбинация двух или более пенообразователей. Известь оказывает подавляющее действие на галенит, особенно затронутый процессами окисления. Поэтому чем больше расход извести (особенно если она дозируется в измельчение), тем сильнее должен быть собиратель. Примерно одинаковые результаты достигаются, если при малом расходе извести применяется аэрофлот, а при большом расходе — амиловый ксантогенат (Абрамов, 1983). Снижению потерь металлов в хвостах флотации способствует загрузка большей части соби-

рателя (до 70 %) в цикл измельчения. Для повышения флотиремости сростков сульфидных минералов с породой используются добавки аполярных масел (Абрамов, 1983).

В промышленных условиях на большинстве обогатительных фабрик процесс флотации нестабилен, что обусловлено в основном непостоянством и неоптимальным физико-химическим состоянием флотационной пульпы, вызываемым переменным составом участвующих в процессе флотации руды, воды и флотационных реагентов.

В первую очередь в циклах коллективной флотации необходима оптимизация расхода собирателя. Избыточная концентрация его в пульпе приводит к избыточной сорбции на поверхности флотлируемых минералов и вследствие этого к ухудшению условий последующей десорбции собирателя, резкому увеличению расхода реагентов-депрессоров и ухудшению селективности разделения полученного коллективного концентрата. В свою очередь недостаточная концентрация собирателя в пульпе вызывает резкое увеличение потерь металлов с хвостами флотации.

Необходимая концентрация собирателя в пульпе, обеспечивающая максимально возможное извлечение минералов в коллективный концентрат при равномерной сорбционной плотности собирателя на его поверхности, может быть рассчитана (Абрамов, 1980) при коллективной свинцово-медной, свинцово-медно-цинковой и свинцово-медно-цинково-пиритной флотации по зависимости $[Kx] = f(pH)$ для галенита (см. рис. 7.5), а при коллективной цинково-пиритной — по зависимости $[Kx] = f(pH)$ для пирита [уравнение (3.29)]. Данные зависимости обоснованы результатами термодинамического анализа флотационных систем (Абрамов, 1978) и подтверждены к настоящему времени в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях на Алмалыкской, Белоусовской, Зырянской и других фабриках (Абрамов и др., 1970, 1979 а, в, с, 1987 с, d, 1988 а; Abramov и др., 1985, 1988).

На всех фабриках отмечена четкая зависимость извлечения сульфидных минералов от соотношения имеющейся в пульпе и необходимой концентраций ксантогената в пульпе (рис. 9.11). В то же время в результате статистической обработки данных опробования промышленных процессов выявлено отсутствие четких зависимостей технологических показателей флотации суль-

фидов от отдельных параметров: оказались незначительными парные коэффициенты корреляции между извлечением меди, свинца, цинка и вещественным составом руды, содержанием класса $-0,074$ мм, плотностью пульпы, ее температурой, значением рН, расходом ксантогената и т. д.

Максимальное извлечение свинца, цинка и меди (см. рис. 9.11) достигается при значениях $[Kx]$, равных или близких к расчетным, независимо от вещественного состава и генезиса перерабатываемых руд, а также технологических особенностей промышленных процессов на разных обогатительных фабриках [Белоусовской (кривые 1—4), Зыряновской (кривые 5, 6), «Сулливан» (кривая 7), Алмалыкской (кривые 8, 9)]. Превышение имеющейся концентрации ксантогената над необходимой не приводит к заметному повышению извлечения металлов, а в некоторых случаях наблюдается даже снижение извлечения свинца (см. рис. 9.11, а, кривые 2, 8) и цинка (см. рис. 9.11, в, кривая 9), что свидетельствует о возможности и целесообразности снижения расхода ксантогената в условиях промышленных процессов до необходимого.

Вредное влияние избытка собирателя в пульпе может быть обусловлено повышением количества шламистых гидрофобных частиц, являющихся продуктом взаимодействия собирателя с катионами тяжелых металлов на поверхности минералов и в объеме пульпы, и проявлением эффектов депрессии флотированных частиц гидрофобными шламами, ухудшением качества пены и пеногашения (Абрамов, 1993; Дуденков и др., 1969), а также частичной десорбцией активирующих соединений меди с поверхности сульфидов цинка при избытке собирателя, поскольку в этих условиях на их поверхности образуются валентно-насыщенные ксантогенатные соединения меди, не связанные с сульфидной подкладкой минерала.

Недостаток концентрации ксантогената по сравнению с необходимой приводит к резкому возрастанию потерь металлов с хвостами флотации (см. рис. 9.11) и значительным колебаниям технологических показателей флотации. Так, например, при отсутствии систем автоматизации на Алмалыкской фабрике более 50 % времени межцикловая флотация работала при недостаточной концентрации собирателя в пульпе и извлечение свинца и цинка в концентрат операции изменялось от 40 до 60 % (см. рис. 9.11, кривые 8, 9).

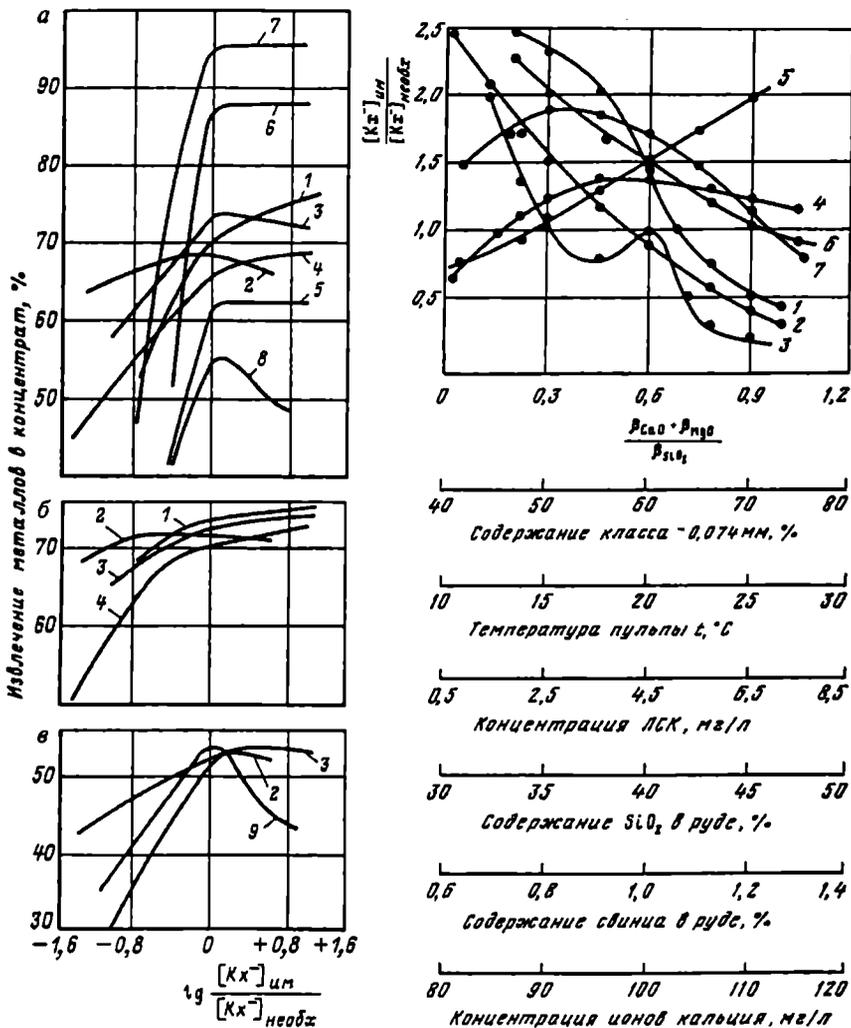


Рис. 9.11. Влияние избытка и недостатка ксантогената в пульпе на извлечение свинца (а), меди (б) и цинка (в) на фабриках «Белоусовская» (1—4), «Зыряновская» (5, б), «Сулливан» (7), «Алмалыкская» (8, 9)

Рис. 9.12. Влияние соотношения $\beta_{CaO} + \beta_{MgO} : \beta_{SiO_2}$ (1), содержания класса -0,074 мм (2), температуры пульпы (3), концентрации лигносульфоновых кислот (ЛСК) (4), содержания в руде SiO_2 (5), свинца (б) и концентрации ионов кальция (7) на соотношение имеющейся $[Kx]_{им}$ и необходимой $[Kx]_{необз}$ концентраций ксантогената в пульпе

Суммарное воздействие таких параметров, как недоизмельчение и переизмельчение руды, уровень пульпы, гидродинамический режим, расход и диспергация воздуха во флотомашинах, интенсивность съема пены и др., вызывает колебания извлечения металлов и при оптимальной концентрации собирателя в пульпе. Однако эти колебания значительно меньше, чем при недостатке собирателя, хотя и составляют, например, для Белоусовской фабрики 5—10 % по извлечению свинца и цинка в операции, свидетельствуя о необходимости стабилизации указанных параметров локальными системами автоматизации.

На величину имеющейся концентрации ксантогената в пульпе оказывает воздействие целый ряд параметров, таких, как содержание металлов и соотношение их минеральных форм, степень окисления сульфидов, крупность измельчения руды, количество шламов, растворимых солей, состав вмещающих пород, температура пульпы и др.

Влияние некоторых из перечисленных факторов на соотношение имеющейся в пульпе и необходимой концентраций ксантогената показано на рис. 9.12. Поглотительная способность пульпы по отношению к ксантогенату резко возрастает при повышении содержания металлов в руде (кривая б), увеличении основности вмещающих пород, характеризуемой увеличением соотношения $\beta_{CaO} + \beta_{MgO} : \beta_{SiO_2}$ (кривая л) и концентрации ионов кальция (кривая г), уменьшении содержания SiO_2 в руде (кривая д), повышении степени измельчения руды (кривая 2), температуры пульпы (кривая 3). Поглотительную способность пульпы можно существенно понизить загрузкой лигносульфоновых кислот (кривая 4) за счет снижения скорости разложения собирателя и поглотительной способности минералов породы, гидрофилизированных полимером. Однако их загрузка не позволяет стабилизировать и поддерживать необходимую концентрацию ксантогенатных ионов в пульпе, что может быть достигнуто только применением средств автоматизации.

Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования расхода ксантогената по его концентрации в пульпе изображена на рис. 3.33.

При коллективной свинцово-цинковой, свинцово-цинково-пиритной или свинцово-медно-цинково-пиритной флотации в качестве задания функциональному блоку системы автоматического контроля и регулирования концентрации собирателя в

пульпе должна быть принята теоретически обоснованная и экспериментально подтвержденная (см. рис. 7.5, 9.11) зависимость $[Kx^-] = f(pH)$ для галенита, поскольку значения минимально необходимой концентрации ксантогената в пределах возможных при коллективной флотации значений pH 7,5—10,0 для галенита на 25—30 % больше, чем для пирита (Абрамов, 1978). Такое превышение оптимальной концентрации ксантогената в пульпе для флотации сульфидов железа и цинка не приводит к ухудшению их извлечения (см. рис. 9.11, в).

Результаты промышленной эксплуатации опытной системы автоматического регулирования расхода ксантогената с использованием зависимости $[Kx^-] = f(pH)$ для галенита в циклах коллективной флотации сульфидов меди, свинца и цинка из «шламов» на Зырянской фабрике подтвердили ее эффективность и позволили сократить расход ксантогената более чем в два раза без снижения технологических показателей обогащения (Абрамов и др., 1979).

При коллективной цинково-пиритной флотации в качестве задания функциональному блоку системы автоматизации должна быть принята зависимость $[Kx^-] = f(pH)$ для пирита [уравнение (3.29)], обеспечивающая наиболее полное извлечение не только сульфидов железа, но и сульфидов цинка (см. рис. 9.11, в).

Наблюдаемое на некоторых фабриках отставание извлечения цинка по сравнению с извлечением свинца обусловлено обычно неоптимальными условиями активации сульфидов цинка. Сложный минералогический состав, различная вкрапленность минералов и непостоянный вещественный состав перерабатываемых руд на таких фабриках предопределяют значительные колебания ионного состава пульпы, которые при отсутствии систем автоматизации приводят к резким изменениям условий активации и флотации сульфидов цинка и нестабильности технологических показателей.

Ранее было показано, что имеющаяся в жидкой фазе пульпы концентрация активирующих ионов меди хотя на несколько порядков и превышает необходимую для активации сульфидов цинка, она весьма мала по своему абсолютному значению. Это приводит к малой скорости процесса образования необходимой плотности сорбции меди на поверхности активируемых

сульфидов цинка и большому влиянию на него кинетических факторов. Кратковременность контакта пульпы с медным купоросом не всегда обеспечивает необходимую глубину протекания реакции активации сульфидов цинка. В результате этого, например, на Алмалыкской фабрике наблюдалось довольно низкое извлечение цинка при наличии значительного количества свободных зерен цинковых минералов флотационной крупности в хвостах коллективной флотации.

Улучшению условий активации сульфидов цинка в промышленных условиях способствует (Абрамов, 1983):

- увеличение продолжительности перемешивания пульпы с медным купоросом на некоторых фабриках до 30—60 мин (Митрофанов, 1967);
- увеличение расхода медного купороса и степени дисперсности медьсодержащих соединений в пульпе применением, например, добавок комплексообразователей (цианида, аммиака и др.);
- повышение температуры пульпы.

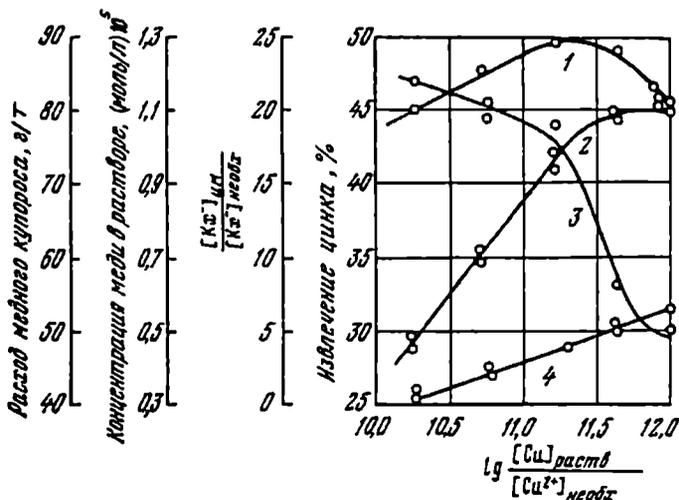


Рис. 9.13. Влияние соотношения растворенной ($[Cu]_{\text{раств}}$) и необходимой ($[Cu^{2+}]_{\text{необх}}$) для активации сульфидов цинка концентраций меди при увеличении расхода медного купороса (4) на соотношение имеющейся ($[Kx]_{\text{им}}$) и необходимой ($[Kx]_{\text{необх}}$) концентраций ксантогената (3), значение концентраций растворенной меди (2) в пульпе и на извлечение цинка (1) в концентрат межцикловой флотации

На многих фабриках улучшение активации сульфидов цинка стремятся обеспечить изменением расхода активатора (Околович и Фигуркова, 1977).

Результаты исследований показывают (рис. 9.13), что увеличение расхода медного купороса (кривая 4) до определенных пределов приводит к возрастанию концентрации растворенной меди (кривая 2), значения соотношения растворенной и необходимой концентраций меди (кривая 3) и извлечения сульфидов цинка в концентрат (кривая 1). Максимальное извлечение цинка наблюдается при концентрации растворенной меди в пульпе около 10^{-5} моль/л, обеспечиваемой при расходе медного купороса примерно 50 г/т (см. рис. 9.13). Дальнейшее увеличение расхода медного купороса, не приводя к существенному изменению концентрации меди в пульпе (кривая 2), вызывает довольно резкое падение извлечения цинка в концентрат (кривая 1), что может быть связано с возрастанием количества тонких гидрофобных частиц (продуктов взаимодействия ксантогената с соединениями меди) в объеме пульпы и на поверхности минералов и проявлением эффектов «депрессии гидрофобными шламами» и гашения пены на фабрике, несмотря на увеличение расхода пенообразователей. О взаимодействии ксантогената с солями меди свидетельствует уменьшение значения соотношения имеющейся и необходимой концентраций ксантогенатных ионов в пульпе (кривая 3), особенно заметное при высоких расходах медного купороса. Однако во всех случаях имеющаяся концентрация ксантогената в пульпе была больше необходимой и поэтому наблюдаемое понижение извлечения цинка не может быть связано с недостатком собирателя при флотации. Наоборот, уменьшение значений соотношения имеющейся и необходимой концентраций ксантогената в пульпе и их сближение при высоких расходах медного купороса (рис. 9.13, кривая 3) должны были бы приводить, в соответствии с данными рис. 9.11, в, не к наблюдаемому понижению (рис. 9.13, кривая 1), а к возрастанию извлечения сульфидов цинка в концентрат.

Результаты промышленных исследований (см. рис. 9.11 и 9.13) наглядно показывают, что для оптимизации условий активации и флотации сульфидов цинка необходимы автоматический контроль и регулирование расходов медного купороса и ксантогената с целью поддержания в пульпе концентрации меди на оптимальном уровне (около 10^{-5} моль/л), а концентрации

ксантогенатных ионов — в соответствии с полученной зависимостью $[Kx] = f(pH)$ для пирита. Они свидетельствуют также о необоснованности использования на ряде фабрик чрезмерно высоких расходов медного купороса и ксантогената с целью повышения извлечения сульфидов цинка.

В последнее время для повышения эффективности активации и флотации сульфидов цинка все чаще используют добавки цианида. Возможность активации сульфидов цинка при этом зависит от количественного соотношения концентраций ионов меди и цианида в растворе [уравнения (VI.21), (VI.24)].

Экспериментальными исследованиями (Околович и Фигуркова, 1977) установлено, что совместная загрузка цианида с медным купоросом увеличивает извлечение цинка за счет уменьшения возможности образования ксантогената меди в объеме пульпы, так как цианид связывает медь в комплекс, играющий роль буфера, из которого медь выделяется в необходимых для активации количествах. Близкие к максимальным значения соотношения растворенной и необходимой для активации сульфидов цинка концентраций меди при добавке 8—12 г/т цианида достигаются при меньшем (на 30 %) расходе медного купороса, чем без добавок цианида (рис. 9.14, кривые 1 и 1'). Более высокая концентрация растворенной меди в присутствии цианида отвечает и более высоким концентрациям ксантогенатных ионов (кривые 2 и 2'), и значениям соотношения имеющейся и необходимой концентраций ксантогената (кривые 3 и 3') за счет частичного предотвращения в этих условиях образования ксантогенатных соединений меди в объеме пульпы.

Использование небольших добавок цианида позволяет вести процесс активации и флотации сульфидов цинка при более низких расходах активатора и собирателя (рис. 9.15). Уменьшение концентрации ксантогената и приближение ее к необходимой как в отсутствие (кривая 1'), так и при наличии цианида (кривая 1) в пульпе приводят к возрастанию показателей по извлечению как сульфидов цинка (2', 2), так и сульфидов свинца (3', 3).

Более высокие показатели по извлечению металлов при добавке цианида (кривые 2, 3), несмотря на большие значения соотношения имеющейся и необходимой концентраций ксантогената в пульпе при этом (кривые 1 и 1'), обусловлены резким уменьшением в этих условиях количества гидрофобных шламов и вредного влияния их на флотацию минералов и пенообразо-

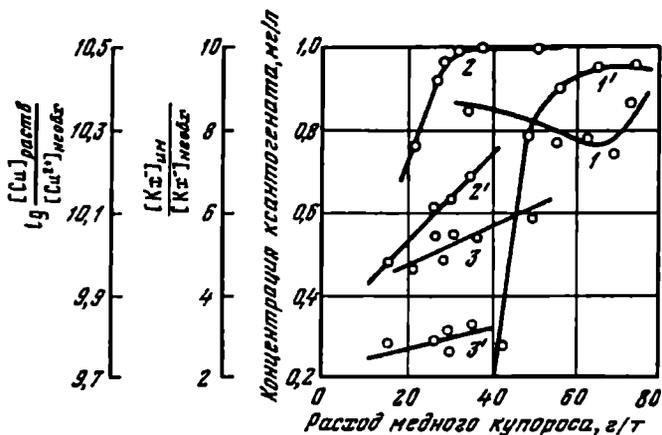


Рис. 9.14. Влияние расхода медного купороса на изменение соотношения растворенной ($[Cu]_{раств}$) и необходимой ($[Cu^{2+}]_{необх}$) для активации сульфидов цинка концентраций меди (1', 1), значения концентрации ксантогенатных ионов (2', 2) на соотношение имеющейся ($[Кх]_{им}$) и необходимой ($[Кх]_{необх}$) концентраций ксантогената (3', 3) в пульпе при добавке цианида (1, 2, 3) и в его отсутствие (1', 2', 3')

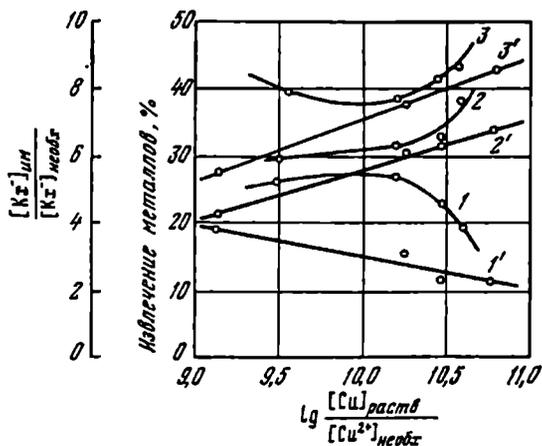


Рис. 9.15. Влияние соотношения растворенной ($[Cu]_{раств}$) и необходимой ($[Cu^{2+}]_{необх}$) для активации сульфидов цинка концентраций меди (1', 1), значения концентрации ксантогенатных ионов (2', 2) на соотношение имеющейся ($[Кх]_{им}$) и необходимой ($[Кх]_{необх}$) концентраций ксантогената (3', 3) в пульпе при добавке цианида (1, 2, 3) и в его отсутствие (1', 2', 3')

вание. На практике это согласуется с уменьшением необходимых расходов пенообразователя и подтверждается улучшением флотуемости сульфидов свинца (кривые 3 и 3'), хотя их активация солями меди в рассматриваемых условиях невозможна (Абрамов, 1978, 1983). Активация флотации галенита в присутствии цианида отмечается М. Реем, о снижении извлечения свинца на 10—20 % в свинцовой флотации без применения цианида говорится в работе В.И. Полуянова и А.А. Голикова (Околович и Фигуркова, 1977). Прирост извлечения свинца (на 0,1—0,3 %) и цинка (на 1,6—2,0%) в межцикловой свинцово-цинковой флотации на Алмалыкской фабрике при добавке цианида сопровождается повышением качества коллективного концентрата по свинцу на 0,5—1,06 % и по цинку — на 0,7—2,0 % (Абрамов и Шахматова, 1979).

При наличии в руде легкофлотируемых слоистых алюмосиликатов типа серицито-хлоритовых или оталькованных сланцев они загрязняют коллективные концентраты. Повышение качества коллективных сульфидных концентратов в этом случае достигается (Абрамов, 1964 а, 1964 b, 1983):

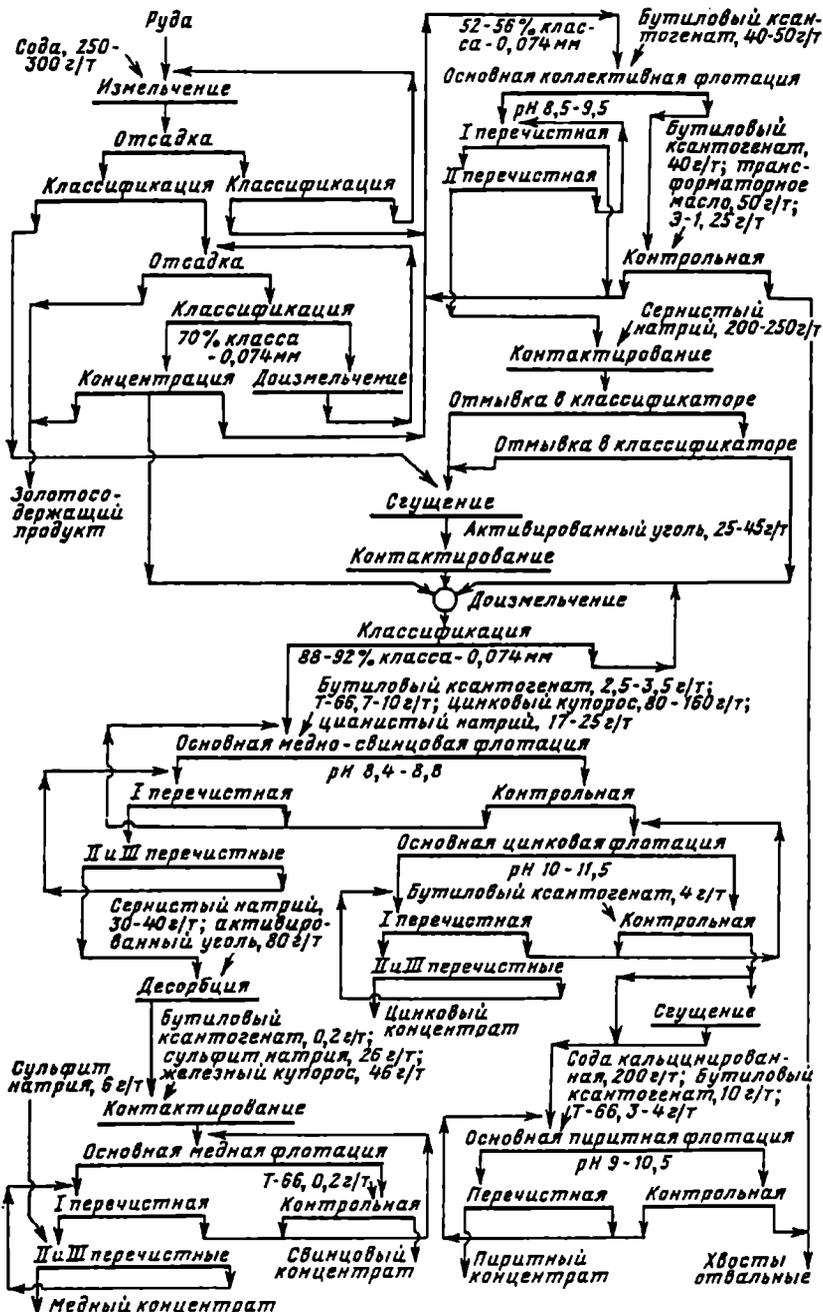
- перефлотацией концентрата в слабокислой среде (рН 4—5) в присутствии КМЦ, жидкого стекла, гексаметафосфата или кремнефтористого натрия, обеспечивающих в этих условиях глубокую депрессию минералов пустой породы (см. рис. 5.18, 5.19);
- перефлотацией концентрата при высоких значениях рН и концентрации сульфидных ионов в жидкой фазе пульпы, обеспечивающих глубокую депрессию сульфидов вследствие десорбции собирателя с их поверхности и интенсивную флотацию слоистых алюмосиликатов пустой породы (см. рис. 5.16), причиной которой является переход полярных силанольных групп ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) на их поверхности в этих условиях в силоксановые ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), имеющие весьма слабую сорбционную способность по отношению к молекулам воды. Данную операцию можно осуществить в процессе десорбции собирателя с поверхности коллективного концентрата сернистым натрием по методу А.С. Конева перед отмывкой концентрата от избытка реагентов (Абрамов, 1993).

9.5. РЕЖИМЫ ПОДГОТОВКИ КОЛЛЕКТИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ К РАЗДЕЛЕНИЮ

Подготовка коллективного концентрата к разделению включает удаление избыточных количеств собирателя с его поверхности (десорбцию) и доизмельчение до необходимой крупности. От качества подготовки концентрата зависит эффективность его последующего разделения.

По варианту, предложенному А.С. Коневым (Абрамов, 1993), десорбция собирателя с поверхности минералов коллективного концентрата достигается созданием в пульпе высокой концентрации сульфидных ионов и последующим удалением большей части жидкой фазы пульпы с перешедшим в нее собирателем путем классификации и сгущения (рис. 9.16). Десорбция собирателя осуществляется в контактных чанах без засасывания воздуха, при интенсивном перемешивании пульпы. Расход сернистого натрия составляет 3—6 кг/т коллективного концентрата; он тем меньше, чем выше плотность пульпы в операции десорбции. Для отмывки десорбированного собирателя и избытка сернистого натрия пульпу направляют в классификатор, пески которого дополнительно промываются во втором классификаторе, а сливы обоих классификаторов подвергают сгущению (рис. 9.16). Это позволяет удалить реагенты из коллективного концентрата при малом расходе воды. Основными недостатками данного варианта десорбции собирателя, препятствующими широкому использованию его на обогатительных фабриках, являются довольно громоздкое конструктивное оформление узла десорбции в промышленных условиях, неудобства его эксплуатации и большие расходы сернистого натрия.

Необходимость создания при десорбции собирателя по методу А.С. Конева высокой концентрации сульфидных ионов в пульпе обусловлена довольно высокой концентрацией десорбированного ксантогената в данной операции и необходимостью предотвращения его обратной сорбции на минеральной поверхности. Расчетные уравнения $[S^{2-}]$, необходимые для предотвращения сорбции ксантогената на поверхности различных сульфидных минералов, показывают, что она тем больше, чем выше $[Kx]$ в пульпе. Возможность существенного снижения расхода



сернистого натрия (до 0,5—2,0 кг/т концентрата) в операциях подготовки коллективного концентрата к разделению при дополнительной загрузке активированного угля (от 1 до 2 кг/т концентрата), поглощающего ксантогенат и понижающего за счет этого его концентрацию в пульпе, подтверждается практикой работы многих обогатительных фабрик (Абрамов, 1983; Справочник по обогащению руд).

Наличие количественных зависимостей между концентрациями S^{2-} , H^+ и Kx^- -ионов, характеризующих условия полной десорбции собирателя [уравнения (4.7)—(4.13)], которые можно использовать в качестве задания системе автоматизации, позволяет (Абрамов и Куляшов, 1971) осуществить десорбцию собирателя небольшими нагрузками сернистого натрия и при малой концентрации $[S^{2-}]$ -ионов в пульпе при использовании системы автоматического контроля и регулирования (принципиальная ее схема изображена на рис. 6.28).

Все чаще для удаления избытка реагентов рекомендуется пропарка коллективного концентрата (Абрамов, 1983, 1993). Так, например, Hukki (1973) предлагает с целью десорбции и разрушения реагентов нагревать коллективные и грубые концентраты до 80—95 °С в щелочной среде, создаваемой едким натром (5—10 кг/т концентрата). Последующая флотация их после репульпации и промывки проводится при температуре ниже 50 °С, чтобы исключить разложение вновь добавленного собирателя. При увеличении щелочности пульпы десорбция ксантогената с поверхности сульфидов снижает флотируемость прежде всего крупных частиц, что следует учитывать, по мнению Blake (1977), особенно в тех случаях, когда рН основной флотации существенно отличается от рН в перемешивающих операциях.

Результаты исследований десорбции ксантогената с поверхности коллективных концентратов на Алмалыкской фабрике при нагреве их в среде сернистого и едкого натрия (Абрамов, 1983) показали, что повышение температуры до 85 °С улучшает десорбцию собирателя, сокращает расход десорбентов и повышает показатели селективной флотации. В Японии широко используется тепловая обработка пульпы паром

при 60—70 °С с последующим разделением коллективных концентратов бесцианидными методами (Глазунов и Томова, 1976). Например, использование сернистого газа в сочетании с подогревом пульпы в циклах доводки коллективного концентрата или перед медно-свинцовой селекцией существенно улучшает (например, на фабрике «Косака-Утинотай») конечные технологические показатели (Баранов, 1977). Обжиг коллективного концентрата перед его разделением практически не применяется (Абрамов, 1993).

При небольшом избытке собирателя на поверхности коллективного концентрата на фабриках ограничиваются сгущением его или фильтрацией, перемешиванием с активированным углем или с сернистым натрием и активированным углем без последующей отмывки, иногда ультразвуковой обработкой или механической оттиркой (Абрамов, 1983, 1993).

Важную роль в процессе подготовки коллективного концентрата к разделению играет режим его доизмельчения, поскольку при этом достигается не только раскрытие сростков разделяемых сульфидных минералов, но и разрушение адсорбционных слоев, а также перераспределение собирателя между минералами. Поэтому, например, переход с шаров на рудную галю при доизмельчении коллективных концентратов позволяет в ряде случаев весьма существенно сократить (в полтора-два раза) расход сернистого натрия при десорбции и стабилизировать процесс последующей селекции, поскольку наряду с улучшением механической «обдирки» пленки собирателя с минералов коллективного концентрата рудно-галечное доизмельчение способствует также перераспределению собирателя за счет свежееобразованной поверхности самой рудной гали. Использование его для доизмельчения коллективного концентрата на Лениногорской фабрике позволило сократить на 40 % расход сернистого натрия, цинкового купороса, уменьшить переизмельчение минералов и повысить на 2,0—4,9 % извлечение меди в свинцово-медный концентрат (Абрамов, 1983). В то же время установлено, что 50—60 % потерь свинца приходится на тонкие частицы, крупностью до 10 мкм. Дальнейшее снижение потерь требует не только регулирования цикла доизмельчения коллективного концентрата и промпродуктов, но и повышения эффективности селективной флотации тонкоизмельченных сульфидов.

9.6. РЕЖИМЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ

При селективной флотации коллективных концентратов и руд в большинстве случаев вначале проводят свинцовую или свинцово-медную флотацию при депрессии сульфидов цинка и железа (Абрамов, 1993 а; Справочник по обогащению руд).

В свинцовой флотации в качестве собирателя применяют небольшие загрузки аэрофлота, этилового, изопропилового или амилового ксантогенатов. В медно-свинцовой флотации применяют обычно сочетание слабых собирателей (аэрофлота, этилового ксантогената) с сильными (изопропиловым, бутиловым или амиловым ксантогенатом). Для снижения перехода цинка в свинцовый или свинцово-медный концентрат стремятся уменьшить расход пенообразователя, в качестве которого наиболее часто на фабриках используют дауфрос-250 и метилизобутилкарбинол, а в странах бывшего СССР — Т-66, циклогексанол, Э-1 и др. (Райская, 1978; Справочник по обогащению руд).

Для депрессии сульфидов цинка и железа обычно загружают цианид (2—100 г/т) и цинковый купорос (350—1300 г/т) в режиме Шеридана — Гриссвольда (Абрамов, 1993; Дуденков и др., 1969). Однако в зависимости от флотационной активности сульфидов цинка и железа депрессия их флотации может достигаться также загрузками только цианида натрия (например, на фабриках «Могоул», «Балмет», «Сулливан»), цинкового купороса (на фабриках «Энвил», «Блэк Энджел», «Магмонт», «Браши Крик»), смеси цианида и сульфита натрия (на фабрике «Пайн Поинт»), цианида и декстрина (на фабрике «Виханти»), цианида и соли ЭКОФ-Р-82 (натрий-цинк-пиросульфита) (на фабрике «Монтевекио»), а также сульфита и сернистого газа (на фабрике «Стэджен Лейк Майнз») (Райская, 1978). При наличии в рудах сфалерита и пирита с низкой флотационной активностью иногда бывает достаточно ввести в процесс немного извести и флотировать медные и свинцовые минералы при низком расходе слабых собирателей (как на некоторых свинцово-цинковых фабриках Швеции).

В большинстве случаев свинцовую или свинцово-медную флотацию ведут в слабощелочной (оптимальной для депрессии сульфидов цинка и железа цианидами) среде (рН 7—9), созда-

ваемой обычно содой (100—300 г/т), и реже извести, чтобы исключить некоторое подавление флотации галенита (с этой целью на фабрике «Мегген» требуемая величина рН создается едким натром). При возрастании содержания сульфидов железа в руде расход депрессоров и щелочи (сода, извести) увеличивается. Значение рН при этом может возрасти до 10,5—10,8 (Абрамов, 1983), но не более, чтобы не выйти за пределы оптимальных значений рН депрессии сульфидов цинка (см. рис. VI.12). Щелочь загружается обычно или в первую стадию измельчения руды (в стержневую мельницу) при коллективно-селективной схеме обогащения, или в цикл доизмельчения коллективного концентрата перед его разделением, иногда с частью цинкового купороса. Чаще цинковый купорос и цианид подаются непосредственно в основную свинцовую или свинцово-медную флотацию. Поскольку повышенный расход цинкового купороса может вызвать понижение флотуемости сульфидов свинца, то дробная подача данного реагента в таких случаях позволяет улучшить показатели селективной флотации, повысить качество концентрата и извлечение в него свинца. Этому же способствуют, как и при флотации свинцово-цинковых руд, доизмельчение промпродуктов, межцикловая свинцовая или свинцово-медная флотация исходного коллективного концентрата или руды совместно с разгрузкой мельницы, доизмельчающей песковую часть хвостов межциклового флотации.

Результаты опробования циклов свинцово-медной флотации на фабриках свидетельствуют о значительных колебаниях состава и технологических показателей обогащения. Так, например, при отсутствии систем автоматизации в основной свинцово-медной флотации на Белоусовской фабрике (рис. 9.17) концентрация ксантогената изменялась от 0,04 до 2,5 мг/л, концентрация цианидных ионов — от 3,6 до 190 мг/л, концентрация цинксодержащих ионов — от 0,4 до 14 мг/л, что приводило к изменениям извлечения в свинцово-медный концентрат: меди — от 60 до 98 %, а свинца — от 60 до 95 % от операции (Абрамов и др., 1979 б).

Рис. 9.17. Технологическая схема и режим обогащения руд на Белоусовской фабрике

При использовании режима Шеридана — Гриссвольда задача оптимизации реагентного режима сводится к поддержанию в пульпе, во-первых, необходимой концентрации цианидных и цинксодержащих ионов, обеспечивающей эффективную депрессию сульфидов цинка и железа, но не приводящей к снижению флотуемости сульфидов меди, и, во-вторых, минимально необходимой концентрации ксантогенатных ионов, обеспечивающей наиболее полное извлечение сульфидов свинца и меди в концентрат.

Первое условие хорошо описывается количественным соотношением концентраций ионных компонентов, полученным для халькопирита [уравнение (7.5)]. Максимальное извлечение меди наблюдается при равенстве имеющихся и необходимых по уравнению (7.5) значений:

$$\lg X = \lg \{ [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] / ([\text{Cu}(\text{CN})_2][\text{CN}^-]^2) \}$$

(рис. 9.18). Уменьшение значений $\lg X$ за счет снижения концентраций цианидных и цинксодержащих ионов не приводит к повышению извлечения меди, но при этом резко нарушается депрессия сульфидов цинка и возрастает его содержание в свинцово-медном концентрате. Увеличение значений $\lg X$ вызывает заметную депрессию флотации сульфидов меди (рис. 9.18) и потери ее в хвостах флотации. Фабрики работают обычно в «критическом» режиме по концентрации цианидных и цинксодержащих ионов в пульпе свинцово-медной флотации.

Условия режима Шеридана — Гриссвольда не влияют на зависимость $[\text{Kx}] =$

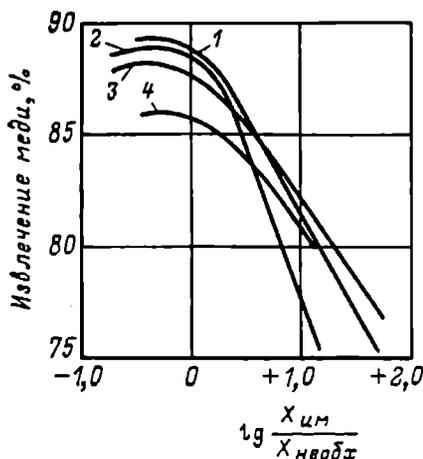


Рис. 9.18. Влияние соотношения значений имеющегося и необходимого для полной флотации халькопирита $X = [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] / ([\text{Cu}(\text{CN})_2][\text{CN}^-]^2)$ на извлечение меди в концентрат свинцово-медной флотации на Белоусовской фабрике в разные периоды ее работы (1—4)

= f (рН) при флотации сульфидов свинца (см. рис. 7.5). Об этом свидетельствуют, например, результаты, полученные (Абрамов и др., 1970, 1979 а, б, с, 1987 с, d; Абрамов и др., 1985, 1988) на Зырянской (см. рис. 9.11, кривые 5, б), Белоусовской (рис. 9.19) фабриках и фабрике «Сулливан» (см. рис. 9.11, кривая 7). Они показывают также, что превышение имеющейся в пульпе концентрации ксантогената над необходимой не приводит к заметному повышению извлечения свинца в концентрат (см. рис. 9.11, 9.19), тогда как избыточная его сорбция на поверхности коллективного свинцово-медного концентрата приводит к резкому ухудшению условий его последующего разделения.

Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования расхода ксантогената и реагентов-депрессоров в режиме Шеридана — Гриссвольда приведена на рис. 9.20.

Применение средств автоматизации для регулирования расхода ксантогената, цианида и цинкового купороса в соответствии с полученными зависимостями [уравнение (7.5), рис. 7.5] позволяет не только существенно понизить общий расход реагентов, но и улучшить условия последующей селективной флотации (Абрамов и др., 1970, 1979 а, б, с, 1987 с, d; Абрамов и др., 1985, 1988).

В зимнее время система автоматизации (см. рис. 9.20) должна включать узел регулирования температуры пульпы. Зависимость извлечения свинца, а также коэффициента селективности ($K_{\epsilon} = \epsilon_{Pb} + \epsilon_{Cu} - \epsilon_{Zn}$) от температуры пульпы (рис. 9.21) позволяет считать, что оптимальной температурой являются 18—20 °С. При низких температурах снижается флотоактивность минералов, а при более высоких, по-видимому, начинает

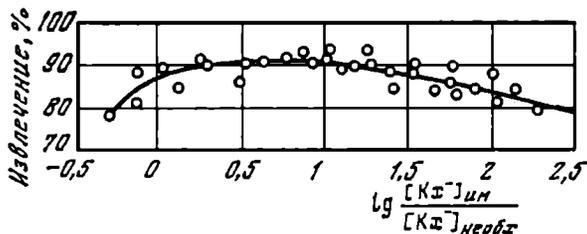


Рис. 9.19. Влияние избытка и недостатка ксантогената в пульпе, по сравнению с его необходимой концентрацией для флотации галенита, на извлечение свинца в концентрат свинцово-медной флотации на Белоусовской фабрике (в разные периоды ее работы)

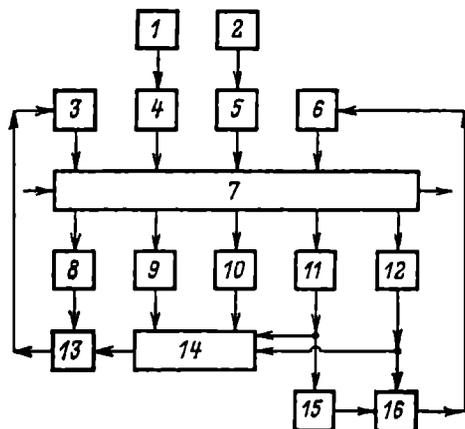


Рис. 9.20. Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования процесса свинцовой или свинцово-медной флотации в режиме Шеридана — Гриссвольда:

1—2 — задания; 3 — дозатор цианида; 4 — дозатор цинкового купороса; 5 — регулятор температуры пульпы; 6 — дозатор ксантогената; 7 — цикл селективной флотации; 8 — датчик концентрации CN^- -ионов; 9 — датчик концентрации цинка; 10 — датчик концентрации меди; 11 — датчик pH; 12 — датчик концентрации X^- -ионов; 13 — регулятор; 14 — функциональный блок, вырабатывающий значение необходимой концентрации CN^- -ионов; 15 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx] = f(pH)$; 16 — регулятор

проявляться депрессирующее действие существующих концентраций цианида и цинкового купороса не только на сульфиды цинка и железа, но и на сульфиды меди, поскольку с повышением температуры резко интенсифицируется реакция взаимодействия цианистых соединений с поверхностью сульфидов меди.

Поскольку сульфоксидные соединения активируют флотацию сульфидов меди и в присутствии солей цинка хорошо депрессируют сульфиды цинка и железа (Fогманек, 1976), частичная или полная замена цианида сульфоксидным реагентом или применение различных продуктов взаимодействия солей цинка с сульфоксидными и щелочными реагентами (ZnS_2O_3 , ZnS_2O_4 , $Na_2Zn(S_2O_4)_2$, $(NH_4)_2Zn(S_2O_4)_2$ цинкатов, дицианоdiamиноцинката и др.) позволяет в ряде случаев значительно повысить извлечение меди, сократить ее потери в цинковом концентрате и тем самым исключить необходимость проведения операции обезмеживания цинкового концентрата. Так, напри-

мер, практикой обогащения труднообогатимых шламистых руд куроко на японских фабриках установлено, что применение цианида натрия в качестве основного депрессора сфалерита и пирита вызывает существенную депрессию и медных минералов. В связи с этим почти на всех фабриках при переработке руд куроко подают сульфитные реагенты вместо цианида натрия (Глазунов и Томова, 1976).

На фабрике «Фурутобе» (рис. 9.22) пульпу сначала кондиционируют с раствором диоксида серы при рН 5,5—5,8, а затем флотируют с добавками цинкового купороса и смеси собирателей. Перефлотацию полученного концентрата после его доизмельчения производят с подачей диоксида серы и цинкового купороса при рН 5—5,5. Раствор диоксида серы готовится перемешиванием сернистого газа с 3 %-ным раствором извести и подается в процесс флотации практически в виде гидросульфита кальция. Конечный медно-свинцовый концентрат получают в результате его перечисток в щелочной пульпе при рН 12—12,5; при этом пиритсодержащие хвосты объединяют с готовым пиритным концентратом.

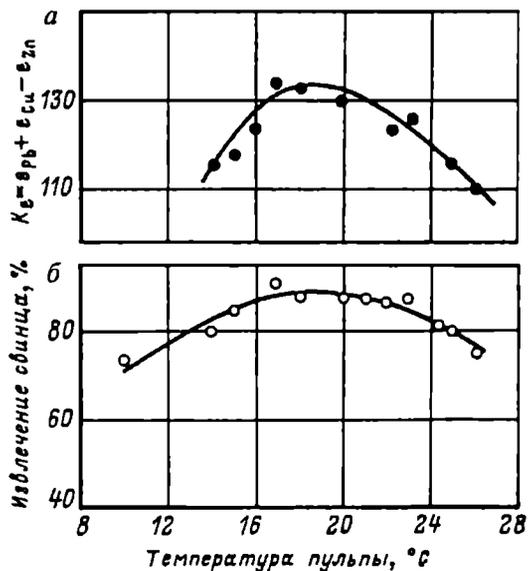


Рис. 9.21. Влияние температуры пульпы на селективность разделения коллективного концентрата (а) и извлечение свинца в концентрат свинцово-медной флотации (б) на Белоусовской фабрике

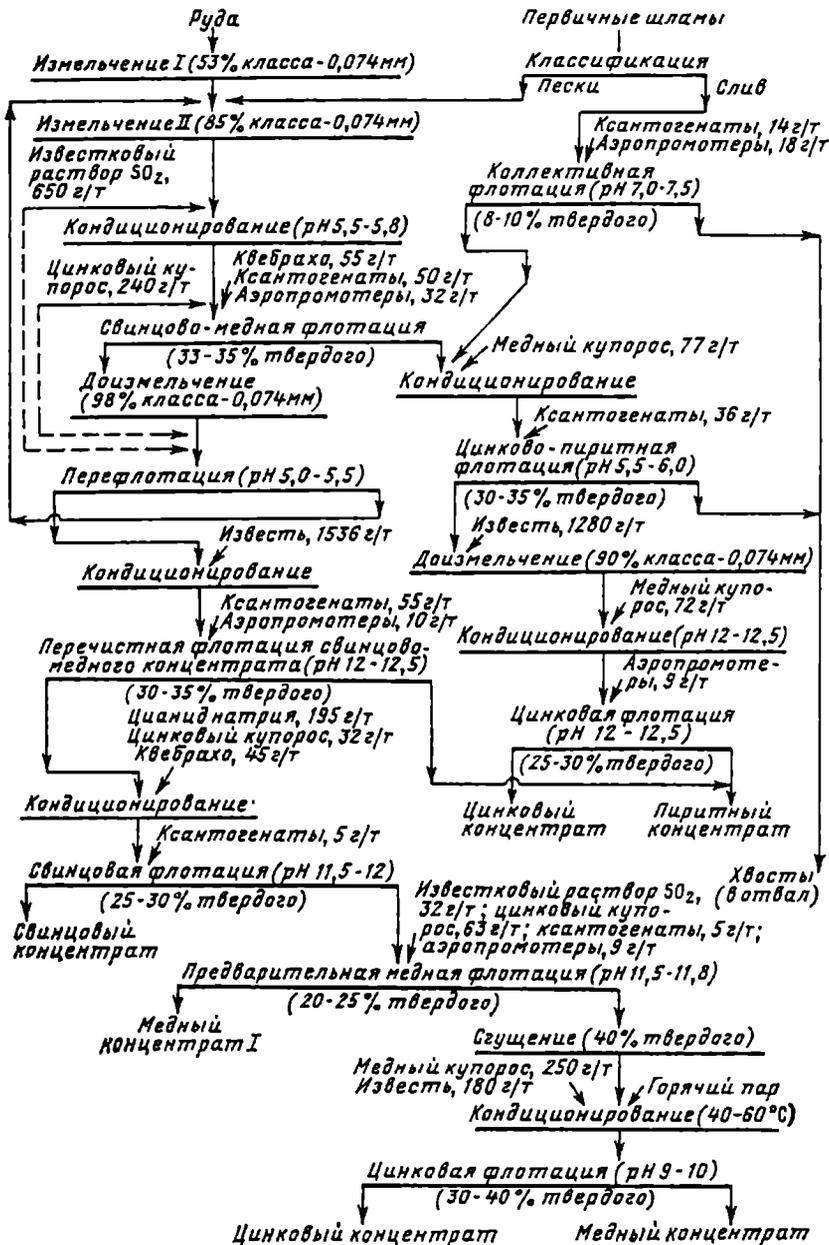


Рис. 9.22. Принципиальная схема обогащения руд на фабрике «Фурубете»

На фабрике «Косака-Утинотай» (рис. 9.23) свинцово-медная флотация после кондиционирования пульпы с раствором SO_2 и аэрофлотом для более полной депрессии активированных сульфидов цинка и железа и предотвращения депрессии галенита (см. рис. 9.1) проводится в слабокислой среде (при pH около 4).

На другой японской фабрике — «Шаканаи» (рис. 9.24), осуществляющей совместную переработку нескольких типов труднообогатимых руд, свинцово-медную флотацию при депрессии сульфидов цинка и железа загрузками раствора 502 проводят не на рудной пульпе (как на фабриках «Фурутобе» и «Косака-Утинотай»), а на коллективном концентрате после его сгущения, доизмельчения и удаления избытка собирателя и пенообразователя активированным углем.

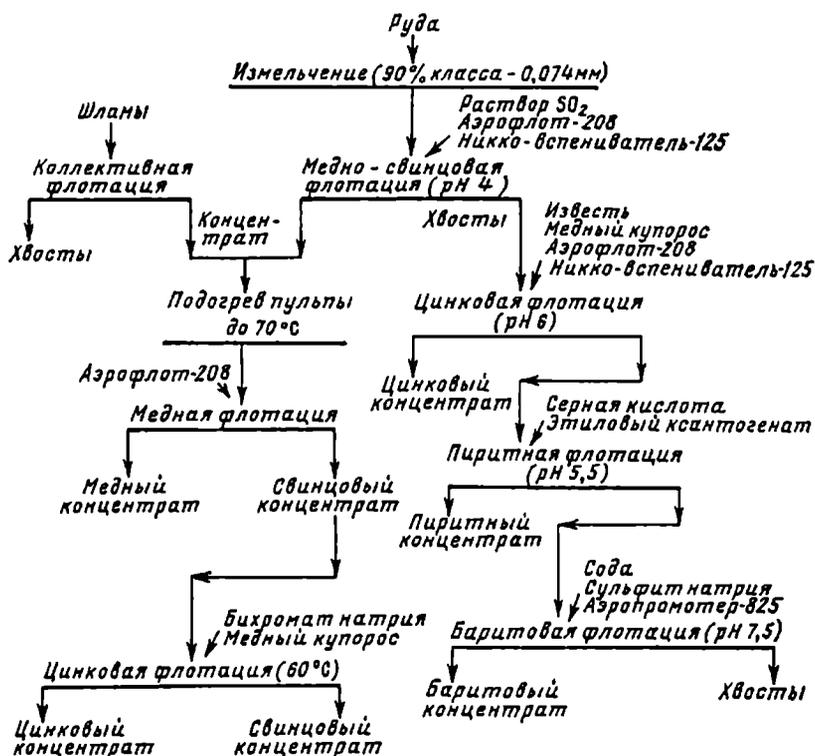


Рис. 9.23. Принципиальная схема обогащения руды на фабрике «Косака-Утинотай»

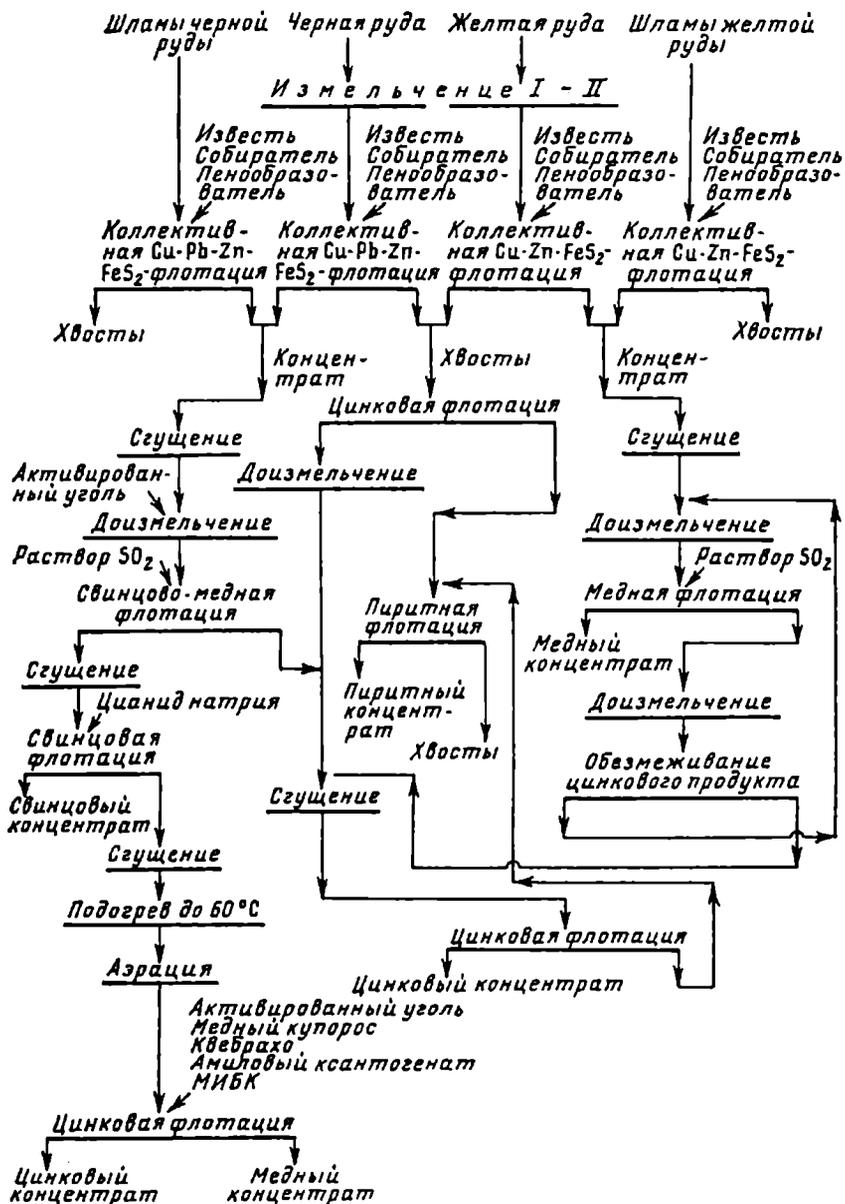


Рис. 9.24. Принципиальная технологическая схема обогащения смеси руд на фабрике «Шакани»

При природной активации сульфидов цинка солями свинца хорошие результаты по их депрессии достигаются использованием комбинации сернистого натрия, сульфоксидного реагента и цинкового купороса. Повышение устойчивости и эффективности флотационного процесса в этих условиях достигается осуществлением системы автоматического контроля и регулирования, принципиальная схема которой изображена на рис. 8.34, а.

Для предотвращения вредного влияния окисленных и вторичных минералов меди (рис. 9.25), вызывающего интенсивную активацию флотации сульфидов цинка, на фабриках применяют сильные депрессоры цинковой обманки уже в стадии первичного измельчения руды, обрабатывают коллективный концентрат цианидом до и после его доизмельчения (Абрамов, 1983). Хорошие результаты в большинстве случаев дает загрузка сернистого натрия с целью связывания активирующих ионов меди в труднорастворимые сульфидные соединения.

Поддерживая в соответствии с уравнением (7.2) концентрацию сульфидных ионов в пределах 10^{-19} — $10^{-20,8}$ моль/л (при рН 8), можно обеспечить предотвращение активации сфалерита и успешную флотацию медно-свинцовых минералов. Это подтверждается результатами исследований (Абрамов и др., 1985), проведенных на Зырянской обогатительной фабрике (рис. 9.26).

Значение критерия эффективности процесса свинцово-медной флотации (в качестве которого была принята величина $K_{\epsilon} = \epsilon_{Pb} +$

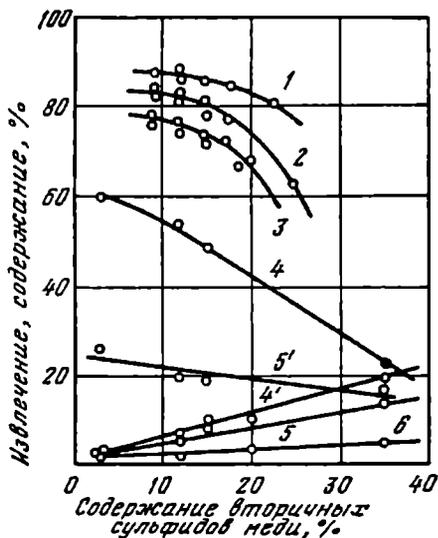


Рис. 9.25. Влияние содержания вторичных сульфидов меди на извлечение цинка (1), свинца (2), меди (3) в одноименные концентраты и на содержание свинца (4, 5, 6) и меди (4', 5') в свинцовом (4, 4'), медном (5, 5') и цинковом (6) концентратах при обогащении руд Золотушинского месторождения

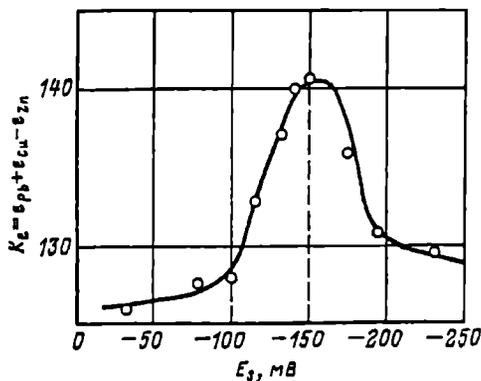


Рис. 9.26. Влияние концентрации сульфидных ионов, характеризующей потенциалом сульфид-серебряного электрода (E_s) и регулируемой расходом сернистого натрия, на значение критерия эффективности (K_e) процесса флотации

+ $E_{Cu} - E_{Zn}$, где E_{Pb} , E_{Cu} , E_{Zn} — извлечение свинца, меди и цинка в свинцово-медный концентрат) увеличивается, начиная от значений E_s , отвечающих началу предотвращения активации сульфидов цинка ионами меди (-101 мВ), и достигает экстремального значения при $E_s = -150$ мВ. Резкое снижение величины критерия эффективности при более высоких значениях E_s объясняется депрессией флотации сначала сульфидов свинца, а затем и сульфидов меди.

Расчетное уравнение (7.2) концентраций S^{2-} -ионов, предотвращающих активацию сфалерита ионами Cu^{2+} , может быть использовано в качестве задания системе автоматического регулирования расхода сернистого натрия в соответствующих циклах селективной флотации не только полиметаллических, но и, например, медно-цинковых руд.

9.7. РЕЖИМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВО-МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Для разделения свинцово-медных концентратов используются методы, основанные на депрессии флотации сульфидов как меди, так и свинца (Абрамов, 1993). Выбор метода определяется в первую очередь вещественным составом разделяемого концентрата.

При небольшом содержании меди, представленной главным образом халькопиритом, и высоком содержании галенита в свинцово-медном концентрате используется бихроматный

метод, основанный на депрессии сульфидов свинца и активной флотации сульфидов меди. Свинцовый концентрат получают в виде камерного продукта. Данный метод используется на фабриках Швеции («Гарпенберг», «Болиден»), Финляндии [например, на фабрике «Виханти» (рис. 9.27)], Казахстана (на Кансайской фабрике) (Абрамов, 1983; Райская, 1978).

Обработку свинцово-медного концентрата бихроматом производят при рН 7, а последующую флотацию сульфидов меди (после небольшой добавки извести) — при рН не более 8, обеспечивающих наиболее эффективную депрессию галенита (см. рис. 9.5). Бихромат является эффективным депрессором неактивированного галенита, удовлетворительно депрессирует буланжерит, позволяет разделять сульфиды цинка и блеклую руду (Бакинов, 1969). Метод разделения с бихроматом отличается простотой и невысокими эксплуатационными затратами. Преимуществом его является также отсутствие потерь золота и серебра (Абрамов, 1983).

Недостатки бихроматного метода, приводящие к повышенным потерям свинца и меди в разноименных концентратах, обусловлены тем, что при его применении плохо депрессируется галенит, активированный ионами меди; отчасти подавляется борнит, что увеличивает потери меди в свинцовом концентрате; подавляется сфалерит, что затрудняет получение в камерном продукте высококачественного свинцового концентрата в случае небольшого содержания свинца в исходном продукте (Бакинов, 1969). Эти же недостатки в значительной мере присущи предлагаемым методам, основанным на флотации сульфидов меди и депрессии галенита реагентом-окислителем (пергидролью или перекисью водорода, перманганатом, хлорной известью) в слабокислой или слабощелочной среде (рН 6—8) при расходе его 0,5—2,5 кг/т концентрата (Бакинов, 1969). Для стабилизации процесса разделения свинцово-медных концентратов с применением бихромата и реагентов-окислителей необходимы тщательный контроль и регулирование не только значения рН, но и окислительно-восстановительного потенциала пульпы (Абрамов, 1983).

Недостатки бихроматного метода привели к замене его на ряде фабрик цианидным, основанным на депрессии сульфидов меди и флотации свинца. Цианидный метод обеспечивает более высокие показатели разделения свинцово-медных концентратов по сравнению с бихроматным и используется, например, на

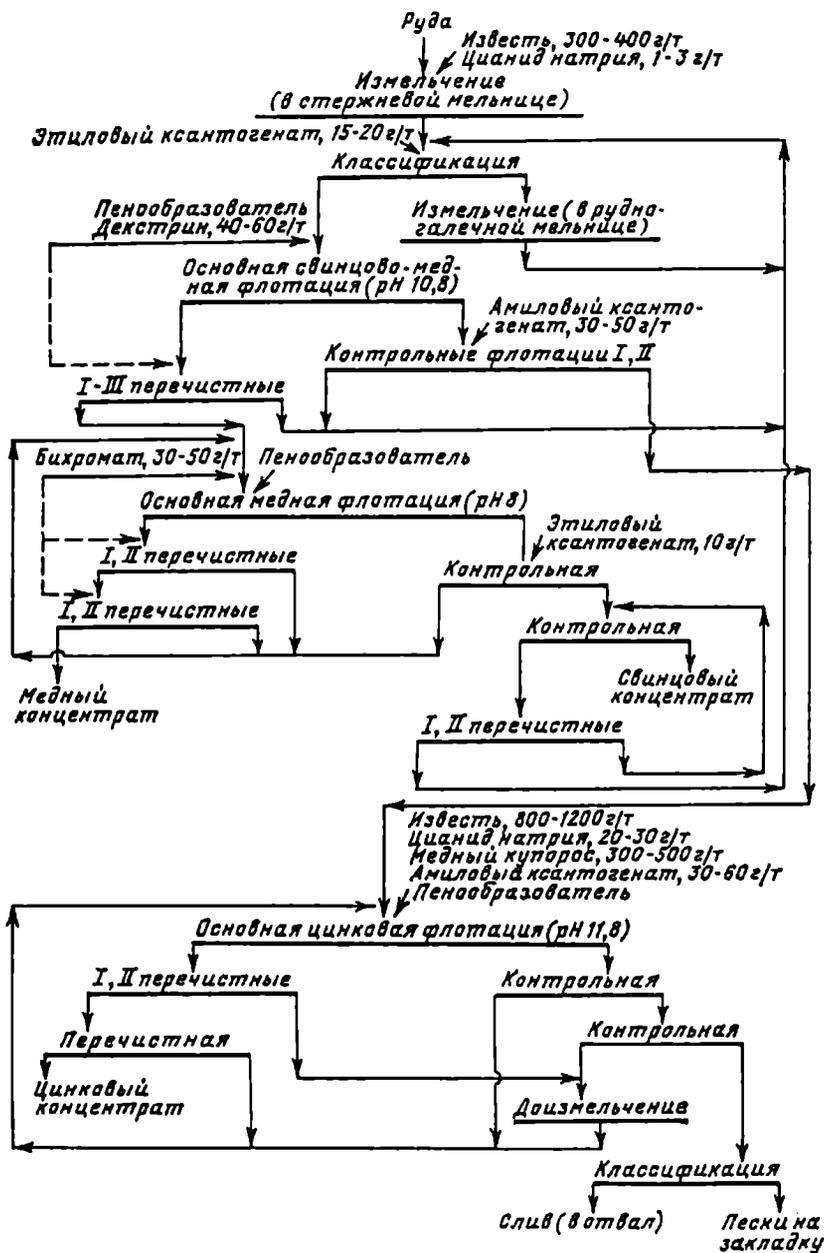


Рис. 9.27. Технологическая схема и режим обогащения руд на фабрике «Виханти»

Белоусовской (см. рис. 9.17), Золотушинской и Зырянской (рис. 9.28) фабриках в Казахстане, фабриках «Фурутобе» (см. рис. 9.22), «Шаканаи» (см. рис. 9.24) в Японии.

Депрессию сульфидов меди цианидом осуществляют в щелочной среде (при рН около 10). Цианид эффективно депрессирует флотацию халькопирита и теннантита, не оказывая влияния на флотируемость, а иногда и активируя флотацию галенита (Бакинов, 1969). В результате разделения получают хороший свинцовый концентрат, поскольку имеющиеся в свинцово-медном концентрате частицы сфалерита и пирита депрессируются цианидом вместе с сульфидами меди, понижая качество медного концентрата.

С целью повышения эффективности цианидного разделения свинцово-медных концентратов используются добавки других реагентов. Так, добавки сернистого натрия (на Зырянской, Белоусовской фабриках) и едкого натра (на Белоусовской фабрике) способствовали повышению селективности процесса (Абрамов, 1983), добавки извести (например, на Зырянской фабрике) до 100 мг/л свободной CaO, а также нигрозина (Абрамов и др., 1990), других азидов (Yushina и Абрамов, 1998) — снижению потерь меди в свинцовый концентрат (Абрамов и др., 1985), добавки жидкого стекла, сульфита, декстрина или квебрахо (на фабрике «Фурутобе») — улучшению стабильности процесса (Абрамов, 1983; Бакинов, 1969; Глазнов и Томова, 1976). Повысить извлечение свинца можно в ряде случаев осуществлением азрации свинцово-медного концентрата перед его цианидным разделением как, например, на Золотушинской фабрике (Абрамов, 1983).

Устойчивость депрессии сульфидов меди в присутствии цианидов в значительной мере зависит от их растворимости. Например, халькопирит почти не растворим в цианидах и после растворения ксантогенатных соединений на его поверхности концентрация депрессора в пульпе изменяется незначительно, обеспечивая стабильную депрессию данного минерала. Окисленные минералы и вторичные сульфиды меди (ковеллин и халькозин), наоборот, легко растворимы в цианидах, поэтому концентрация свободных CN^- -ионов в пульпе все время будет уменьшаться, а концентрация $Cu(CN)_2^-$ -ионов — возрастать, вызывая увеличение и концентрации ионов меди в соответствии с уравнением обратимой реакции (6.4). В результате этого может прекратиться растворение ксантогенатных соединений на поверхности

и депрессирующее действие цианида. Этим объясняются значительно худшая устойчивость депрессии вторичных сульфидов меди по сравнению с халькопиритом и неудовлетворительные результаты по их отделению от сульфидов свинца по цианидной технологии (Абрамов, 1993; Бакинов, 1969).

Недостатком цианидной технологии является также высокий расход цианида, в результате чего значительное количество золота (до 4—8 %) растворяется в операции разделения медно-свинцового концентрата, а сточные воды загрязняются цианидами (Бакинов, 1969; Абрамов, 1993). Значительное снижение его расхода достигается при замене воздуха азотом (Егоркин и др., 1990).

Возможность снижения расхода цианида и совершенствования технологического процесса вытекает из анализа уравнений (3.55)—(3.58).

Например, расчетное уравнение (3.55) можно представить следующим образом:

$$\lg [\text{CN}^-] = 0,42 + 1/2 \lg [\text{Cu}(\text{CN})_2^-] + \\ + 2/6 \lg [\text{ButKx}^-] + 1/12 \text{pH}. \quad (9.1)$$

Такой вид зависимости между концентрациями ионных компонентов наглядно показывает, что необходимая $[\text{CN}^-]$ и расход цианида будут тем меньше, чем ниже рН и концентрация $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ и ButKx^- -ионов в пульпе. Следовательно, расход цианида можно уменьшить, если в соответствии с уравнением (9.1) на фабрике:

- понизить концентрацию Kx^- -ионов в пульпе до минимально необходимой для флотации сульфидов свинца подачей активированного угля, ионообменной смолы или предварительной десорбцией собирателя с поверхности медных минералов малыми концентрациями цианида или сернистого натрия в присутствии поглотителей ксантогената;
- понизить концентрацию медно-цианистого комплекса в пульпе применением сорбентов, пассивацией поверхности вторичных сульфидов меди цинк-цианистыми соединениями (Абрамов, 1978) или созданием условий наименьшего окисления их поверхности повышением до разумных пределов плотности пульпы или добавкой реагентов-восстановителей, не влияющих на флотируемость сульфидов свинца;
- уменьшить значения рН пульпы до 10,0—10,5, например дополнительной подачей соды и созданием буферной системы.

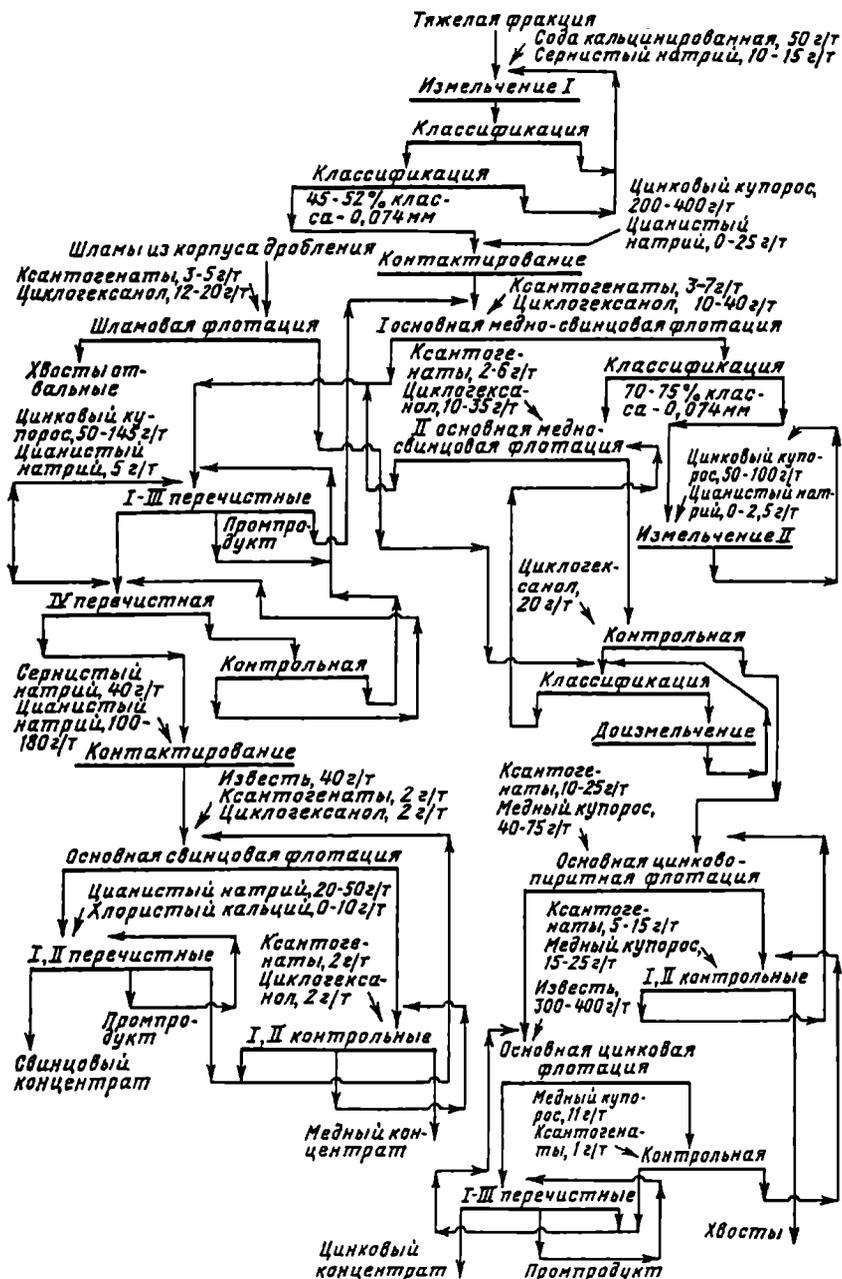


Рис. 9.28. Технологическая схема и режим обогащения руд на Зырjanовской фабрике

Практическое применение на фабриках перечисленных методов сокращения расхода цианида и повышение экономических и технологических показателей разделения свинцово-медного концентрата возможны только через создание систем автоматического контроля и регулирования концентраций ксантогенатных, водородных ионов и соотношения концентраций медно-цианистого комплекса ионов в пульпе (Абрамов, 1978, Абрамов и Горячев, 1980; Абрамов и др., 1980 а, 1991 а). Результаты опробования жидкой фазы пульпы циклов цианидного разделения свинцово-медного концентрата на Зырянской и Белоусовской фабриках показали, что она характеризуется весьма высокими и переменными концентрациями в ней ксантогенатных (38—126 мг/л), цианидных (350—1600 мг/л), медно-цианистых (140—900 мг/л) ионов и значениями рН 9,5—11,8 (Абрамов, 1978).

В простейшем случае, когда сульфиды меди в свинцово-медном концентрате представлены только халькопиритом, эффективный контроль и регулирование процесса цианидного разделения такого концентрата в промышленных условиях может обеспечить система автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.35, б. В качестве задания функциональному блоку 10 при этом используется расчетное уравнение (3.58) для халькопирита.

Такая система автоматического контроля и регулирования может быть использована и в тех случаях, когда медь в концентрате представлена другим сульфидным минералом или смесью первичных и вторичных сульфидов меди. При этом изменится лишь задание системе автоматизации, в качестве которого используется одно из расчетных уравнений (3.55)—(3.58), выбираемое таким образом, чтобы обеспечить полную депрессию флотации минерала, наиболее устойчивого к подавляющему действию цианида. Однако при наличии в свинцово-медном концентрате даже небольших количеств вторичных сульфидов меди использование такой системы автоматизации потребует больших расходов цианида. Более целесообразно в этом случае осуществление на фабрике варианта системы автоматического контроля и регулирования, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.35, в.

Данный вариант системы автоматизации отличается от рассмотренного (см. рис. 3.35, б) наличием дополнительной автономной системы, позволяющей осуществить предварительную

десорбцию собирателя с поверхности сульфидов меди при небольшой $[CN^-]$ в пульпе. В качестве задания системе регулирования расхода цианида используется, как и раньше (см. рис. 3.35, б), одно из расчетных уравнений (3.55)—(3.58).

На основании уравнения (9.1) можно полагать, что понижение $[Kx^-]$ в пульпе до минимально необходимой позволит существенно уменьшить расход цианида при проведении операций селективной десорбции собирателя с поверхности сульфидов меди и разделения свинцово-медного концентрата.

Расход цианида может быть уменьшен еще больше, если сигнал регулятора использовать для регулирования не только расхода поглотителя избыточной $[Kx^-]$, но и расхода ионообменной смолы, обладающей поглотительной способностью по отношению к медно-цианистому комплексу. Возможность такого регулирования основана на том, что при малых концентрациях CN^- -ионов в пульпе ионы медно-цианистого комплекса будут образовываться в основном за счет разрушения ксантогената меди цианидом и, следовательно, количество переходящих в жидкую фазу пульпы ионов $Cu(CN)_2^-$ и Kx^- -ионов должно быть примерно одинаковым.

Максимальное снижение расхода цианида может быть получено при осуществлении в цикле цианидного разделения свинцово-медного концентрата варианта системы автоматического контроля и регулирования, принципиальная схема которой изображена на рис. 9.29.

Данная система по сравнению с предыдущей (см. рис. 3.35, в) имеет дополнительную автономную систему автоматического контроля и регулирования расхода сернистого натрия, подаваемого в чан 1. В качестве задания функциональному блоку 13, вырабатывающему зависимость $[S^{2-}]_c = f([Kx^-])$, используется расчетное уравнение $[S^{2-}]_c$ для галенита [уравнение (7.2)]. Присутствие S^{2-} -ионов в пульпе будет затруднять взаимодействие вторичных сульфидов и сульфидизированных окисленных минералов меди цианидом и способствовать разрушению ксантогената меди на поверхности.

Недостатки цианидного метода привели к довольно широкому распространению на зарубежных фабриках методов разделения свинцово-медных концентратов, основанных на депрессии сульфидов свинца сернистой кислотой (раствором SO_2)

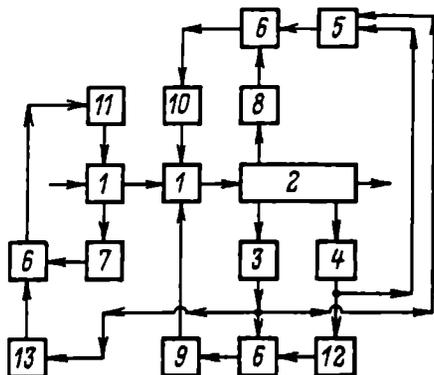


Рис. 9.29. Возможная принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования процесса цианидного разделения свинцово-медных концентратов:

1 — чан для перемешивания; 2 — флотация; 3 — датчик концентрации Kx^- -ионов; 4 — датчик pH; 5 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $([Cu(CN)_2^-] / [CN^-]^2) = f(pH, [Kx^-])$; 6 — регулятор; 7 — датчик концентрации S^{2-} -ионов; 8 — датчик соотношения $[Cu(CN)_2^-] / [CN^-]^2$; 9 — дозатор активированного угля; 10 — дозатор цианида; 11 — дозатор сернистого натрия; 12 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx^-] = f(pH)$; 13 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[S^{2-}]_c = f[Kx^-]$

в сочетании с бихроматом, крахмалом, декстрином или бихроматом и декстрином (Абрамов, 1993). Сульфоксидные соединения оказывают, во-первых, глубокое депрессирующее воздействие на галенит в пределах оптимальных для его депрессии значений pH (см. рис. 9.1 и 9.3) и, во-вторых, активирующее воздействие на флотацию медных минералов. Все это существенно улучшает извлечение сульфидов меди и результаты разделения свинцово-медных концентратов (Абрамов, 1983).

На фабрике «Федерал» (США) после обработки свинцово-медного концентрата раствором сернистого газа для депрессии сульфидов свинца наблюдается весьма активная флотация сульфидов меди реагентом Z-200. Для более полной депрессии галенита в перечистки медного концентрата подается бихромат, что позволяет получать концентрат, содержащий 27,4 % меди, при извлечении 62,4 % ее из руды с содержанием 0,2 % меди (Дуденков и др., 1969). Аналогичные режимы разделения свинцово-медных концентратов применяются на фабриках «Бучанс» и «Раммельсберг» (Дуденков и др., 1969). На фабри-

как «Ташира» (рис. 9.30), «Брансуик» № 12, «Магмонт», «Дойашики», «Иокота» и др. совместно с раствором сернистого газа используются добавки декстрина и других реагентов (Глазунов и Томова, 1976; Райская, 1978).

На фабрике «Стэджен Лейк Майнз» коллективный медно-свинцовый концентрат сначала подогревают до 60 °С, а затем кондиционируют с сернистым газом и бихроматом натрия при температуре 32 °С. Обработанную таким образом пульпу направляют на медную флотацию при рН 6,5. Полученный концентрат переочищают с добавкой R-3501 (аналогичного по своим свойствам диизобутилдитиофосфату натрия). Камерный продукт, представляющий собой черновой свинцовый концентрат, направляют на доводку в слабощелочной среде. Цикл доводки состоит из основной свинцовой и двух перецистных флотаций, причем в первую перецистку для депрессии имеющихся сульфидов цинка и железа добавляют сернистый газ (Райская, 1978).

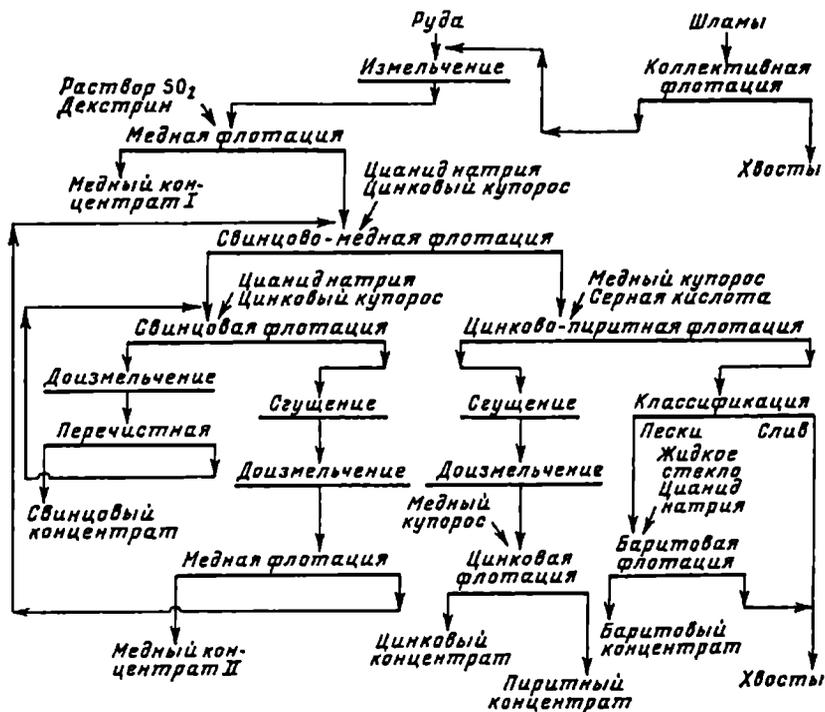


Рис. 9.30. Принципиальная схема обогащения на фабрике «Ташира» (Япония) с выделением «медной головки»

Результатами исследований установлено, что собиратель, адсорбируемый на поверхности галенита при 20 °С, в слабокислой среде почти полностью десорбируется при нагревании пульпы до температуры более 60 °С, тогда как собиратель, адсорбируемый при равных условиях на халькопирите, при температуре более 70 °С практически не десорбируется. На основании этого для разделения свинцово-медных концентратов разработан процесс «горячей флотации», основанный на флотации сульфидов меди и депрессии галенита путем повышения температуры пульпы примерно до 70 °С без добавок реагентов (Глазунов и Томова, 1976).

Так, на фабрике «Косака-Утинотай» (см. рис. 9.23) свинцово-медный концентрат подогревают острым паром до 70 °С и после перемешивания в течение нескольких минут проводят медную флотацию с аэрофлотом. Галенит депрессируется вполне удовлетворительно, потери тетраэдрита и теннантита в свинцовом концентрате незначительны. При увеличении температуры пульпы флотируемость галенита уменьшается, а флотируемость медных минералов остается неизменной. Проведенными исследованиями показано, что подавление галенита частично обусловлено также преимущественным окислением его поверхности, происходящим при высоких температурах. Основными факторами, влияющими на результаты разделения свинцово-медного концентрата, являются температура, продолжительность перемешивания пульпы, характер и расход реагентов в свинцово-медном цикле флотации (Глазунов и Томова, 1976). Особенностью технологического процесса на фабрике является флотация (за исключением перечисток цинкового концентрата) в нейтральной или слабокислой среде (см. рис. 9.23).

В СССР и Болгарии для разделения свинцово-медных концентратов были разработаны методы, основанные на флотации сульфидов меди и депрессии галенита сульфитом или тиосульфатом натрия с солью тяжелого металла (цинковым или железным купоросом, треххлористым железом или алюминием) при pH 5,5—6,2 (Бакинов, 1969).

Например, на Лениногорской (см. рис. 9.16), Березовской фабриках и фабрике «Керджали» для депрессии галенита используют (или использовали) сульфит натрия (1,1—2,6 кг/т концентрата) и железный купорос (0,6—3,5 кг/т концентрата) после предварительной десорбции собирателя с поверхности

свинцово-медного концентрата сернистым натрием и активированным углем и понижения серной кислотой рН до 5,8. Небольшие добавки извести улучшают селективность разделения, позволяют сократить расход активированного угля, но расход сульфита натрия и железного купороса при этом несколько увеличивается (Абрамов, 1983). Замена данным методом цианидного метода разделения на Лениногорской фабрике позволила повысить извлечение меди на 10 % при одновременном повышении качества медного концентрата. Кроме того, были исключены потери золота от растворения его цианидом (Абрамов, 1983).

Аналогичная технология, позволяющая повысить извлечение меди, золота и серебра, разработана для непосредственной селективной флотации коллективного концентрата на Белоусовской фабрике (рис. 9.31). После доизмельчения и аэрации пульпы в присутствии сульфита натрия и сульфата железа в медном цикле при рН 5,8—6,0 достигается хорошая селекция сульфидов меди и свинца. Удовлетворительное извлечение свинца из хвостов медной флотации становится возможным только с применением цианида (200—250 г/т) в щелочной среде (рН 9—10). Цианид в этом случае не только выполняет функцию депрессора сфалерита, но главным образом является активатором галенита.

Методы, основанные на применении сульфоксидных соединений, позволяют успешно разделять свинцово-медные концентраты, содержащие окисленный с поверхности или весьма тонкий галенит; их целесообразно применять при наличии благородных металлов и высоком соотношении содержаний свинца и меди в исходной руде. Регулирование значений рН окислительно-восстановительного потенциала пульпы средствами автоматизации способствует стабилизации и оптимизации процесса (Абрамов, 1993).

Однако следует учитывать, что сернистая кислота в комбинации с бихроматом или крахмалом применима для подавления галенита в основном при наличии в руде халькопирита и в меньшей степени — халькозина. Сульфит натрия в сочетании с железным купоросом также наиболее эффективно депрессирует флотацию галенита только в том случае, если медь представлена халькопиритом; присутствие вторичных минералов меди — борнита и халькозина — нарушает селекцию (Абрамов, 1983).

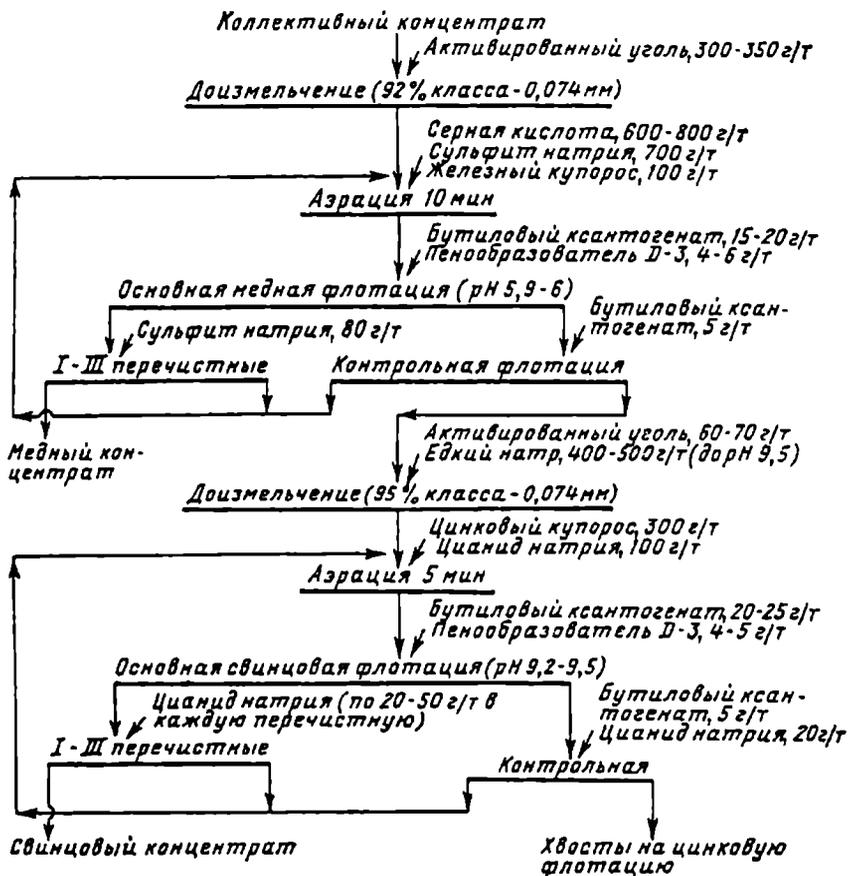


Рис. 9.31. Технологическая схема и режим разделения коллективного концентрата на Белоусовской фабрике

Наиболее эффективным методом разделения свинцово-медных концентратов, содержащих борнит, халькозин и халькопирит, является цинк-цианистый метод, предложенный Ю.И. Еропкиным. Метод основан на флотации галенита при депрессии сульфидов меди в содовой среде смесью цианида и цинкового купороса, взятых в соотношении, необходимом для образования комплексной цинк-цианистой соли $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$. В течение длительного времени он используется для разделения свинцово-медных концентратов на Джезказганской фабрике, перерабатывающей полиметаллические руды, характерной осо-

бенностью которых является ассоциация галенита с борнитом и халькозином (Абрамов и др., 1976 а).

Перед разделением коллективный концентрат подвергается десорбции собирателя с его поверхности сернистым натрием (0,5 кг/т) и активированным углем (1—2 кг/т). Большое влияние на депрессию сульфидов меди оказывают продолжительность контакта с реагентами-депрессорами и порядок их подачи. Рекомендуется первоначально загружать цинковый купорос, а затем цианид при минимальной продолжительности контакта с ним (до 1 мин). При обратном порядке загрузки и длительном контакте селекция нарушается. Повышение плотности пульпы сверх оптимальной (15—25 % твердого) и ее температуры резко ускоряет взаимодействие ошламованного халькозина с комплексным цианидом цинка, в результате чего последний разрушается, переходя в неактивную форму медно-цинкового комплекса, и селективность разделения свинцово-медного концентрата ухудшается. Увеличение степени ошламования минералов коллективного концентрата нарушает также стабильность процесса. Поэтому результаты разделения улучшаются при стадийном измельчении руды (с применением стержневых мельниц), применении флотационных машин, позволяющих флотировать крупный материал (например, машин пенной сепарации, виброфлотомашин и др.) и использовании систем автоматизации (Абрамов, 1983).

Возможная принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования процесса цинк-цианистого разделения свинцово-медного концентрата приведена на рис. 9.32. В качестве задания функциональному блоку 7 используется уравнение (7.6), а функциональному блоку 4 — расчетное уравнение минимально необходимой $[Kx]$, обеспечивающей полную флотацию галенита (см. рис. 7.5).

Для повышения селективности разделения на рудах с высоким содержанием халькозина разработана технологическая схема (рис. 9.33), предусматривающая выделение ошламованного халькозина перед коллективной флотацией при депрессии других сульфидов сульфоксидными солями в сочетании с сульфатом цинка. Предварительное выделение части медных минералов перед коллективной флотацией обеспечивает повышение общего извлечения меди и свинца в одноименные концентраты на 2—3 % при некотором улучшении качества концентратов.

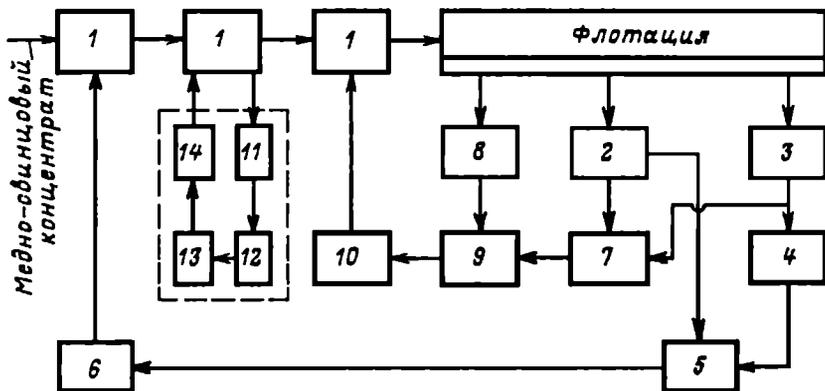


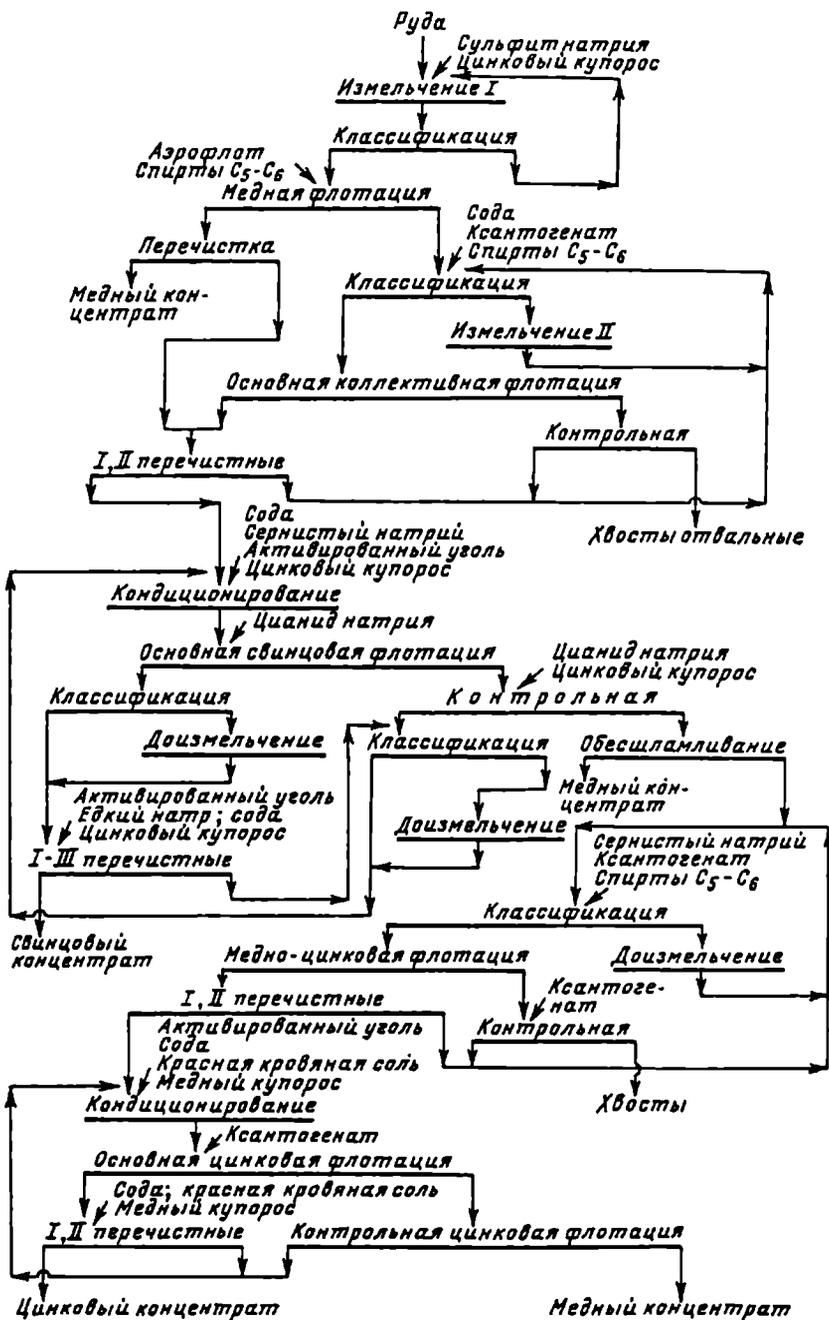
Рис. 9.32. Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования процесса цинк-цианистого разделения свинцово-медного концентрата:

1 — агитационные камеры; 2 — датчик концентрации Kx^- -ионов; 3 — датчик pH; 4 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx^-] = f(pH)$; 5 — регулятор; 6 — дозатор активированного угля; 7 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $\{[Zn(CN)_4^{2-}] / ([Cu(CN)_2][CN^-])\} = f([Kx^-], pH)$; 8 — датчик соотношения $\{[Zn(CN)_4^{2-}] / ([Cu(CN)_2][CN^-]^2)\}$; 9 — регулятор; 10 — дозатор цианистого натрия; 11 — датчик концентраций; 12 — высокоомный преобразователь; 13 — регулятор; 14 — дозатор цинкового купороса

Медный концентрат, получаемый камерным продуктом свинцовой флотации, содержит много породы и некоторое количество сульфидов цинка, которые депрессируются комплексным цианидом цинка так же хорошо, как и медные минералы. Поэтому после дешламизации (с целью удаления тонких шламов и депрессирующих реагентов) и доизмельчения медный концентрат подвергается перефлотации для удаления из него минералов породы, после чего производится флотация сфалерита при депрессии медных минералов феррицианидом (см. рис. 9.33).

Имеющийся в медном концентрате халькопирит плохо поддается депрессии феррицианидом и переходит в цинковый концентрат. При высоком содержании его в руде проводят обезмеживание цинкового концентрата, обеспечивая депрессию сульфидов цинка цианидом (см. рис. 9.33).

Рис. 9.33. Технологическая схема обогащения джезказганских полиметаллических руд



9.8. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА

Извлечение сульфидов цинка и железа из хвостов свинцовой или свинцово-медной флотации осуществляют или по схеме совместной флотации сульфидов цинка и железа с последующим разделением цинково-пиритного концентрата (например, на фабриках «Керджали», «Таширо», «Фурутобе», «Березовская» и др.), или по схеме прямой селективной флотации сульфидов цинка и железа [например, на фабриках «Лениногорская», «Белоусовская», «Косака-Утинотай», «Шаканаи», «Болиден» и др.]. Выбор схемы зависит от флотационной активности сульфидов цинка и железа и их содержания в руде (Абрамов, 1983).

Коллективную цинково-пиритную флотацию из хвостов свинцовой или медно-свинцовой флотации проводят с применением ксантогенатов, аэрофлотов (50—500 г/т), а также соды, а иногда и извести (до 2 кг/т) после предварительной активации цинковой обманки медным купоросом (35—500 г/т) в слабощелочной или нейтральной среде (рН около 7—8), где она протекает значительно быстрее и полнее, чем в среде высокой щелочности (Абрамов, 1978).

Прямая селективная флотация сульфидов цинка из хвостов свинцовой или медно-свинцовой флотации проводится по стандартным схемам и режимам с использованием медного купороса, извести (рН 10—12), различных ксантогенатов (этилового, изопропилового, изобутилового, бутилового, амилового) и реагента Z-200, а также сочетания слабых собирателей (диизопропилдитиофосфата натрия, этилового ксантогената, реагента Z-200) с амиловым или изоамиловым ксантогенатом (Райская, 1978; Справочник по обогащению руд). Сначала обычно подается известь для депрессии сульфидов железа, а затем необходимое количество медного купороса (35—500 г/т) для активации сульфидов цинка. Для усиления депрессии флотации сульфидов железа и арсенопирита используется электрохимическая обработка пульпы (Морозов и др., 1990). На некоторых фабриках («Френдсвилл», «Кадаинская» и др.) помимо извести подают немного цианида (5—7 г/т), который способствует также активации и флотации сульфидов цинка (Околович и Фигуркова, 1977).

Если содержание твердого в хвостах свинцовой или свинцово-медной флотации, поступающего в цинковый цикл, составляет всего лишь 8—14 %, то их сгущают (как, например, на фабриках «Мегген» и «Могул»). Однако увеличение плотности пульпы более чем до 45 % твердого может привести к ухудшению качества цинкового концентрата. Питание цинковой флотации обычно не доизмельчается. Доизмельчению могут иногда подвергаться цинковые концентраты (как, например, на фабрике «Косака-Утинотай») или промпродукты (как, например, на фабриках «Виханти», «Мегген» и др.) (Райская, 1978).

Значительные колебания вещественного и ионного состава пульпы при флотации приводят к существенным изменениям извлечения металлов в концентраты (Абрамов и др., 1979 а, 1985, 1987). Для оптимизации реагентного режима и стабилизации процесса цинковой флотации может быть использована система автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. 9.34.

При этой системе, во-первых, поддерживается необходимая для полного извлечения сульфидов цинка концентрация ксантогената в соответствии с зависимостью $[Kx^-] = f(pH)$ для пирита [уравнение (3.29)], учитываемой и для флотации активированных сульфидов цинка (см. рис. 9.11, в).

Во-вторых, в ней предусмотрено поддержание в соответствии с уравнением (3.44) необходимого соотношения концентраций $[Kx^-]$ -, H^+ - и $CaOH^+$ -ионов, обеспечивающего депрессию флотации сульфидов железа. Исследованиями (Абрамов и др., 1979 а, б, с; Абрамов и др., 1985, 1987) на Зырянской и Белоусовской фабриках установлено, что необходимая для полной депрессии флотации пирита (рис. 9.35, б) концентрация ионов кальция в пульпе (при $lg K = -15,2$) приводит к некоторой депрессии и сульфидов цинка. Максимальное суммарное извлечение цинка и железа в одноименные продукты на обеих фабриках в операции основной (как и контрольной) цинковой флотации достигается при $lg K = -14,80$ (рис. 9.35, а). Извлечение цинка в пенный продукт на Зырянской фабрике составляет при этом 74—77 %, железа — 20—25 %. В перечистных же операциях необходимо поддерживать значение $lg K$, обеспечивающее полную депрессию пирита, равную $-15,2$ [уравнение (3.44)], так как только в этом случае достигается получение высококачественного конечного цинкового концентрата. Высокое значение извле-

чения цинка при этом будет обеспечиваться тем, что несфлоти-
ровавшиеся зерна сфалерита, поступаая с хвостами перечистных
операций в основную флотацию с более мягким режимом де-
прессии, вновь перейдут в концентрат основной флотации и воз-
вратятся на перечистную операцию. Добавка извести в перечистку
цинкового концентрата с целью повышения его качества яв-
ляется общепринятой (Митрофанов, 1967).

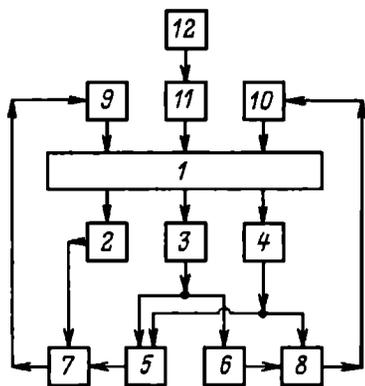


Рис. 9.34. Принципиальная
схема системы автоматического
контроля и регулирования
расхода реагентов в цикле
цинковой флотации:

1 — цинковая флотация; 2 — датчик концентрации ионов кальция (Ca); 3 — датчик pH; 4 — датчик концентрации ксантогенатных ионов; 5 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $Ca = f(pH, [Kx])$; 6 — функциональный блок, вырабатывающий зависимость $[Kx] = f(pH)$; 7, 8 — регуляторы; 9 — дозатор извести; 10 — дозатор ксантогената; 11 — регулятор температуры; 12 — задание

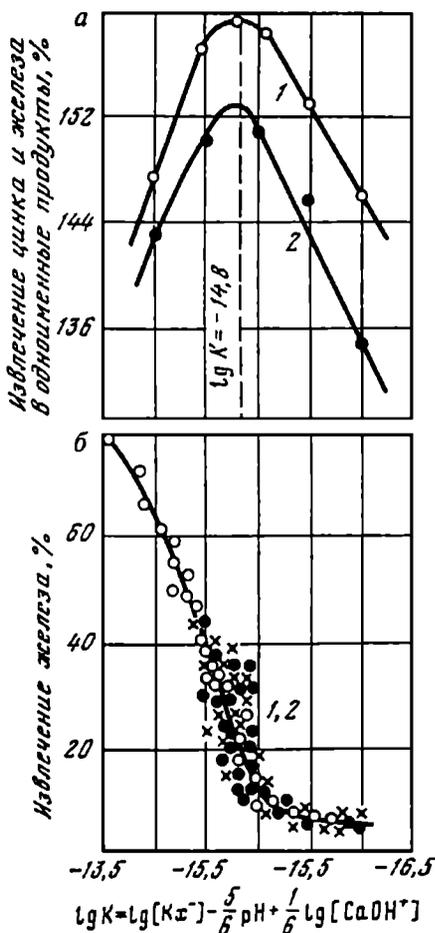


Рис. 9.35. Влияние значения $\lg K$ на суммарное извлечение цинка и железа в одноименные продукты (а) и извлечение железа в концентрат (б) в операциях основной цинковой флотации на Белоусовской (1) и Зырянской (2) фабриках

Системой (см. рис. 9.34) предусмотрено регулирование температуры пульпы, являющейся важным параметром в цинковом цикле флотации. Так, подогрев пульпы в этом цикле флотации на фабриках «Лениногорская», «Фурутобе» до 18—20 °С, на фабрике «Косака-Утинотай» — до 30 °С позволил вести процесс устойчиво независимо от времени года (Абрамов, 1983; Глазунов и Томова, 1976).

Цинково-пиритный концентрат перед разделением перемешивается в известковой среде при рН не ниже 11 (на фабрике «Фурутобе» — при рН 12,0—12,5) в условиях аэрации совместно с активированным углем (0,5—1 кг/т коллективного концентрата) для поглощения избытка собирателя и пенообразователя. Если коллективный концентрат содержит небольшое количество породы, то хвосты цинковой флотации являются готовым пиритным концентратом, в иных случаях кондиционный пиритный концентрат получают только в результате рефлотации их в пиритном цикле (Абрамов, 1983).

Интенсификация процесса разделения цинково-пиритных концентратов и повышение его селективности обеспечиваются при осуществлении электрохимической обработки исходного концентрата (Абрамов и др., 1987 а, d, e). Вредное влияние извести при флотации пирита устраняют сгущением пульпы с последующим ее разбавлением свежей водой и добавками кислоты перед флотацией (на фабрике «Экстол»), понижением рН пульпы до 5,0—5,5 серной кислотой (на фабриках «Мегген» и «Булиден») или продувкой сернистого газа (на фабриках Германии) (Глазунов и Томова, 1976; Райская, 1978). Иногда для активации флотации пирита используют соду (15—400 г/т) (Абрамов, 1983).

9.9. ПРЯМАЯ СЕЛЕКТИВНАЯ ФЛОТАЦИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОЛЛЕКТИВНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Прямая селективная флотация полиметаллических руд и коллективных концентратов используется гораздо реже коллективно-селективной как по технико-экономическим соображениям, так и вследствие технологических трудностей ее осуществления.

Прямую селективную флотацию применяют на фабрике «Лейк Джордж» (рис. 9.36) при переработке тонковкрапленных полиметаллических руд с высоким содержанием пирита (до 20 %). Сульфидные минералы в рудах представлены главным образом халькопиритом, галенитом, сфалеритом и пиритом. Вначале флотируют сульфиды меди, подавляя флотацию остальных сульфидов сернистой кислотой в оптимальных условиях депрессии галенита (при рН 6,2—6,5). Затем в слабощелочной среде, устраняющей депрессирующее действие сульфоксидных соединений на галенит (см. рис. 9.1), проводят флотацию сульфидов свинца. Слабощелочная среда создается цианидом, усиливающим депрессию сульфидов цинка и железа. Глубокая депрессия сульфидов цинка преодолевается медным купоросом только при подогреве сгущенной пульпы до 50 °С. Сульфиды железа извлекают из песковой части хвостов цинковой флотации. Технологическая схема и режим (см. рис. 9.36) позволяют из руды, содержащей 0,55 % меди, иметь относительно высокое извлечение меди (81,1 %) в концентрат с содержанием меди в нем около 20 % (Дуденков и др., 1969).

Использование аналогичной технологии на фабрике «Экстол», однако, не обеспечивает получения хороших результатов разделения свинцовых и медных минералов: при содержании свинца в руде 0,98 % содержание его в концентрате составляет 16,22 %, а извлечение — 42,2 %. При этом свинцовый концентрат содержит 5,07 % меди и 5,79 % цинка при извлечении их 38 и 1,3 % соответственно (Райская, 1978).

До разработки технологической схемы и режима, изображенных на рис. 9.24, на фабрике «Шаканаи» принципиально ту же технологию использовали для разделения коллективного концентрата. Вначале при рН 6,3 флотировали сульфиды меди (халькопирит и теннантит) при депрессии остальных сульфидов сернистым газом, цинковым купоросом и декстрином, затем при рН 8,5—9,0 — сульфиды свинца в присутствии цианида и цинкового купороса, при рН 11,0—11,5 — сульфиды цинка после активации их медным купоросом и при рН 2—3 — сульфиды железа (Абрамов, 1983).

Несколько иная технология используется в настоящее время при разделении коллективного концентрата на фабрике «Тсумеб», перерабатывающей руду, содержащую теннантит, халькозин, борнит, галенит и сфалерит. Основное количество

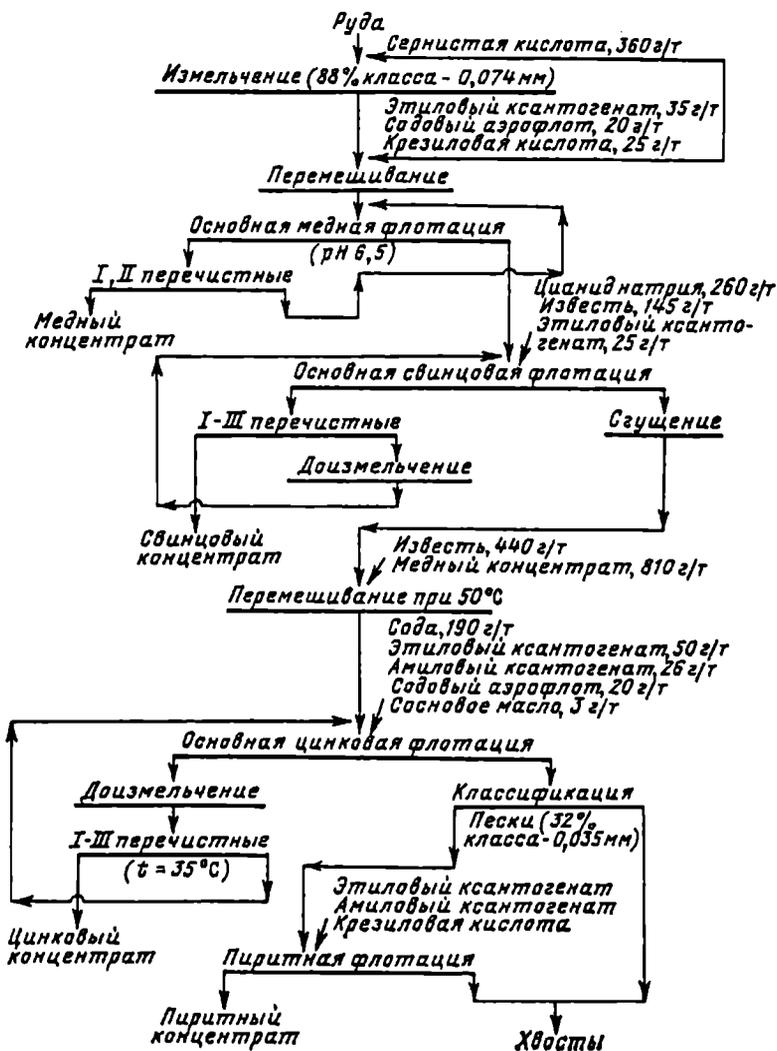


Рис. 9.36. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Лейк Джордж»

сульфидов свинца и цинка в цикле медной флотации, проводимой с изопропиловым ксантогенатом (48 г/т концентрата), депрессируют известью (12,7 кг/т концентрата), подавая ее в контактный чан, основную флотацию и перечистки концентрата. Полученный медный концентрат подвергают обессвинцеванию

путем флотации галенита и подавления медных минералов гипохлоритом кальция (680 г/т концентрата). Из хвостов медного цикла флотируют сульфиды цинка изопропиловым ксантогенатом (45 г/т концентрата) при депрессии галенита бихроматом (900 г/т) и реагентом 610 (36 г/т концентрата). Свинцовый концентрат получают камерным продуктом (Дуденков и др., 1969). Возможны и другие варианты прямой селективной флотации руд и коллективных концентратов (Абрамов, 1983), но все они обычно уступают вариантам коллективно-селективной флотации, полнее учитывающим особенности флотационных свойств разделяемых сульфидных минералов.

9.10. ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Особенности вещественного состава свинцовых полиметаллических руд, близость флотационных свойств разделяемых минералов и недостаточная селективность применяемых реагентов и режимов не всегда позволяют сразу получать конечные одноименные концентраты высокого качества. В таких случаях в зависимости от преимущественного характера загрязняющих минералов получаемые концентраты подвергают обезжелезиванию, обезжелезнению, обесцинкованию или обесцинкованию.

Так, например, цинковые минералы, содержащиеся в свинцово-медном концентрате, при цианидных методах разделения переходят в медный концентрат, а при применении сульфоксидных реагентов — в свинцовый. В последнем случае их можно извлечь из камерного продукта флотацией после дополнительной загрузки извести до pH 11—12, медного купороса, собирателя и пенообразователя [фабрики «Сулливан», «Березовская», «Лениногорская» (см. рис. 9.16)] или после аэрации камерного продукта с известью в течение 30 мин и последовательной загрузки реагентов: смеси сульфита с бихроматом (3 : 2), медного купороса, собирателя и вспенивателя (Абрамов, 1983). Обесцинкование свинцовых концентратов при температуре 60 °С в присутствии бихромата и медного купороса проводят на фабрике «Косака-Утинотай» (см. рис. 9.23).

Если в свинцово-медном концентрате содержание свинца недостаточно высокое из-за присутствия в нем большого количества минеральных примесей, то черновой свинцовый концентрат, получаемый в виде хвостов медной флотации, подвергается перефлотации (как, например, на фабриках «Брансуик» № 12 и «Стэджен Лейк Майнз») (Райская, 1978).

При использовании цианидной технологии разделения свинцово-медных концентратов обесцинкованию приходится подвергать в ряде случаев медные концентраты, получаемые камерным продуктом, в виде хвостов свинцовой флотации. Например, на фабрике «Шаканаи» (см. рис. 9.24) хвосты свинцовой флотации подогревают до 60 °С, аэрируют воздухом, а затем флотируют цинковые минералы с применением амилового ксантогената, метилизобутилкарбинола, медного купороса, активированного угля и квебрахо (Глазунов и Томова, 1976). На фабрике «Фурутобе» (см. рис. 9.22), наоборот, в хвосты свинцовой флотации сначала добавляют небольшое количество раствора сернистого газа, цинковый купорос и смесью аэропромотеров флотируют основную массу сульфидов меди при рН около 12. Полученные хвосты сгущают до 40 % твердого, обрабатывают горячим паром в чане-агитаторе (при температуре 37—60 °С) с добавками медного купороса и флотируют сульфиды цинка.

Цинковые концентраты в зависимости от применяемой технологической схемы и режима их получения могут быть загрязнены сульфидами свинца, меди, железа. Для повышения качества такие концентраты подвергают обесцинцеванию, обезмеживанию и обезжелезнению в условиях метода Л.Б. Деб-ривной (1964) в содовой среде с цинковым купоросом (4—8 кг/т концентрата), часть которого можно заменить более дешевым железным купоросом. Вместо соды и цинкового купороса для депрессии сульфидов цинка в ряде случаев можно использовать цинкаты, предложенные В.А. Коневым (1966). Операции обработки концентрата реагентами могут предшествовать десорбция избытка собирателя и пенообразователя сернистым натрием, активированным углем и доизмельчение зернистой части концентрата в замкнутом цикле с классификатором или гидроциклоном. Осуществление процесса обезмеживания и обезжелезнения цинкового концентрата, например, на Золотушинской фабрике позволило увеличить извлечение меди в медный кон-

центрат на 10 % и получать кондиционные цинковые концентраты (Абрамов, 1983).

На некоторых фабриках США и Канады применяется обесвинцевание цинковых концентратов, представляющее собой дофлотацию галенита из цинкового концентрата после перемешивания его с цианидом и цинковым купоросом в щелочной среде с предварительным удалением избытка собирателя и пенообразователя сгущением, фильтрованием или другими методами. Полученный свинцовый продукт после перечисток присоединяется к свинцовому концентрату (Абрамов, 1983).

На фабрике «Брансуик» № 12 для повышения качества черного цинкового концентрата осуществляют флотацию пирита с получением готового цинкового концентрата в виде камерного продукта. Для этого черновой цинковый концентрат пропаривают при температуре 80 °С с сернистым газом (рН 5,0—5,2) для депрессии сфалерита, а затем ведут флотацию пирита небольшими загрузками этилового ксантогената. При этом содержание цинка в цинковом концентрате повышается с 51 до 56 % (Райская, 1978).

Одним из основных направлений повышения качества концентратов и общего извлечения металлов следует считать выделение коллективных промпродуктов или полупродуктов для переработки их специальными металлургическими методами, в качестве которых могут быть использованы методы электротермической, циклонной плавки, плавки в жидкой ванне и другие пиро- и гидрометаллургические методы и процессы (Гудима и Шейн, 1975).

9.11. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПЛЕКСНЫХ РУД

Вследствие сложности состава руд и применения довольно сложных схем и режимов, необходимых при флотации полиметаллических руд, технологические показатели их обогащения на некоторых фабриках относительно невысоки. Извлечение металлов в одноименные концентраты составляет: для меди 67—92 %, для свинца 66—89 %, для цинка 73—94 % при содержании меди в медном концентрате 20—29 %, цинка в цинковом 50—58 %, свинца в свинцовом — 50—74 % (Справочник по

обогащению руд). Себестоимость обогащения 1 т руды составляет около 2,3—3,5 дол. для фабрик производительностью 135—2700 тыс. т в год.

Повышение комплексности использования свинцовых полиметаллических руд достигается попутным извлечением или доизвлечением при их переработке пирита, барита, олова, золота, серебра и некоторых других металлов и элементов как в виде отдельных продуктов, так и в составе основных концентратов.

Например, на фабрике «Тсумб» при флотации полиметаллических руд получают германиевый продукт, в котором германий представлен в основном германитом $(\text{CuS})_6\text{GeS}$. Для этого предварительно полученный в режиме Шеридана — Гриссвольда германийсодержащий свинцово-медный концентрат обрабатывают в течение 10 мин сернистой кислотой (1,8 кг/т) и крахмалом (0,58 кг/т) при pH 5,2, а затем, после загрузки извести (4 кг/т), из него флотируют германит. Концентрат основной флотации после перечистки обжигается. Сернистый газ улавливается и получающийся раствор сернистой кислоты используется в цикле германиевой флотации, хвосты которой поступают на обычное разделение на свинцовый и медный концентраты (Эйгелес, 1977).

При наличии молибденита в рудах получаемые свинцово-молибденовые концентраты можно разделять после их сгущения и доизмельчения с использованием для депрессии галенита или высоких концентраций сернистого натрия, или хромпика в слабокислой среде и фосфата натрия, или больших расходов сульфита натрия и железного купороса после предварительной десорбции собирателя сернистым натрием и отмывки (Митрофанов, 1967) или пропарки концентрата в течение 30 мин при температуре 85—90 °С с известью и активированным углем (3 кг/т и 0,5 кг/т соответственно).

Золото в полиметаллических рудах встречается довольно часто, причем значительная часть его находится обычно в тонкодисперсном состоянии в пирите, арсенопирите, халькопирите, галените и в меньшей степени — в сфалерите.

Технология извлечения золота из полиметаллических руд осложняется тем, что условия, оптимальные для извлечения минералов цветных металлов, не всегда бывают благоприятными для извлечения золота: необходимое для полного вскрытия золота более тонкое измельчение руды или продуктов обо-

гашения приводит к ошламованию сульфидных минералов, а использование во флотации извести, сернистого натрия и цианида снижает флотуемость золота.

При флотации полиметаллических руд режимы устанавливаются таким образом, чтобы максимальное количество тонкодисперсного золота флотировалось в медные или свинцовые концентраты, из которых оно легко извлекается при металлургическом переделе. Однако при этом наблюдаются значительные потери золота с хвостами, сливами сгустителей, сточными водами и пиритными концентратами вследствие недостаточного широкого распространения гравитационных методов извлечения свободного золота, ничтожно малого извлечения золота из пиритных концентратов и растворения его цианидами.

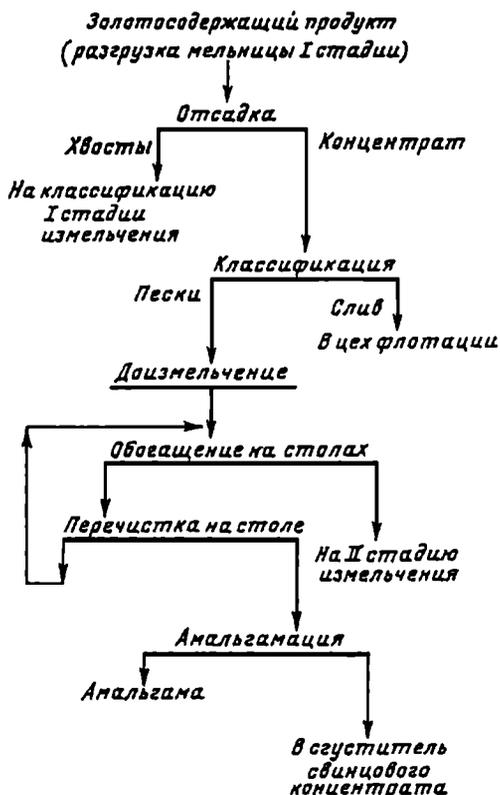


Рис. 9.37. Схема обогащения на золотоизвлекающей секции

Достаточно эффективными аппаратами для извлечения свободного золота в цикле измельчения являются отсадочные машины. Они входят в состав золотоизвлекательных секций на Лениногорской, Зыряновской и Белоусовской фабриках, эксплуатация которых позволила увеличить общее извлечение золота на фабриках в товарные концентраты на 3,9—5,7 % (Абрамов, 1983).

Процесс извлечения шлихового золота, например, на Зыряновской фабрике (рис. 9.37) состоит из циклов выделения черного гравитационного концентрата с применением отсадки на разгрузке мельниц рудного измельчения, классификации и рудно-галечного доизмельчения черного концентрата отсадочных машин до крупности 47—50 % класса $-0,074$ мм, обогащения черного гравитационного концентрата на концентрационных столах, амальгамации концентратов (золотой головки) и отпарки амальгамы.

Для более полного извлечения золота из золотосодержащих полиметаллических руд на фабриках в схему обогащения включают операции цианирования, причем цианированию могут подвергаться хвосты флотации или их песковая фракция (например, на фабрике «Сан-Джун Луканас»), золотосодержащие пиритные и цинковые концентраты (например, на фабриках «Голден Монитор», «Норанда», «Пачук»), промпродукты флотации (например, на фабрике «Айрон Кинг»).

Примером обогащения сложной по составу золотосодержащей полиметаллической руды является практика работы Майкаинской фабрики. Принятая на ней схема обогащения включает отсадку; медно-свинцовую флотацию с использованием соды, жидкого стекла, сернистого натрия, цианида, цинкового купороса, ксантогената и соснового масла; цинково-пиритную флотацию с использованием соды, медного купороса, ксантогената и аэрофлота; баритовую флотацию из обесшламленных хвостов цинково-пиритной флотации с использованием жидкого стекла и реагента ОП; разделение медно-свинцового концентрата с подавлением сульфидов цианидом; разделение цинково-пиритного концентрата путем подавления сульфидов железа известью и активации сфалерита медным купоросом. В результате получают золотой, свинцовый, медный, цинковый, пиритный и баритовый концентраты. Из них наиболее богатыми по золоту являются свинцовый и медный концентраты, в частности за счет перехода в них свободного золота, не извлеченного отсадкой (Абрамов, 1993).

Используемый при разделении медно-свинцового концентрата цианид растворяет золото, причем потери золота могут составлять до 3—5 % от руды. Снижение потерь растворенного золота достигается загрузками в пульпу медного концентрата перед его сгущением цинковой пыли (до 0,7 кг/т, например, на фабрике «Тулсеква») или активированного угля, использованием ионообменных смол, снижением расхода цианида за счет применения систем автоматизации, заменой цианидных методов разделения концентратов бесцианидными. Если применение бесцианидных методов разделения невозможно, то рекомендуется применять комплексный цианид цинка или реагент N675, которые при концентрациях, применяемых во флотации, практически не растворяют свободное золото.

Для снижения потерь растворенных цианидом золота, серебра и меди в сливах и сточных водах чаще всего используют сорбцию их или активированным углем, или ионообменными сорбентами. В первом случае приготовленная угольная суспензия подается питателем из расчета 1,3—1,5 кг/м³ слива сгустителя в контактный чан-мешалку. После 7—10-минутного контактирования с угольной суспензией слив поступает в отдельный сгуститель, где происходит осаждение угля в течение 3—4 ч. Продукт после сгущения отфильтровывается на вакуум-фильтрах и отправляется на медеплавильный завод. Такая технология обеспечивает высокое извлечение золота из раствора (до 87 %) и насыщение угля золотом (0,15 %).

При использовании технологии ионообменной очистки цианосодержащих стоков (рис. 9.38) на Зырянской фабрике лучшие результаты получены на смоле АВ-17-4, имеющей высокую емкость по отношению к соединениям меди. В процессе сорбции ионит не расходуется и имеет незначительный механический износ. Для регенерации ионита используют схему избирательного вымывания поглощенных ионитом металлов, включая непрерывную электролитическую очистку и обратное использование регенерирующего раствора.

Из отвальных хвостов золото извлекают перефлотацией их после предварительной классификации и доизмельчения. Дофлотация отвальных хвостов на Березовской фабрике позволила также извлечь дополнительно 20—25 % цинка от операции (Абрамов, 1983).

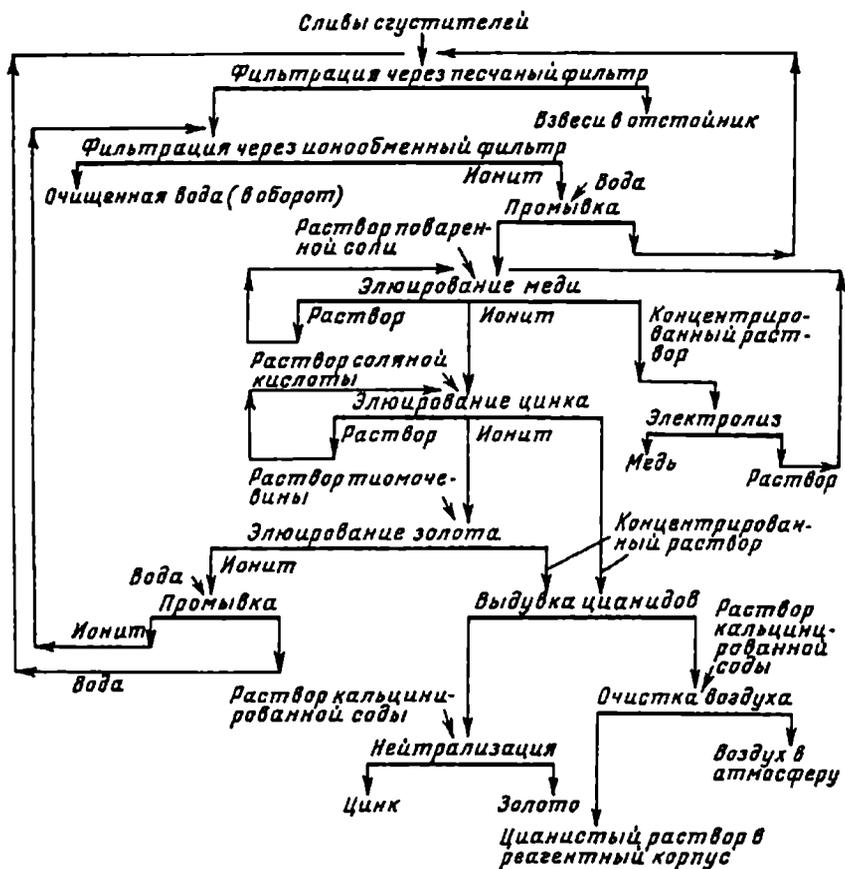


Рис. 9.38. Технологическая схема ионообменной очистки сливов сгустителей

Вопрос комплексного использования сырья решается применительно к обрабатываемой руде в каждом конкретном случае по-особому. Например, на фабриках «Кид Крик» и «Экстол» дополнительно к сульфидным концентратам получают также оловянный концентрат по гравитационной схеме с использованием шлюзов «Бартлез-Мозли» и концентрационных столов «Жолмана» (Бочаров, 1977). Доводку чернового оловянного концентрата — удаление остатка сульфидов — проводят флотацией. Основной несульфидной примесью в оловянном концентрате на фабрике «Экстол» является сидерит, который удаляется выщелачиванием горячим (70 °С) раствором серной кислоты. Оловянный

ный концентрат, содержащий 60—68 % олова при извлечении его около 40 %, получают из хвостов флотации также на фабрике «Сулливан» (Абрамов, 1983).

Предложена оригинальная технологическая схема (рис. 9.39) разделения коллективных полиметаллических концентратов, получаемых при обогащении оловянных руд методами флотации и флотогравитации. По данной схеме в первую очередь получают цинковый концентрат при депрессии сульфидов свинца и меди за счет окисления их в сильнощелочной известковой среде. Депрессия минералов свинца и меди усиливается при подогреве пульпы до 40 °С. Из хвостов перефлотации коллективных концентратов получают на концентрационных столах черновой оловянный концентрат (Абрамов, 1983).

На фабрике «Сан-Висенте» из хвостов цинковой флотации гравитационными методами извлекают окисленные цинковые минералы. Первичную концентрацию осуществляют на спиральном сепараторе, черновой цинковый концентрат доводят на концентрационных столах (Райская, 1978).

Широкое развитие получило извлечение из полиметаллических руд барита из хвостов сульфидной флотации. Крупность его вкрапленности обычно близка к крупности вкрапленности сульфидов и дополнительного измельчения не требуется.

Реагенты, используемые при сульфидной флотации, не оказывают вредного влияния на флотацию барита и щелочность пульпы сульфидной флотации обычно находится в зоне оптимальных условий для флотации барита (рН 8,0—10,5).

Барит относится к числу сравнительно хорошо флотируемых минералов. Собирателями для него являются олеиновая кислота, талловое масло в смеси с керосином, сульфатное масло, алкилсульфаты, нафтеновые кислоты при расходе их 0,5—1,5 кг/т (Абрамов, 1993). При содержании в руде большого количества шламов в качестве собирателя обычно используют эмульсию из алкилсульфата и неполярного масла. При этом образуется менее обводненная и легко разрушаемая пена и уменьшаются потери барита при перечистках. Кроме того, алкилсульфаты являются селективными собирателями, активно флотирующими барит, слабее — флюорит, кальцит и доломит, для депрессии которых загружают жидкое стекло. Необходимым условием эффективного применения любого из собирателей является подогрев пульпы в холодное время года до 20—30 °С.

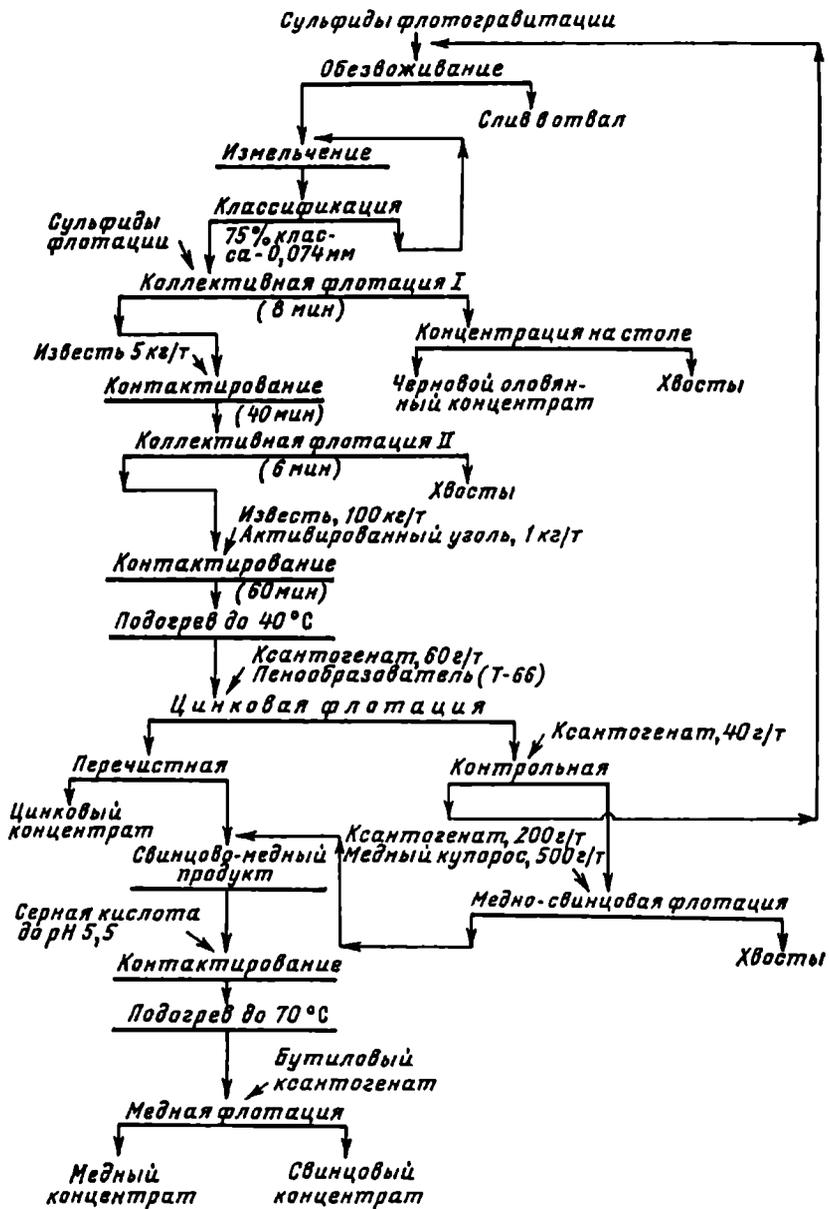


Рис. 9.39. Схема селекции коллективного сульфидного продукта оловянно-полиметаллической руды

При меньших значениях температуры пульпы даже существенное увеличение расхода собирателей не компенсирует уменьшения извлечения барита.

Главной причиной, отрицательно влияющей на извлечение барита, является наличие шламов. Обладая весьма развитой поверхностью, они сорбируют значительную часть собирателя и флотируются, в первую очередь предотвращая флотацию крупных частиц барита по механизму депрессии гидрофобными шламами. Поэтому питание баритовой флотации часто подвергают обесшламливанию в гидроциклонах. Осуществление его, например, на Салаирской фабрике позволило увеличить извлечение барита (на 3,1 %) с одновременным повышением его содержания (на 4—6 %) в концентрате, снизить расход (на 20 %) окисленного рисайкла и жидкого стекла, полностью исключить из процесса соду.

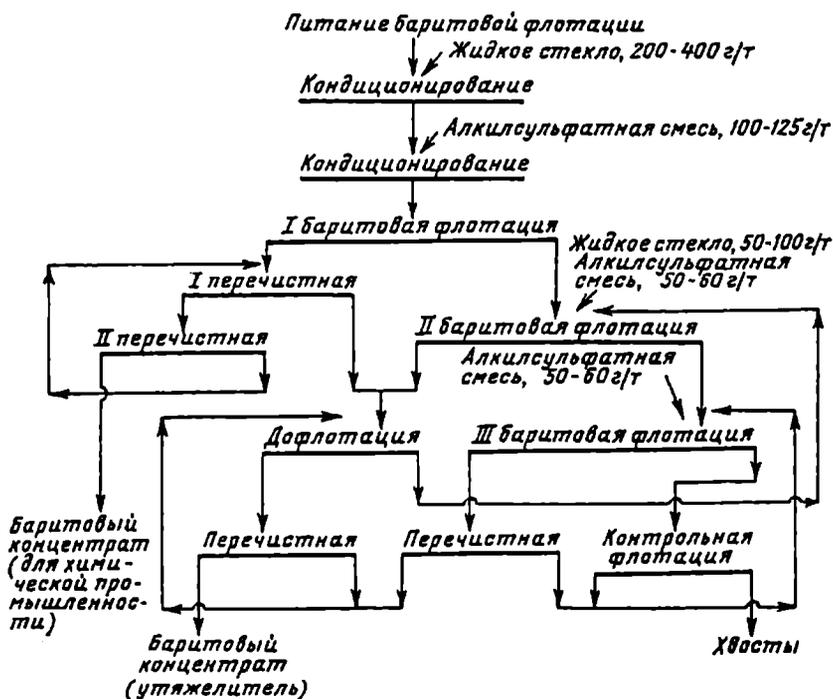


Рис. 9.40. Технологическая схема и режим баритовой флотации на Кентауской обогатительной фабрике

На Белоусовской фабрике (см. рис. 9.17) при флотации барита из хвостов сульфидной флотации помимо собирателя (150 г/т) применяют также жидкое стекло (500—600 г/т) и цианид (20 г/т). При этом жидкое стекло помимо депрессии минералов породы выполняет роль регулятора свойств пены, а цианид обеспечивает (за счет депрессии оставшихся сульфидов железа) снижение содержания лимитирующей примеси — железа (с 1,8 до 0,6 %) — в концентрате и повышение его качества по бариту на 2—3 %. Это позволяет получать баритовый концентрат, отвечающий требованиям химической промышленности.

Повышение качества баритовых концентратов на фабриках может быть достигнуто более полным удалением пирита перед баритовой флотацией путем его дофлотации из обесшламленных хвостов цинковой флотации, а также перечисткой баритового концентрата в кислой среде с целью депрессии силикатных минералов породы. Интерес представляют технологическая схема и режим баритовой флотации на Кентауской фабрике (рис. 9.40), предусматривающий получение концентрата для химической промышленности.

Флотационные баритовые концентраты, применяющиеся в качестве утяжелителей, нуждаются в специальной обработке, которая заключается в обесшламливании концентратов и последующей обработке их с целью гидрофилизации поверхностно-активными веществами или обжигом.

9.12. СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ И СМЕШАННЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

При флотационном обогащении окисленных и смешанных полиметаллических руд проводят обычно последовательное флотационное извлечение содержащихся в руде сульфидов в одноименные или коллективный сульфидные концентраты, окисленных свинцовых и медных минералов в окисленный свинцовый или свинцово-медный концентрат и окисленных цинковых минералов в окисленный цинковый концентрат. При значительном содержании в рудах охристо-глинистых шламов и растворимых солей они удаляются при промывке крупнодробленого рудного материала.

Сульфиды свинца, меди и цинка флотируются довольно легко. В ряде случаев обнаруживается возможность почти полного извлечения сульфидов меди, свинца и цинка из смешанных руд одним пенообразователем (сосновым маслом, ИМ-68 или циклогексанолом). Однако для более полного извлечения пирита в «сульфидную головку» (чтобы исключить последующее загрязнение пиритом окисленного свинцового концентрата) приходится, как правило, применять несколько повышенные загрузки ксантогената.

При содержании в рудах легкофлотируемых силикатов породы их можно депрессировать подачей незначительного количества КМЦ в основную флотацию и проведением перефлотации коллективного сульфидного концентрата в слабокислой среде (рН 4,5—6,5) при небольших добавках жидкого стекла или КМЦ. Получающиеся при этом высококачественные коллективные сульфидные концентраты, содержащие не более 15 % породы, являются хорошим сырьем для металлургического передела или могут поступать на разделение для получения одноименных сульфидных концентратов.

Возможность и эффективность селективной флотации содержащихся в смешанных рудах сульфидов как при флотации их из руды, так и при разделении коллективных концентратов уменьшаются с увеличением в руде содержания вторичных сульфидов меди, степени активации и взаимопрорастания сульфидных минералов. Окисление поверхности сульфидов железа при большом содержании их в руде, приводящее к образованию высокой концентрации растворимых солей в пульпе (например, при флотации смешанных руд месторождения «Фарбани Поток»), также затрудняет селективную флотацию сульфидных минералов и ухудшает извлечение металлов в одноименные концентраты.

Приемлемые показатели селективной флотации сульфидов получены только на рудах с незначительным содержанием вторичных сульфидов и окисленных минералов меди (например, в рудах месторождения «Осогово»), когда не наблюдается поглощения большого количества цианида, предназначенного для депрессии сульфидов цинка и железа. В иных случаях необходима предварительная обработка коллективного сульфидного концентрата большим количеством цианида и сернистого натрия в целях дезактивации сульфидов.

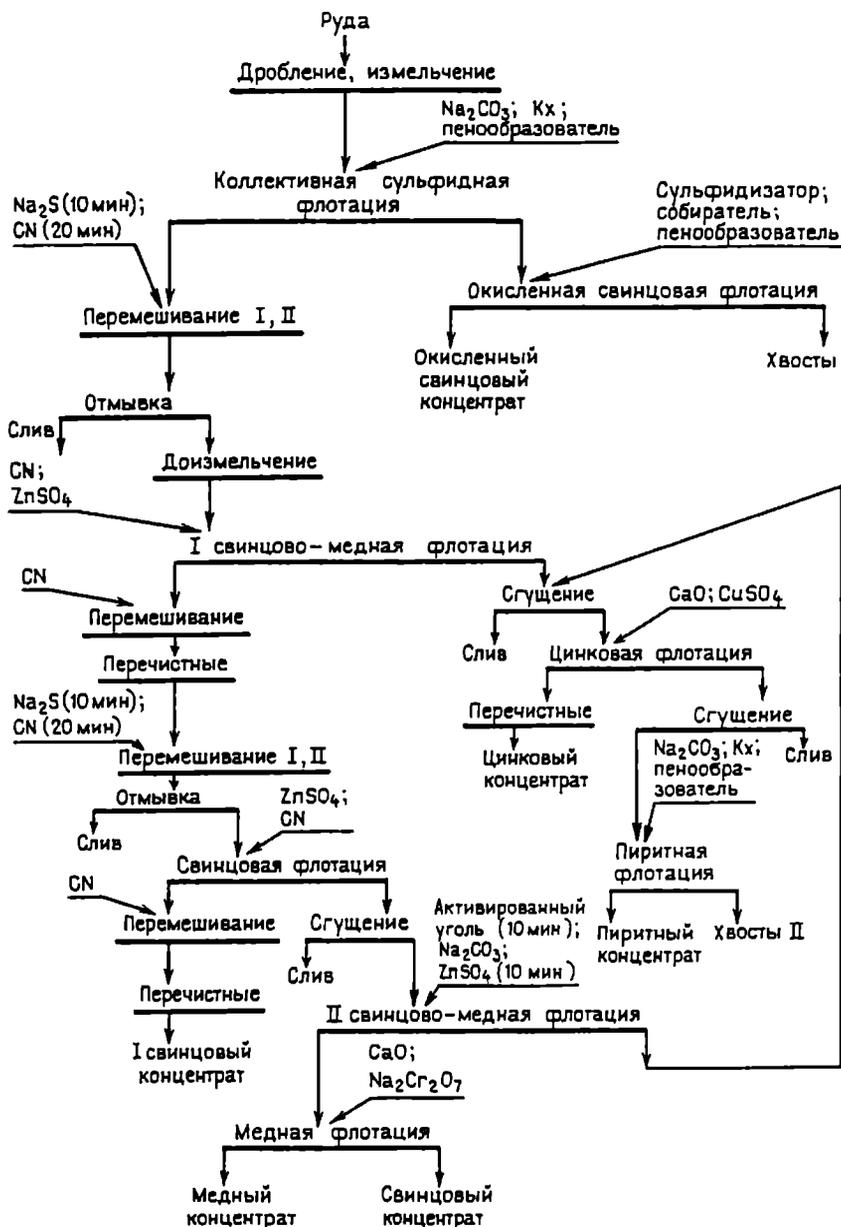


Рис. 9.41. Принципиальная схема обогащения активированных смешанных полиметаллических руд

Предложенная для таких случаев технология (рис. 9.41) предусматривает двукратное частичное растворение в цианиде легкорастворимой окисленной меди и вторичных сульфидов меди, перешедших в коллективный концентрат, и последующее удаление растворенной меди в сливы (отмывкой), чтобы избежать повторной активации сульфидов цинка и железа. Это позволяет дезактивировать сульфиды, повысить эффективность их разделения и снизить расход цианида для депрессии сфалерита и пирита.

Цианид и медь, переходящие в сливы, можно извлечь двумя известными способами. По первому из них раствор подкисляется серной кислотой до pH 3. Выпадающий цианид меди быстро оседает, а выделяющаяся при барботации воздухом HCN улавливается 5 %-ным щелочным раствором. По второму способу в раствор подается цинковый купорос (с некоторым избытком по отношению к содержанию меди), вызывающий образование легко фильтрующегося осадка, содержащего медь, цинк и цианид. Каждым из способов можно извлечь из раствора около 90 % меди и 65 % цианида (Абрамов, 1983).

При разработке технологии обогащения смешанных руд Зырянковского месторождения показано, что после обработки «сульфидной головки» смесью сернистого натрия с цианидом, четырехкратной отмывки и доизмельчения до 94—95 % класса -0,04 мм (рис. 9.42) можно получить свинцово-медный концентрат, содержащий 27—28 % свинца и 16—17 % меди, цинковый сульфидный концентрат с содержанием 50—51 % цинка и пиритный концентрат, содержащий около 40 % серы. Извлечение металлов из «сульфидной головки» в названные концентраты составляет: свинца и меди — соответственно 81—82 и 68—69 %, цинка — около 80 %, пирита — 87—89 %. Значительная часть сульфидов свинца и меди в свинцово-медном концентрате находится в тесном взаимопрорастании. Для их раскрытия потребовалось бы измельчить свинцово-медный концентрат до 0,008—0,01 мм. Поэтому свинцово-медный концентрат следует рассматривать как исходный продукт для металлургического передела.

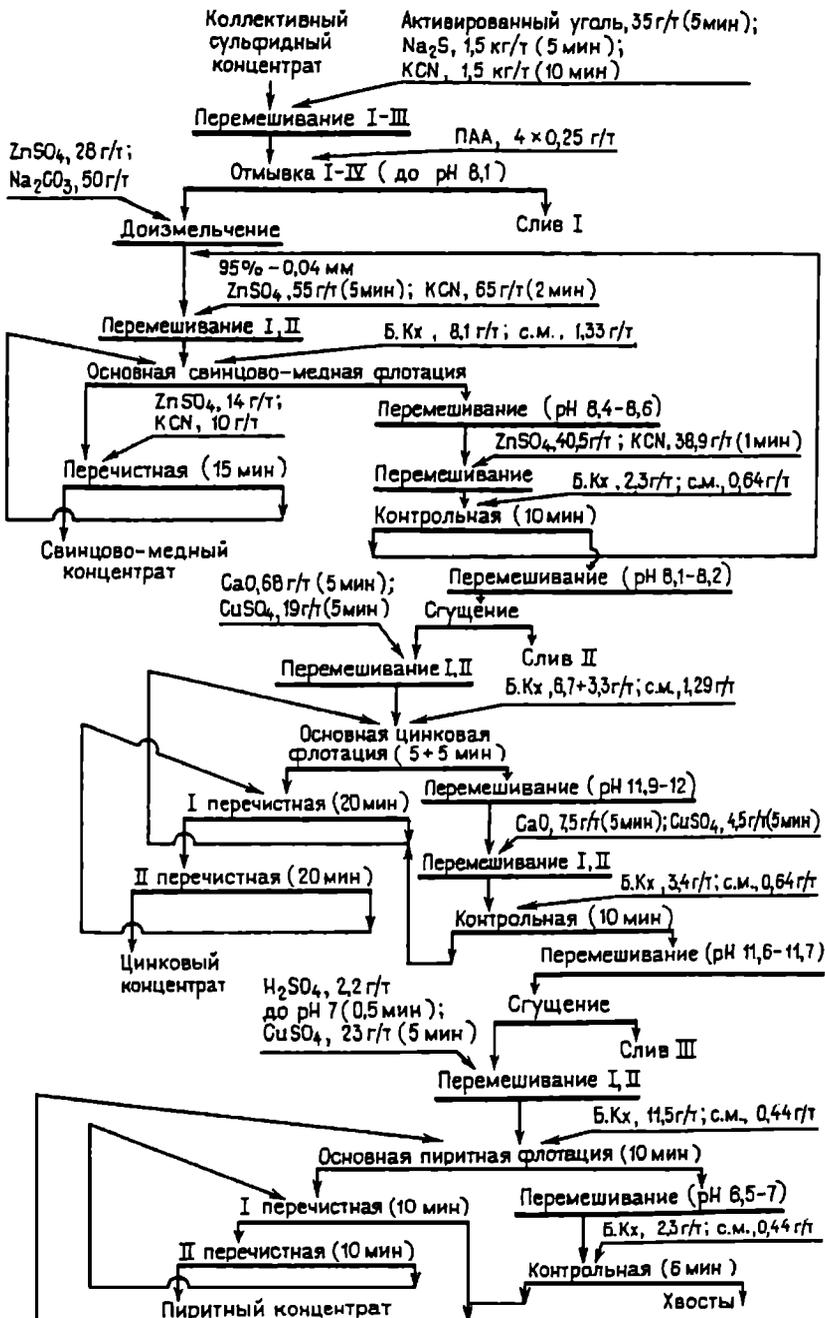
Не удалось разделить свинцово-медный концентрат и на фабрике «Тсумеб» при обогащении лежалых руд из старых отвалов. Концентрат получали в виде камерного продукта в цикле цинковой флотации при депрессии сульфидов свинца и меди бихроматом и реагентом-610 (защитным органическим коллоидом).

Возникают трудности и при разделении коллективных медно-цинковых концентратов. Так, на одной из японских фабрик окончательные медные и цинковые концентраты получают только после фильтрования, доизмельчения и окисления медно-цинкового концентрата, флотации сульфидов цинка, обработки пенного продукта цианидом и перефлотации.

В тех редких случаях, когда удается получить приемлемые показатели разделения сульфидов, это сопровождается высокими затратами, большими потерями благородных металлов (более 25 %) и загрязнением сточных вод ядовитыми реагентами. Поэтому, возможно, наиболее рациональным способом переработки получаемых при обогащении смешанных полиметаллических руд коллективных концентратов является их металлургический передел.

Максимальное извлечение окисленных свинцовых минералов в одноименный концентрат достигается лишь при поддержании оптимальной концентрации сульфидных ионов в пульпе (см. рис. 7.9). При переменном составе перерабатываемых окисленных и смешанных руд это может быть осуществлено только при автоматическом контроле и регулировании расхода сульфидизатора (см. рис. 7.28) с использованием в качестве датчика $[S^{2-}]$ в пульпе сульфид-серебряного или платинового электродов.

Получению максимального извлечения окисленных минералов свинца способствуют также поддержание оптимальной плотности (33—35 % твердого) и максимальной аэрации пульпы в камерах основной флотации, использование в качестве пенообразователей реагентов типа соснового масла. Успешное подавление легкофлотируемых силикатов при этом обеспечивается подачей КМЦ (200—400 г/т) в основную окисленную свинцовую флотацию при поддержании рН пульпы в довольно узких пределах — 9,2—9,6. Эти же значения рН являются оптимальными, если окисленные свинцовые минералы представлены труднофлотируемыми минералами типа миметезита. Причем в последнем случае целесообразно использовать не бутиловый, а высшие ксантогенаты, обеспечивающие (при тех же расходах) повышение извлечения свинца на 5—7 % (Абрамов, 1966 d; Абрамов и Пудов, 1964).



Для извлечения окисленных цинковых минералов из хвостов окисленной свинцовой флотации могут быть использованы как метод Андреевой (флотация ксантогенатом после предварительной «горячей» сульфидизации и активации медным купоросом), так и экономически более выгодный метод Рея (флотация первичными алифатическими аминами в присутствии сульфидизатора при обычной температуре). Обязательным в первом случае является предварительное удаление шламов. При обесшламливании в сгустителях ($-0,005$ мм) для повышения эффективности их работы необходимо подавать в хвосты окисленной свинцовой флотации до 500 г/т жидкого стекла.

Если для извлечения окисленных минералов цинка применяется метод Андреевой, важно обеспечить максимальную плотность материала, поступающего на «горячую» сульфидизацию, а в качестве пенообразователя использовать реагенты типа соснового масла. Дорогостоящий изоамиловый ксантогенат можно заменить сравнительно дешевыми «сухими» высшими ксантогенатами C_6 — C_8 или C_7 — C_9 . При флотации окисленных цинковых минералов катионными собирателями из руд с большим содержанием легкофлотируемых силикатов породы следует использовать разработанную для этих целей технологию, основанную на перефлотации черногого окисленного цинкового концентрата в слабокислой среде при депрессии цинковых минералов крахмалом. Порода в этом случае переходит в пенный продукт (см. рис. 8.37).

Суммарное извлечение металлов в концентраты по схеме последовательной флотации минералов, как правило, близко к максимально возможному, определенному по разработанной методике (см. рис. 8.3). Однако при применении только флотационных методов наблюдаются значительные потери металлов (особенно меди) в разноименных концентратах. Чтобы обеспечить максимальное извлечение каждого металла в одноименные концентраты или продукты, в схему необходимо вводить гидрометаллургические операции (Абрамов, 1977 б; Abramov, 1994).

9.13. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД

Схема с последовательной флотацией сульфидов и оксидов металлов. По данной схеме (рис. 9.43) получаемый из хвостов коллективной сульфидной флотации окисленный свинцовый концентрат, обычно загрязненный оксидами меди и цинка, подвергается серно-кислотному выщелачиванию. В результате четырехстадиального противоточного выщелачивания при обычной температуре в 7 %-ном растворе серной кислоты при $T : Ж = 1 : 3$ и общем времени выщелачивания 3 ч достигается эффективный переход меди и цинка в раствор. Расход серной кислоты не превышает 130 % теоретически необходимого. Медь из раствора выщелачивания может быть выделена электролизом в две стадии. На I стадии при плотности тока 100 А/м^2 получается катодная медь, на II стадии при плотности тока 300 А/м^2 — губчатая медь. Отработанный цинксодержащий электролит утилизируется при выщелачивании окисленного цинкового концентрата. Раствор нейтрального выщелачивания окисленного цинкового концентрата после цементации меди пригоден для электролиза цинка из него (Абрамов, 1977 б).

Переработка окисленных и смешанных полиметаллических руд по такой схеме позволяет повысить качество свинцового концентрата, извлечение цинка и получить значительную часть меди в виде металла; при этом извлечение меди на 15—20 % выше, чем при применении только флотационных методов.

Рассматриваемой технологической схеме, включающей последовательную флотацию полезных минералов, присущи следующие недостатки (Абрамов, 1975):

- большой расход флотационных реагентов, высокая стоимость которых заставляет в ряде случаев отказываться от извлечения из руд, например, минералов окисленного цинка;
- необходимость тщательного контроля реагентного режима, что при отсутствии на фабрике необходимых систем автоматизации не всегда оказывается возможным вследствие резких изменений вещественного состава окисленных и смешанных медно-свинцово-цинковых руд;

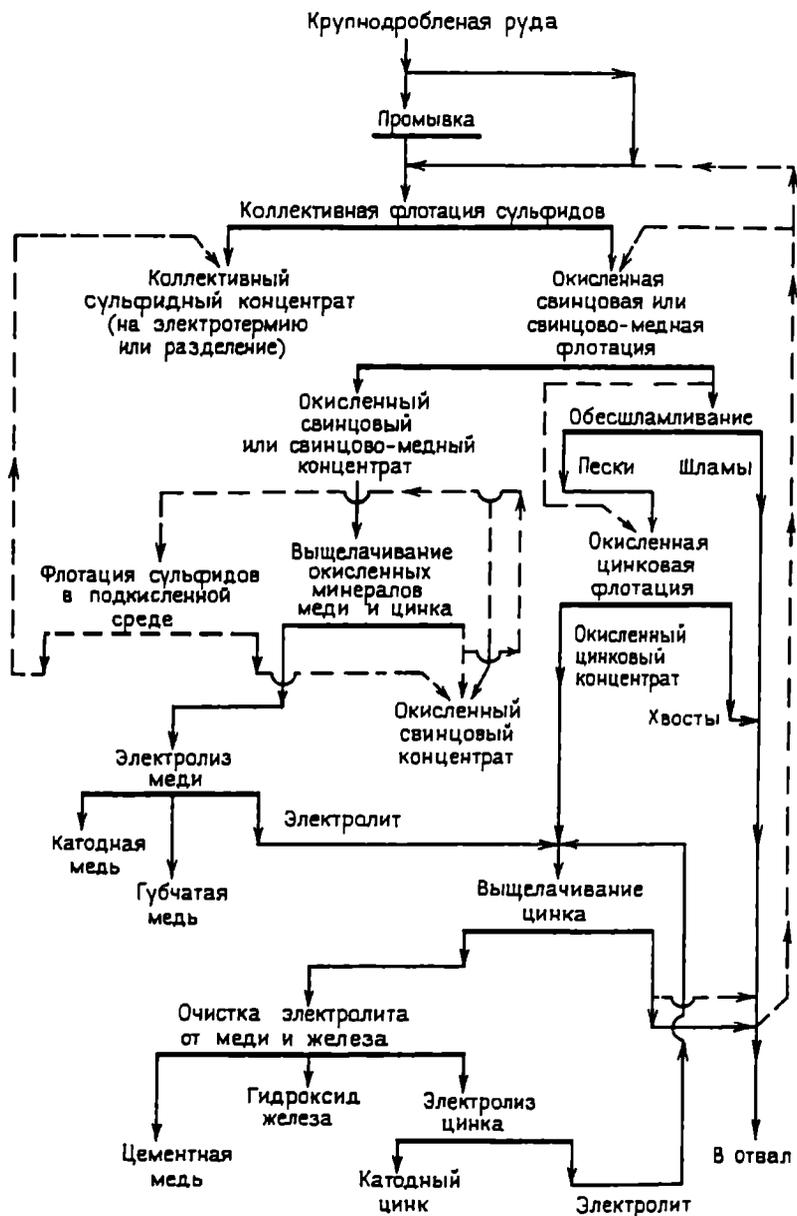


Рис. 9.43. Комбинированная схема с последовательной флотацией сульфидов и оксидов металлов

- большие потери полезных минералов со шламами и недостаточно высокие технологические показатели обогащения.

Схемы и режимы с получением коллективных сульфидного и окисленного концентратов. Учитывая, что окисленные минералы свинца, меди и цинка легко флотируются жирно-кислотными собирателями, наиболее рациональной представляется комбинированная схема (рис. 9.44), предусматривающая получение при переработке окисленных и смешанных полиметаллических руд сложного состава двух коллективных концентратов: сульфидного и окисленного (Абрамов и Гросман, 1974 а).

Коллективная флотация сульфидов довольно легко осуществляется с помощью сульфгидрильных собирателей в слабощелочной среде. Высокое извлечение окисленных минералов свинца, меди и цинка из необесшламленных хвостов сульфидной флотации в коллективный окисленный концентрат обеспечивается применением таких собирателей, как олеиновая кислота или ректификат таллового мыла. Депрессию кварца и каркасных алюмосиликатов в процессе основной флотации с применением жирно-кислотных собирателей можно значительно усилить частичной заменой жидкого стекла сернистым натрием (Абрамов, 1975), депрессию карбонатной породы — применением полимеров акриловой кислоты (по данным А. Ван Лиерде).

Коллективный сульфидный концентрат направляют на разделение или металлургический передел; коллективный окисленный концентрат подвергается непосредственному выщелачиванию серной кислотой. При этом около 99 % как меди, так и цинка переходит в раствор, откуда их выделяют электролизом. Остаток выщелачивания, представленный свинцовыми минералами, направляется на свинцовую плавку (Гудима и Шейн, 1975). При незначительном содержании меди в растворе выщелачивания она может быть удалена из него в виде цементной меди цинковой пылью перед электролизом цинка. При такой технологии исключается необходимость обесшламливания, реагентный режим и управление процессом предельно просты, а извлечение металлов в конечную продукцию металлургических заводов максимально.

Несмотря на бесспорные достоинства такой технологии, она до настоящего времени не нашла промышленного применения. Объясняется это тем, что почти во всех окисленных и

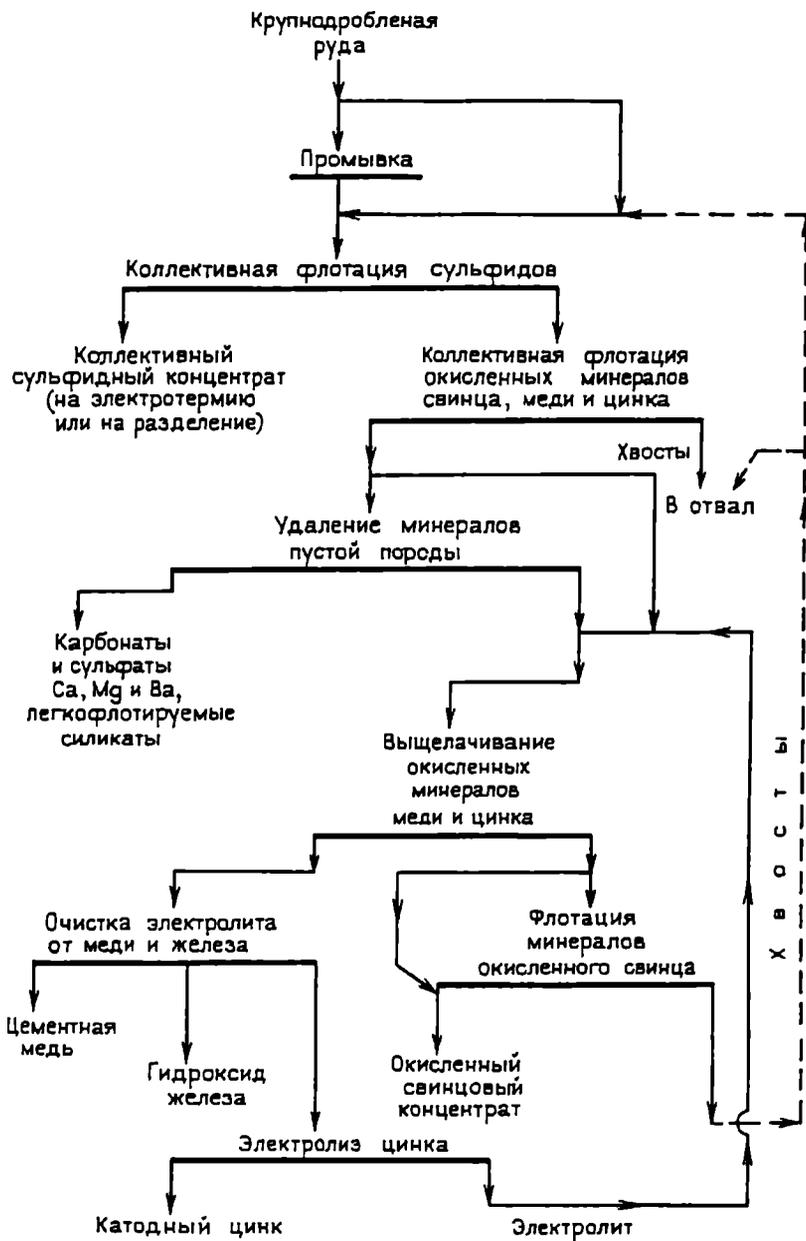


Рис. 9.44. Комбинированная схема с получением коллективного сульфидного и коллективного окисленного концентратов

смешанных рудах цветных металлов значительны количества карбонатов, сульфатов и легкофлотируемых силикатов породы, которые так же, как и полезные минералы, охотно флотируются жирно-кислотными (оксигидрильными) собирателями и загрязняют коллективный окисленный концентрат. Качество концентрата при этом падает, расход серной кислоты при выщелачивании резко возрастает, усложняется промывка остатка выщелачивания, а имеющиеся легкофлотируемые силикаты породы и образующиеся в процессе выщелачивания сульфаты щелочно-земельных металлов (главным образом гипс) понижают содержание свинца в остатке выщелачивания до 10—26 % и он становится непригодным для свинцовой плавки. Реагенты, применяемые для депрессии карбонатов, сульфатов и легкофлотируемых силикатов породы в процессе жирно-кислотной флотации, при больших расходах вызывают обычно депрессию и полезных минералов.

Рассматриваемую технологию можно применять, если использовать режим (см. рис. 7.30), обеспечивающий получение высококачественных монометаллических или коллективных окисленных концентратов даже при значительном содержании в рудах карбонатов и сульфатов пустой породы. По данному способу к черновому окисленному концентрату, полученному жирно-кислотной флотацией и загрязненному карбонатами, сульфатами и легкофлотируемыми силикатами породы, добавляются сернистый натрий и сода, после чего без удаления жидкой фазы пульпы и отмывки реагентов и при поддержании концентрации сульфидных ионов не менее 0,5—1 мг/л проводится флотация минералов породы при депрессии окисленных минералов свинца, меди и цинка. Удаление 92—96 % породы из черного концентрата достигается при весьма незначительных потерях металлов (Абрамов и Гросман, 1974 а).

Выщелачивание окисленных меди и цинка из коллективного окисленного концентрата (после удаления карбонатов, сульфатов и легкофлотируемых силикатов породы) (см. рис. 7.30) серной кислотой протекает весьма эффективно при обычной температуре без предварительного обжига исходного материала. Эффективное выщелачивание окисленных минералов меди и цинка из концентрата может быть осуществлено и с помощью аммиачных смесей (Гудима и Шейн, 1975). Остаток выщелачивания пригоден для свинцовой плавки.

Могут быть случаи, однако, когда из-за небрежного ведения процесса коллективной окисленной флотации или при резко переменном составе руд в коллективный окисленный концентрат переходят не только карбонаты, сульфаты и легкофлотируемые силикаты породы, но и некоторое количество других породных минералов, не удаляемых при перефлотации черного окисленного концентрата сернистым натрием и содой. В таких случаях (особенно при незначительном содержании окисленных свинцовых минералов в руде) содержание свинца в остатке выщелачивания понижается.

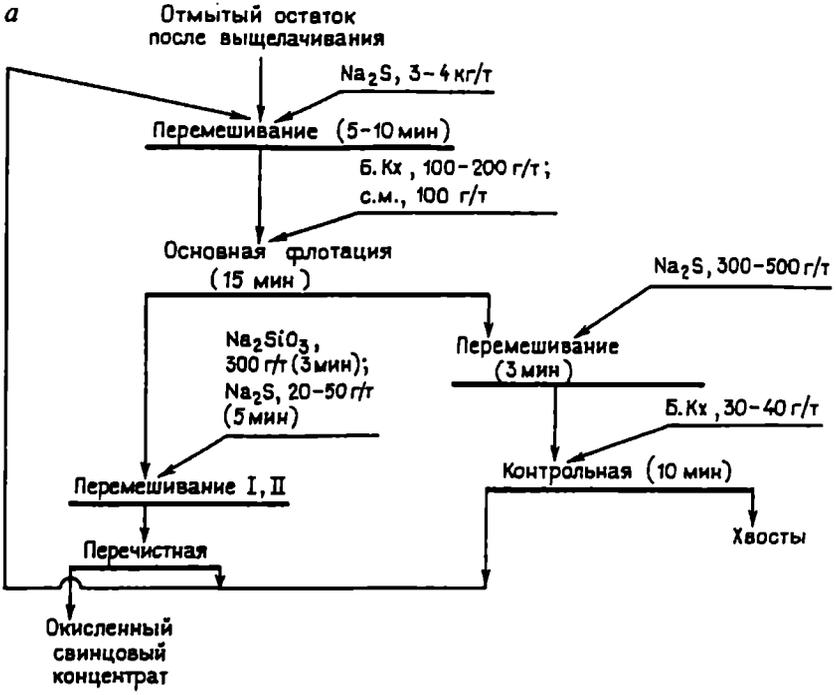
При желании окисленные свинцовые минералы из остатка выщелачивания могут быть извлечены (Абрамов и Гросман, 1966) в высококачественный свинцовый концентрат перефлотацией данного продукта в условиях одного из следующих режимов: предварительной сульфидизации и флотации ксантогенатом (рис. 9.45, а); предварительного перемешивания с содой и жидким стеклом и флотации олеиновой кислотой (рис. 9.45, б), флотации алкилсульфатом натрия при рН 1,5—1,7 (рис. 9.45, в). Обязательным условием при этом является предварительная отмывка остатка выщелачивания до рН, близкого к нейтральному. По любому из трех разработанных режимов можно извлечь 91—95 % свинца в одноименный концентрат, содержащий 47—60 % металла.

По сравнению со схемой, включающей последовательную флотацию полезных минералов (см. рис. 9.43), извлечение свинца по рассматриваемой технологии (см. рис. 9.44) выше на 3,7 %, меди — на 7,8 %, цинка — на 14,2 %. Достоинством ее является также отсутствие операций обесшламливания хвостов сульфидной флотации и их доизмельчение с 75 до 90 % класса $-0,074$ мм.

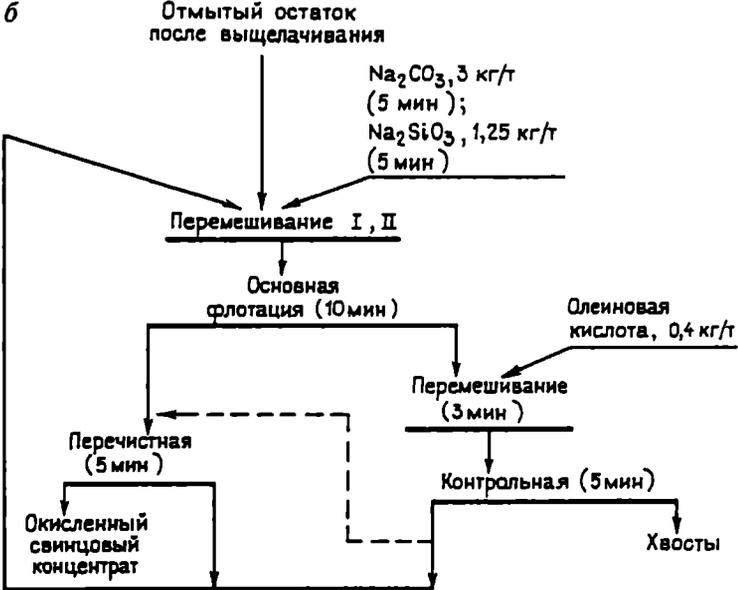
Схемы и режимы с получением одного коллективного сульфидно-окисленного концентрата. Желательность и перспективность применения такой схемы обусловлены следующими обстоятельствами (Абрамов, 1977 б, 1994):

- раздельная флотация сульфидов и оксидов в соответствующие коллективные концентраты становится затруднительной при незначительном содержании или сульфидов, или оксидов металлов в исходной руде;
- в коллективном сульфидном концентрате по 10—12 % меди и цинка представлено обычно окисленными минералами, извлечение которых в металл дешевле осуществить выщелачиванием;

а



б



- при коллективной сульфидно-окисленной флотации значительно (почти в 2 раза) сокращается флотационное и вспомогательное оборудование, а также расход и количество применяемых флотационных реагентов.

В качестве собирателя при коллективной сульфидно-окисленной флотации может использоваться олеиновая кислота или ректификат таллового масла, необходимый расход которого примерно в 2—2,5 раза меньше, чем олеиновой кислоты. При флотации руд с большим содержанием тонких классов материала целесообразно часть сульфидов предварительно извлечь флотацией с одним пенообразователем (сосновым маслом, ИМ-68, циклогексанолом).

Принципиальная схема переработки смешанных полиметаллических руд с предварительным получением коллективного сульфидно-окисленного концентрата изображена на рис. 9.46.

Установлено (Абрамов и Гросман, 1967), что после удаления из коллективного концентрата легкофлотируемых алюмосиликатов, карбонатов и сульфатов щелочно-земельных метал-

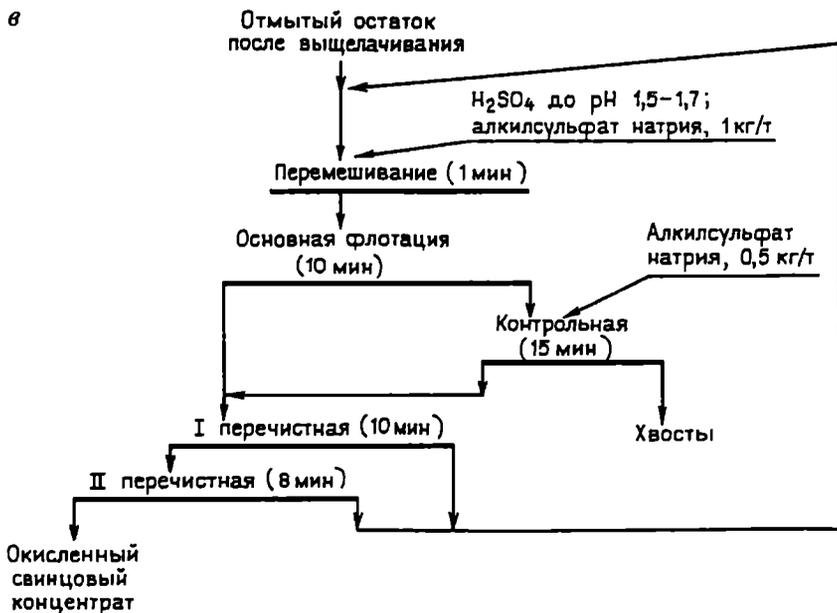


Рис. 9.45. Технологические схемы флотации окисленных свинцовых минералов из остатков выщелачивания с применением ксантогенатов (а), олеиновой кислоты (б) и алкилсульфата натрия (в)

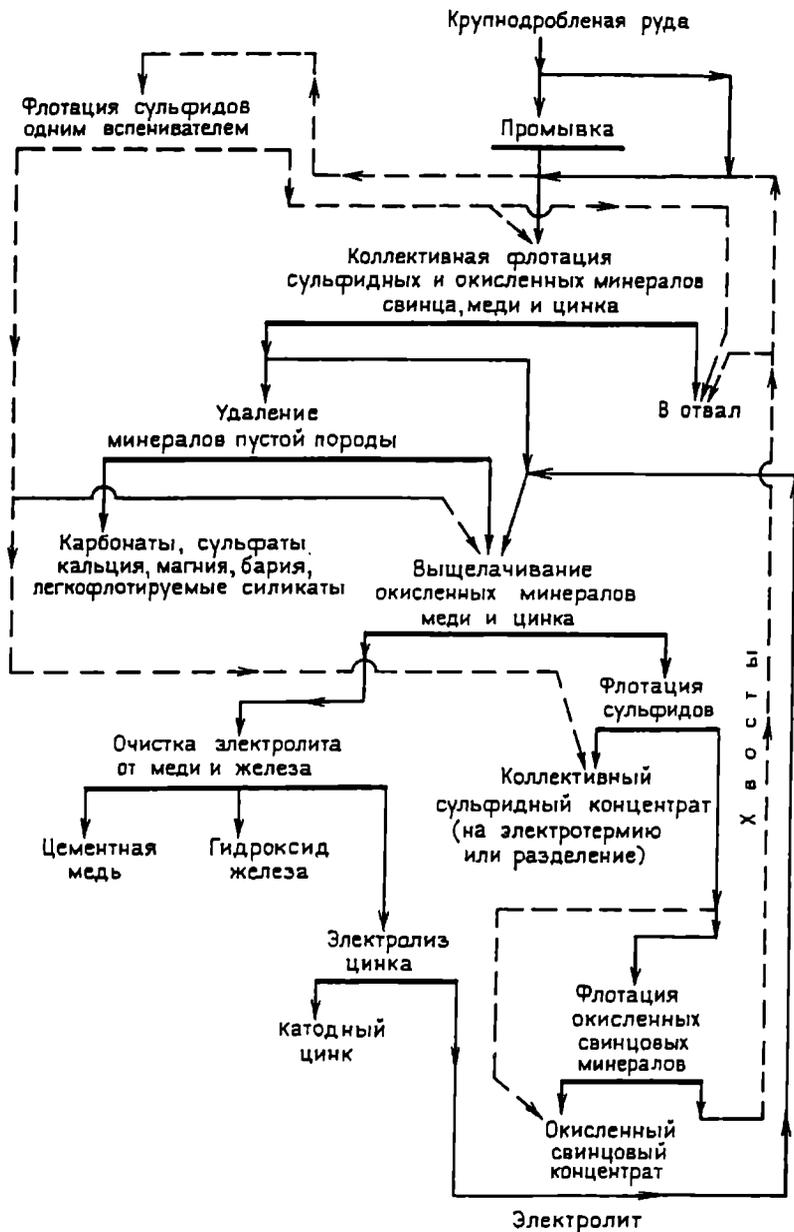


Рис. 9.46. Комбинированная схема с получением одного сульфидно-окисленного коллективного концентрата

лов (см. рис. 7.30) отделение сульфидов от окисленных свинцовых минералов можно осуществить в кислой среде (рН меньше 1,5) как в процессе выщелачивания коллективного концентрата, так и путем флотации осадка серно-кислотного выщелачивания после отмывки и репульпации его. В последнем случае для создания необходимого рН может быть использована серная, щавелевая или уксусная кислота. Хорошей флотируемостью в этих условиях обладают только сульфиды. Окисленные свинцовые минералы практически полностью остаются в камерном продукте (Абрамов и Гросман, 1967).

Результаты селекции не зависят от того, что применяли в качестве собирателя при получении коллективного сульфидно-окисленного концентрата: олеиновую кислоту, олеат натрия, смесь олеиновой кислоты и керосина или талловое масло. Флотация сульфидов протекает быстро и не требует ни собирателя, ни пенообразователя. Извлечение сульфидов свинца, меди, цинка и железа в концентрат, содержащий не более 14 % породы в основном в виде сростков, составляет более 95 % от операции. В зависимости от типа исходных руд содержание основных металлов в получаемых сульфидных концентратах изменялось в следующих пределах: свинца 6—10 %, меди 6,5—13 %, цинка 21—28 %, но во всех случаях было выше, чем в «сульфидной головке», полученной из руды при использовании в качестве собирателя бутилового ксантогената.

Интенсивная флотация сульфидных минералов в рассматриваемых условиях обусловлена (Абрамов, 1975) следующим:

- в процессе выщелачивания и при флотации в кислой среде (рН меньше 1,5) на поверхности сульфидов образуется гидрофобная пленка элементарной серы;
- гидрофобизация поверхности сульфидов усиливается физической сорбцией имеющейся в пульпе олеиновой кислоты. При общей плотности сорбции собирателя на поверхности сульфидов в 1—2 условных монослоя доля физически сорбированного собирателя составляет 90—95 %;
- олеиновая кислота при рН меньше 1,5 сохраняет пенообразующие свойства, обеспечивая необходимую диспергаию воздуха в пульпе и устойчивость пены.

Окисленный свинцовый концентрат получается в виде хвостов сульфидной флотации. При неблагоприятных условиях и низком содержании свинца в данном продукте окисленные свинцовые минералы можно извлечь в высококачественный концентрат флотацией, например, алкилсульфатом натрия (см. рис. 9.45, в).

Близость технологических показателей, полученных при использовании схем, показанных на рис. 9.44 и 9.45, при эксплуатационных и экономических преимуществах второй схемы позволяет считать ее наиболее перспективной и экономически выгодной при переработке смешанных медно-свинцово-цинковых руд сложного и переменного вещественного состава. Единственным условием в этом случае является создание небольших флотационных установок при гидрометаллургических цехах полиметаллических комбинатов. Следует отметить, что сульфидно-окисленный медно-свинцово-цинковый концентрат может быть полностью переработан с высокой эффективностью и на электротермических установках.

Несколько иной вариант переработки сульфидно-окисленных полиметаллических концентратов предложен в институте «Нипроруда» (Болгария). Он предусматривает следующие операции: окислительный обжиг коллективного сульфидно-окисленного концентрата, серно-кислотное выщелачивание с получением раствора, содержащего медь и цинк, и твердого остатка, содержащего окисленный свинец, благородные металлы и минералы породы. Остаток подвергается выщелачиванию аминами, в результате чего свинец переходит в раствор в виде соответствующих комплексных аминсоединений (Абрамов, 1986).

Остаток от выщелачивания аминами имеет незначительное содержание свинца, меди и цинка, основную часть благородных металлов, минералы породы и высокое содержание железа. Карбонизация раствора аминного выщелачивания углекислым газом позволяет осадить свинец в виде основного карбоната, из которого восстановительной плавкой можно получить свинец высокой чистоты (99,99 % свинца).

Аминные растворы после осаждения из них свинца регенерируются (на 96 %) известью. Регенерированные растворы обладают такой же реакционной способностью, как и растворы аминов, не бывших в употреблении. Перешедшие в серно-кислый раствор цинк и медь могут быть извлечены в виде чистых металлов, например, электролизом.

Технологические показатели по предлагаемой комбинированной флотационно-металлургической схеме, как и по схеме, приведенной на рис. 9.46, значительно выше показателей по чисто флотационной схеме. Целесообразность применения комбинированных схем переработки, сочетающих флотацию с процессами металлургии, установлена также для окисленных и смешанных полиметаллических руд Италии (Абрамов, 1986).

МЕДНО- НИКЕЛЕВЫЕ РУДЫ

- 10.1*
Минеральный состав
и технологические особенности руд
- 10.2*
Действие применяемых
реагентов
- 10.3*
Схемы обогащения сульфидных
руд
- 10.4*
Режимы коллективной флотации
сульфидных минералов
и доизвлечения пирротина
- 10.5*
Режимы селективной флотации
сульфидных минералов
- 10.6*
Комплексность использования
сульфидных медно-никелевых руд
- 10.7*
Комбинированные схемы
переработки окисленных руд
и труднообогатимых продуктов,
включающие пирометаллургические
процессы
- 10.8*
Комбинированные схемы
переработки окисленных руд
и труднообогатимых продуктов,
включающие гидрометаллургические
процессы

10.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

Сульфидные медно-никелевые руды являются источником получения не только меди и около 90 % никеля, но и других ценных компонентов. Помимо основных извлекаемых компонентов (никеля, меди и серы) они обычно содержат такие сопутствующие элементы, как золото, серебро, кобальт, палладий, платина, селен, теллур, и другие редкие и рассеянные элементы, тесно связанные с сульфидами основных металлов и иногда с породой. Причем металлы платиновой группы могут быть представлены самородной платиной, перрилитом (PtAs_2), куперитом (PtS), брэггитом (Pt, Pd, NiS) и другими минералами. Кобальт находится обычно в виде изоморфной примеси в пентландите или оливине.

Сульфиды никеля представлены основным промышленным никелевым минералом — пентландитом ($(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$, миллеритом (NiS) и никеленосным пирротинном, имеющим магнитную (моноклинный пирротин) и немагнитную (гексагональный пирротин) разновидности; сульфиды меди — халькопиритом (CuFeS_2) и его разновидностями кубической модификации: кубанитом (CuFeS_3) и иногда талнахитом ($\text{Cu}_9\text{Fe}_3\text{S}_{16}$), моихукитом ($\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_6$). Кроме них в рудах встречаются также такие минералы, как магнетит, пирит, ильменит, хромит, сфалерит, никелин (NiAs), хлоантит ($\text{NiAs}_{2.3}$), раммельсбергит (NiAs_2) и в небольшом количестве вторичные минералы: марказит, бравоит ($(\text{Ni, Fe})\text{S}_2$), полидимит (Ni_3S_4), ковеллин, халькозин, борнит (Фишман и Соболев, 1961).

Так как медно-никелевые руды генетически и пространственно связаны с интрузивами основных пород, то нерудная часть их состоит преимущественно из оливина, пироксена, плагиоклазов и вторичных образующихся при их окислении минералов: серпентина, талька, актинолита, серицита, хлорита, слюд, а также глинистого вещества.

В зависимости от характера оруденения медно-никелевые руды подразделяются на сплошные и более распространенные

— вкрапленные. Основные запасы тех и других сосредоточены в России, Канаде, Финляндии и Австралии. В последние годы на фабриках (например, «Вуонос», «Хитура») наметилась тенденция вовлечения в переработку бедных руд, содержащих 0,2—0,5 % никеля.

Вкрапленные руды многих месторождений России («Ждановское», «Каула-Котсельвара», «Семилетка» и др.), содержащие 5—6 % сульфидных минералов при соотношении меди и никеля менее 2 : 1, по составу вмещающих пород характеризуются преобладанием сильно метаморфизированных пород, содержащих значительное количество природно-флотоактивных алюмосиликатных минералов (талька, хлорита, серицита и др.). Месторождения вкрапленных медно-никелевых руд других стран сложены главным образом первичными основными и ультраосновными породами и характеризуются почти полным отсутствием флотоактивных силикатных минералов. Исключение составляют руды, перерабатываемые на фабриках «Линн Лейк», «Камбалда» и «Хитура», которые также содержат флотоактивные силикаты (Давыдова и Аккуратова, 1975).

В медистых рудах сумма сульфидов обычно составляет 20—30 % при соотношении меди и никеля более 3 : 1. Они характеризуются особо тонкой (переходящей в рассеянную и эмульсионную) вкрапленностью сульфидных минералов, вследствие чего требуемая степень измельчения этих руд достигает 90 % класса $-0,074$ мм, а крупность доизмельчения промежуточных продуктов — 100 % класса $-0,020$ мм. В этих рудах содержится также мало распространенный медный минерал валлериит $(\text{CuFe})_2\text{S}_2 \cdot 1,526[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_2]$, при современном состоянии техники обогащения пока не извлекаемый. Трудности обогащения данных руд усугубляются наличием в них большого количества вторичных минералов породы и углисто-глинистых образований (Абрамов, 1983).

Сплошные медно-никелевые руды сложены в основном сульфидами (более 70 %), соотношение и содержание которых меняется в широких пределах. Нерудные минералы составляют менее 25 %. Нередко содержание сульфидов в руде достигает 90—95 %. В зависимости от преобладания какого-либо рудного минерала над другими выделяются разновидности руд, например пентландит-халькопирит-пирротиновые, пентландит-троилит-кубанитовые и пентландит-кубанит-талнахитовые (моиху-

китовые) руды. Практика обогащения и результаты технико-экономических расчетов свидетельствуют о необходимости их раздельной переработки.

Вследствие тонкой вкрапленности сульфидов основным способом обогащения медно-никелевых руд является флотация, в процессе которой получают медные, никелевые, пирротиновые и медно-никелевые концентраты. Коллективный медно-никелевый концентрат подвергается непосредственному флотационному разделению, если соотношение содержаний меди и никеля в нем больше 2; в противоположном случае его целесообразно подвергнуть плавке на фэйнштейн с последующим разделением последнего методом флотации.

Требования к никелевым и медно-никелевым концентратам определяются в каждом конкретном случае в зависимости от соотношения металлов, их общего содержания, состава породобразующих минералов, наличия сопутствующих компонентов и других условий. Получаемые медно-никелевые концентраты (для последующей плавки на фэйнштейн) должны содержать никеля не менее 3,5 %, а оксида магния, повышающего тугоплавкость шихты, — не более 15—20 % (Гудима и Шейн, 1975).

Трудности обогащения сульфидных медно-никелевых руд обусловлены (Давыдова и Аккуратова, 1975; Абрамов, 1983):

- разнообразием форм нахождения никеля в рудах. Он может находиться в виде никелевых минералов (пентландита, миллерита и др.), изоморфной примеси в пирротине и до 20 % в виде так называемого силикатного никеля (изоморфной примеси его в оливине), не извлекаемого обычными методами обогащения;
- непостоянством химического состава и строения кристаллической решетки пентландита и пирротинов (от моноклинного до гексагонального), обладающих разными магнитными свойствами;
- широким изменением степени изоморфного замещения никеля железом (от 10 до 42 %) и кобальтом в пентландите и железа никелем (до 3 %) в пирротине, что приводит к изменению поверхностных и флотационных свойств основных никельсодержащих минералов;
- изменением соотношения кристаллических разновидностей пирротина (моноклинного и гексагонального) и сульфидов меди (халькопирита и кубанита), обладающих различными флотационными свойствами;

- трудностью активации никельсодержащих минералов после их депрессии в цикле медной флотации;
- тонкой неравномерной вкрапленностью и тесным взаимопроращением ценных компонентов, разнообразием форм и размеров выделений соединений платины и палладия (от эмульсионных до крупных). Часто необходимая для удовлетворительного раскрытия сростков минералов крупность измельчения составляет $-0,040$ мм, а иногда и $-0,020$ мм;
- наличием в рудах легкофлотируемых слоистых алюмосиликатов (например, талька, хлорита, оталькованного серпентинита и других подобных им минералов породы), существенно затрудняющих получение концентратов нужного качества из-за содержания в них вредных примесей.

Перечисленные особенности вещественного состава сульфидных медно-никелевых руд определяют особенности технологических схем и режимов при их обогащении.

Окисленные никелевые (латеритовые и гарниеритовые) руды являются труднообогатимыми и требуют для своей переработки применения комбинированных схем.

10.2. ДЕЙСТВИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ РЕАГЕНТОВ

Сульфиды никеля (пентландит, миллерит, хизлевудит) сравнительно легко окисляются кислородом, растворенным в пульпе (см. рис. 3.5, кривые 9, 10). При высокой концентрации кислорода в пульпе преимущественным продуктом окисления пентландита является смесь гидроксидов трехвалентного железа и двухвалентного никеля, а продуктом окисления миллерита (и хизлевудита) — только гидроксид двухвалентного никеля (Абрамов, 1978; Абрамов и Сафин, 1974 а; Абрамов и др., 1975). В восстановительной среде на поверхности пентландита может образоваться смесь карбоната или гидроксида двухвалентного железа и гидроксида двухвалентного никеля (Абрамов, 1978; Абрамов и Сафин, 1974 а; Абрамов и др., 1975 б). Образование смеси продуктов окисления, различающихся параметрами кристаллических решеток, не может привести к образованию плотной пассивирующей пленки окисленных соеди-

нений на поверхности пентландита и тем самым существенно повлиять на его флотуемость в обычных условиях флотации с сульфидрильными собирателями (Митрофанов, 1967).

Пирротин окисляется кислородом воздуха еще быстрее (см. рис. 3.5, кривая 11), чем сульфиды никеля (см. рис. 3.5, кривые 9, 10). Причем в отличие от сульфидов никеля и пирита образующиеся на поверхности пирротина продукты окисления образуют весьма плотную пленку, предотвращающую взаимодействие сульфидной подкладки минерала как с собирателем (Митрофанов, 1967), так и с активатором (см. рис. 3.6). Наряду с гидроксидом трехвалентного железа (Абрамов, 1978) в составе окисленной пленки на поверхности пирротина обнаружен лепидокрокит, имеющий кристаллическую структуру. Степень окисления и пассивации поверхности пирротина (как и других сульфидов) возрастает с увеличением рН (Абрамов, 1978) и длительности окисления (см. рис. 3.8, б, кривые 2, 3).

Пирротин довольно хрупок и при измельчении образуется значительное количество его шламистых частиц, интенсивно поглощающих растворенный кислород из жидкой фазы пульпы. Резкое падение содержания кислорода в пульпе при измельчении, во-первых, приводит к резкому замедлению окисления других сульфидов до необходимой при их флотации степени. Во-вторых, недостаток кислорода при интенсивном окислении пирротина в процессе измельчения руд приводит к образованию значительного количества низших оксидов серы, стабилизирующих восстановительную среду, и водорастворимых соединений закисного железа, оказывающих депрессирующее действие на взаимодействие сульфидов меди с собирателем и их флотацию.

Аэрация пульпы до определенных значений ее окислительно-восстановительного потенциала, характеризующих оптимальное соотношение окисленных и восстановленных форм серы, кислорода, железа и других ионных и молекулярных компонентов в жидкой фазе пульпы для флотации сульфидов меди и никеля, может дать существенный эффект. Показано, что изменение концентрации дитиофосфата в процессе аэрации может быть использовано для оценки эффективности аэрационного кондиционирования (Вансеев и др., 1987).

Измельчение стальной средой неблагоприятно влияет на флотацию пирротина. В результате исследований с применением аугер-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спек-

троскопии установлено, что гальваническое взаимодействие пирротина с активными металлами приводит к образованию на его поверхности гидроксида или оксида железа и его сульфатных соединений (Adam и др., 1984).

Образование пассивирующей окисленной пленки на поверхности пирротина является основной причиной неудовлетворительной флотации обычного и никельсодержащего пирротинов. При этом пирротины разной крупности и модификации имеют различную флотирруемость (Алексеева, 1962). Чем выше содержание трехвалентного железа в пирротине, тем обычно лучше он флотируется в присутствии сульфгидрильных собирателей (Абрамов, 1983). Моноклинный пирротин флотируется хуже во всех случаях (Острожная и Волянский, 1989).

Неудовлетворительная флотирруемость пирротина усугубляется депрессирующим действием катионов кальция (рис. 10.1) и магния, выделяемых вмещающими породами в жидкую фазу пульпы, а также наличием в пульпе тонких ошламованных частиц природно-гидрофобных силикатных минералов (талъка, хлорита, серицита), которые могут экранировать пузырьки воздуха, затрудняя закрепление на них зерен сульфидных минералов (Bogdanov и др., 1990).

Для интенсификации флотации пирротина используются (Абрамов, 1983):

- флотация пирротина в кислой среде, обеспечивающая растворение или разрушение образующихся на его поверхности окисленных соединений (гидроксидов железа и лепидокрокита). При этом наиболее предпочтительными для

использования являются сернистая, щавелевая и лимонная кислоты, образующие прочные комплексные соединения с катионами трехвалентного железа, что приводит к

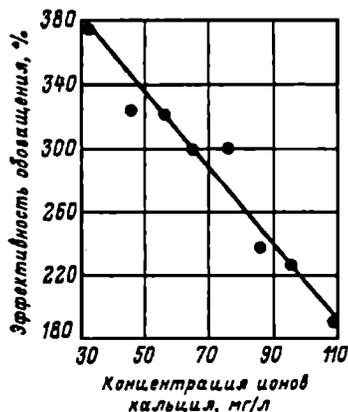


Рис. 10.1. Влияние концентрации ионов кальция в жидкой фазе пульпы питания цикла коллективной флотации вкрапленных руд на Норильской фабрике на эффективность обогащения, оцениваемую по параметру Хепкера-Маджумдара

более эффективному растворению окисленных соединений, обнажению сульфидной подкладки, взаимодействию ее с собирателем и флотации пирротина. Кроме того, при их применении максимум флотуемости пирротина и сорбции собирателя на его поверхности достигается в более восстановительной ($Eh = -100$ мВ) и менее кислой (рН 4—5) средах, чем при использовании серной и соляной кислот (рН 0,4—2,0);

- активация пирротина солями меди (см. рис. 3.7, б, кривая 2'; рис. 3.8, кривая 3), что приводит к стабилизации его поверхности даже в условиях аэрации пульпы (Митрофанов, 1967). Добавки ксантогената в раствор с медным купоросом повышают плотность сорбции соединений меди на пирротине, понижая ее на поверхности пирита и халькопирита (Митрофанов, 1967). Оптимальное соотношение расходов активатора и соды, вызывающей осаждение солей щелочно-земельных металлов и железа, добавки сернистого натрия, вызывающего разрушение и пептизацию окисленных соединений железа с поверхности пирротина, также улучшают его активацию медным купоросом и флотацию в щелочной среде (Абрамов, 1983; Митрофанов, 1967);
- применение неорганических фторсодержащих соединений совместно с сульфгидрильным собирателем для улучшения флотации никель- и платиносодержащего пирротина (Фишман и Соболев, 1961).

Все три наиболее распространенных промышленных минерала никеля (пентландит, никеленосный пирротин и миллерит), металлический никель и его сплавы с железом, получаемые в процессе металлургических операций при использовании комбинированных схем переработки труднообогатимых руд, флотуются на фабриках с применением бутилового, амилового и изопропилового ксантогенатов (Абрамов, 1983; Давыдова и Аккуратова, 1975; Фишман и Соболев, 1961). Сильным собирателем для никелевых и одновременно для медных минералов является диметилглиоксим. Однако этот реагент значительно дороже обычно применяемых для флотации реагентов, что, наряду со сравнительно большим расходом, который требуется для получения высоких показателей, делает его практически неприемлемым (Фишман и Соболев, 1961), хотя и намечается расширение применения хелатов в качестве собирателей и селективных флокулянтов (Wills, 1989).

При взаимодействии с ксантогенатом на поверхности пентландита (Hudson и Agar, 1989) и пирротина (Острожная и Волянский, 1989) отмечается как хемосорбция собирателя, так и физическая сорбция продукта его окисления — диксантогената.

Результаты флотационных исследований (Абрамов, 1968 d, 1978; Абрамов и Сафин, 1974 с; Абрамов и Самбурский, 1989) показали (рис.10.2), что минимально необходимая концентрация ксантогенатных ионов ($[Kx^-]$), обеспечивающая полную (максимальную) флотацию основных сульфидов медно-никелевых руд, существенно зависит от значения pH пульпы и практически не зависит от того, с какого месторождения отобран минерал. Ее значения для пентландита (кривая 3) меньше значений необходимой концентрации ксантогената для сульфидов железа (кривые 1 и 2), но больше, чем для халькопирита (кривая 4). В значительной мере поэтому при селективной флотации сульфидных медно-никелевых руд или коллективных концентратов флотируют сначала медные минералы, а затем никелевые или никелево-пирротиновые (Абрамов, 1983; Митрофанов, 1967).

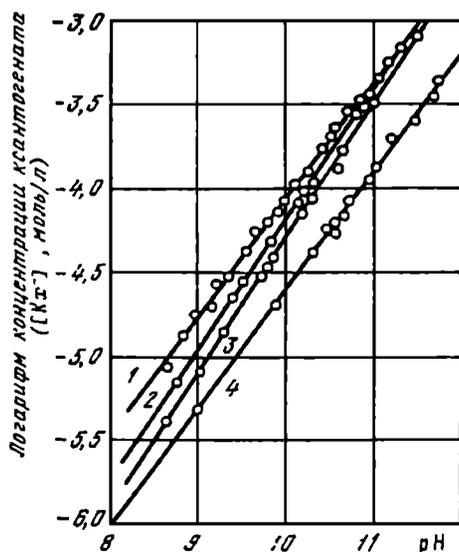


Рис. 10.2. Влияние pH на значение необходимой концентрации этилового ксантогената (Kx^-), обеспечивающей полную (максимальную) флотируемость пирита (1), пирротина (2), пентландита (3) и халькопирита (4)

Экспериментально полученную зависимость $[Kx^-] = f(pH)$ для пентландита (рис. 10.2, кривая 3) нельзя объяснить исходя из условия образования на его поверхности ксантогенатов двух- и трехвалентного железа или двухвалентного никеля (Абрамов, 1978). Она объясняется только тем условием, что необходимая концентрация ксантогенатных ионов отвечает образованию диксантогената на поверхности пентландита при определенном значении $[Fe(OH)^+][Kx^-]$ в приэлектродном слое минерала (Абрамов и Сафин, 1974 с). Расчетное уравнение необходимой $[Kx^-]$ при этом имеет вид

$$\lg [Kx^-] = \{-2,84 + (5/48) \lg [Ni^{2+}][Kx^-]^2 + (19/24) \lg [FeOH^+][Kx^-]\} + (5/6) pH + (1/12) \lg [S_2O_3^{2-}], \quad (X.1)$$

в котором значение $K_0 = [FeOH^+][Kx^-]$ для бутилового ксантогената $- 3,17 \cdot 10^{-12}$, а для этилового $- 2,9 \cdot 10^{-11}$ (Абрамов, 1978).

Влияние недостатка и избытка ксантогената по сравнению с минимально необходимой $[Kx^-]$ при флотации пентландита изображено на рис. 10.3.

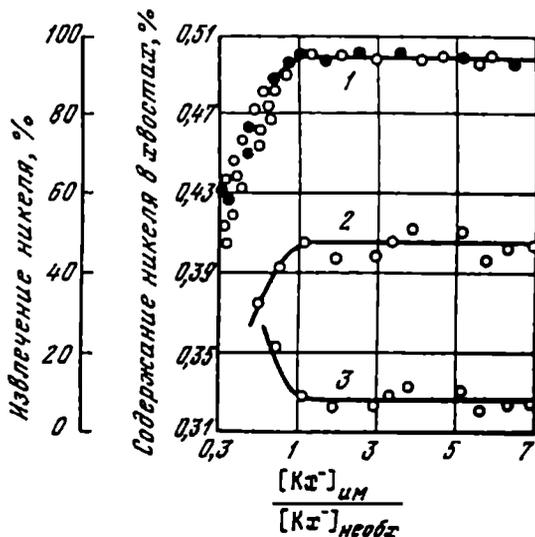
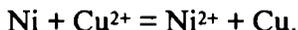


Рис. 10.3. Влияние соотношения имеющейся ($[Kx^-]_{\text{им}}$) и необходимой ($[Kx^-]_{\text{необх}}$) концентраций на флотируемость различных образцов пентландита (1), извлечение никеля в концентрат (2) и содержание никеля в хвостах (3) межцикловой флотации Ждановской фабрики

Радио- и спектроскопическими методами установлено, что при взаимодействии с металлическим никелем бутилксантогенат на его поверхности находится в виде как диксантогенида, так и ксантогената никеля. Плотность сорбции собирателя составляет около 1—1,5 условного монослоя. Она увеличивается с увеличением длительности контакта с собирателем и уменьшается с возрастанием содержания железа в никеле, что приводит также к увеличению флотуемости частиц железоникелевого сплава. Сплавы, содержащие более 60 % никеля, в присутствии бутилксантогената активно флотируются без предварительной активации их солями тяжелых металлов. Сплавы с меньшим содержанием никеля требуют активации ионами меди. При этом режим активации для сплавов с различной кристаллической структурой различен. Если сплавы с решеткой никеля (40—60 % Ni) активируются ионами меди только при подогреве пульпы до 60—80 °С, то активация сплавов решеткой железа (< 40 % Ni) может быть осуществлена без подогрева пульпы (Абрамов и Леонов, 1991).

Активация металлического никеля ионами меди происходит в результате протекания обменной реакции



В качестве активаторов могут быть использованы также соли других металлов с более низким, чем у никеля, ионизационным потенциалом (т.е. водорастворимые соли металлов, например серебра, ртути, свинца, стоящие в ряду напряжения правее никеля), и сульфидизаторы H_2O и Na_2S .

Флотацию металлического никеля и его сплавов с железом проводят при температуре пульпы 20—60 °С и рН 4—9,5. В более кислой среде извлечение никеля снижается вследствие кислотного разложения собирателя, а в более щелочной — из-за конкурентной адсорбции гидроксил-ионов (Абрамов и Леонов, 1991).

Экспериментальными исследованиями (Абрамов, 1978) установлено, что получаемые расчетные значения необходимой $[\text{Kx}]$ при флотации пентландита [уравнение (X.1)], а также пирротина [уравнение (3.31)] и халькопирита [уравнение (3.35)] являются справедливыми, только когда концентрация ионов кальция в пульпе еще не достаточна для образования кальций-

содержащих соединений на их поверхности. Различное депрессирующее действие кальцийсодержащих ионов на флотацию сульфидов меди, никеля и железа используется при селективной флотации медно-никелевых руд в промышленных условиях, проводимой обычно в известковой среде, а при разделении коллективных медно-никелевых концентратов — после предварительной термической обработки в известковой среде (Абрамов, 1983).

Гидрофобность пентландита и пирротина уменьшается в присутствии извести и тиосульфата (Hadson и Agar, 1989), а в присутствии извести и гидросульфита на поверхности пентландита образуются кальцийсодержащие соединения (Meng и др., 1990).

Теоретически обоснованные количественные зависимости между концентрациями ксантогенатных, водородных и кальцийсодержащих ионов, полученные на основании цементационного механизма действия извести (Абрамов, 1978; Абрамов и Сафин, 1974 b) на поверхность сульфидных минералов меди и железа, приведены ранее (см. гл. 3). Аналогичная зависимость для пентландита имеет вид (Абрамов и Сафин, 1974 b):

$$\begin{aligned} \lg [Kx^-] - (10/11) \text{pH} + (1/11) \lg [\text{CaOH}^+] &= (12/11)2,84 + \\ &+ (19/22) \lg [\text{FeOH}^+][Kx^-] + \\ &+ (5/44) \lg [\text{Ni}^{2+}][Kx^-]^2 - (1/11) \lg ([Kx^-] / \\ &/[\text{CaOH}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]) = \lg K. \end{aligned} \quad (\text{X.2})$$

При использовании в качестве собирателя бутилового ксантогената полная флотация и депрессия флотации достигаются при значениях $\lg K$ соответственно: $-14,80$ и -17 для халькопирита; $-13,45$ и $-16,35$ для пентландита; $-13,25$ и $-16,10$ для пирротина (рис. 10.4, а, б), т.е. депрессирующее действие извести возрастает в ряду халькопирит — пентландит — пирротин, как это и отмечается в некоторых работах (Митрофанов, 1967; Фишман и Соболев, 1961).

При использовании в качестве собирателя других ксантогенатов в уравнениях (3.29)— (3.31), (3.35) и (10.2) изменится только значение $\lg K$. Для всех исследованных сульфидов оно будет тем больше по абсолютному значению, чем длиннее аполлярная цепь сульфгидрильного собирателя, и легко может быть определена экспериментально (Абрамов, 1978).

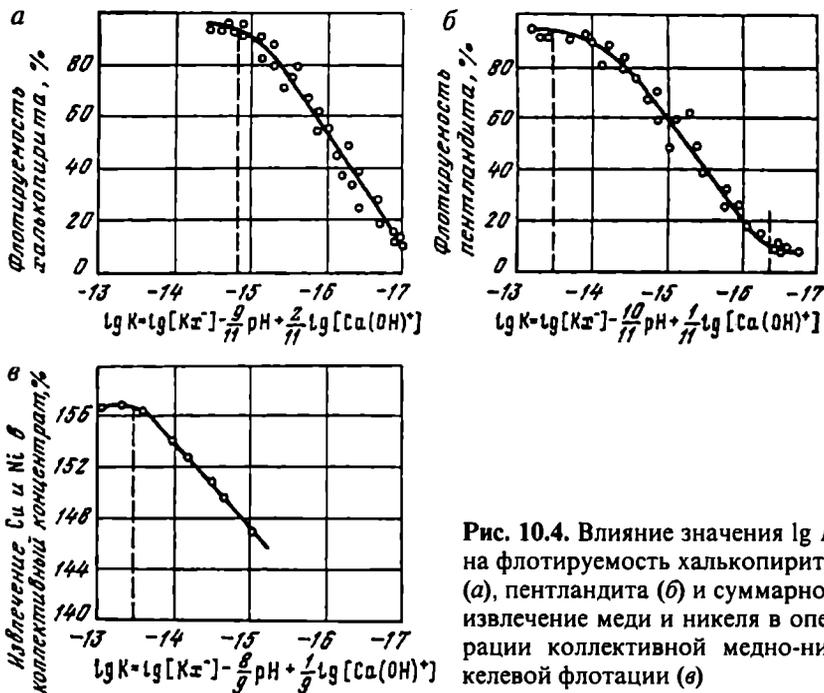


Рис. 10.4. Влияние значения $\lg K$ на флотированность халькопирита (а), пентландита (б) и суммарное извлечение меди и никеля в операции коллективной медно-никелевой флотации (в)

Результаты исследования (Абрамов и Сафин, 1974 б) влияния температуры пульпы на соотношение концентраций Kx^- , H^+ - и $CaOH^+$ -ионов, обеспечивающее полную (максимальную) флотацию и депрессию флотации халькопирита, пирротина и пентландита бутиловым ксантогенатом в присутствии извести, показали, что повышение температуры пульпы до $50^\circ C$ существенно не влияет на значение $\lg K$. Дальнейший рост температуры пульпы до $70-80^\circ C$ приводит к увеличению $\lg K$ флотации пирротина и пентландита и незначительному снижению $\lg K$ флотации халькопирита, что свидетельствует об обоснованности применения селективного разделения медно-никелевого концентрата в известковой среде на фабриках при температуре пульпы $70-80^\circ C$.

Полученные результаты исследований показывают, что в разработанные количественные соотношения между концентрациями ксантогенатных, водородных и кальцийсодержащих ионов необходимо вводить коррекцию на температуру пульпы.

Для условий полной флотации пирротина и пентландита при температуре пульпы более 50 °С коррекция значений $\lg K_{\text{фл}}$ должна проводиться по уравнениям

$$\text{для пирротина: } \lg K_{\text{фл}} = 0,02t - 14,2; \quad (\text{X.3})$$

$$\text{для пентландита: } \lg K_{\text{фл}} = 0,025t - 14,7. \quad (\text{X.4})$$

Соответственно для условий полной депрессии флотации коррекция значений $\lg K_{\text{д}}$ должна проводиться по уравнениям:

$$\text{для халькопирита: } \lg K_{\text{д}} = -0,005t - 16,95; \quad (\text{X.5})$$

$$\text{для пирротина: } \lg K_{\text{д}} = -0,003t - 16,07; \quad (\text{X.6})$$

$$\text{для пентландита: } \lg K_{\text{д}} = -0,00147t - 16,378. \quad (\text{X.7})$$

Депрессия пирротина резко ухудшается, если его поверхность активирована присутствующими в пульпе или технологической воде катионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{+} (Basilio и др., 1996), поскольку флотационные свойства и значения $\lg K$ активированного пирротина и сульфидов никеля или меди (в зависимости от характера активирующего катиона) сближаются (Абрамов, 1983).

Эффективная депрессия пирротина в таких случаях при флотации пентландита и халькопирита достигается дополнительной загрузкой сернистого газа и диэтилентриамина (ДЭТА) (Kelebek, 1993; Kelebek и др., 1995). ДЭТА является хорошим комплексообразующим агентом для Cu^{2+} , Ni^{2+} и механизм его депрессирующего действия на флотацию пирротина связан с удалением с поверхности минерала активирующих ионов меди, никеля за счет образования прочных растворимых комплексных соединений с диэтилентриамином и адсорбции вместо них ионов кальция (Kelebek и др., 1995; Basilio и др., 1995). Методом инфракрасной спектроскопии показано отсутствие адсорбции диэтилтриамина на поверхности пирротина, в то же время его присутствие в растворе существенно затрудняет и даже предотвращает адсорбцию ксантогената пирротином при значениях редокс-потенциала менее 250 мВ (н. в. э.).

При наличии в медно-никелевых рудах легкофлотируемых алюмосиликатов (талька, серицита, хлорита, серпентина и не-

которых других минералов) они разубоживают получаемые концентраты, повышая их тугоплавкость (Митрофанов, 1967; Фишман и Соболев, 1961).

Флотуруемость силикатов существенно зависит от типа применяемого пенообразователя: наиболее активно они флотуруются в присутствии соснового масла, наименее активно — в присутствии аэрофлотов. В порядке убывания естественной флотоактивности (в отсутствие реагентов) минералы располагаются в ряд: тальк — серицит — серпентиниты — хлорит. Введение ксантогената слабо влияет на флотацию силикатов, за исключением талька. Исследования сорбции бутилксантогената тальком показали, что кривые сорбции и флотации почти параллельны, что свидетельствует о том, что избыток бутилксантогената сверх необходимого для флотации сульфидов будет способствовать флотации талька.

Для депрессии талька и других легкофлотуемых алюмосиликатов применяют неорганические (жидкое стекло, кремнефтористый натрий, пирофосфат, триполифосфат, гексаметафосфат) и органические реагенты (крахмал, муку, декстрин, экстракт квебрахо, лигнинсульфат, карбоксиметилцеллюлозу, медно-аммиачные комплексы и другие производные целлюлозы) (Абрамов, 1983). Наибольшее распространение из них получили карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и ее производные. Оптимальными физико-химическими параметрами КМЦ как реагента при флотации медно-никелевых руд являются степень замещения 45—55 и степень полимеризации 450—550 (рис. 10.5), содержание гелеобразной фазы не более 50 % и вязкость 1 %-ного раствора (по Пинкевичу) 50—60 сП.

Закономерности и причины депрессирующего действия неорганических и органических реагентов на флотацию серицита и хлорита рассмотрены ранее (см. рис. 5.18—5.19).

В качестве возможных причин адсорбции органических депрессоров на тальке предложено как гидрофобное взаимодействие (Pugh, 1989, 1991), так и образование водородных связей (Gomes и Oliveira, 1989). А.А. Абрамов (1964 а, б), К.Г. Бакинов и Г.Я. Гилева (1988) показали, что карбоксильные группы карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) взаимодействуют химически с катионами минеральной поверхности.

Результаты исследований депрессирующего действия КМЦ на тальк (Ванеев и др., 1961) показали, что сорбция реагента значительно повышает отрицательный заряд и гидрофильность

поверхности минерала, не снижая в присутствии обычных загрузок собирателя гидрофобности сульфидов (халькопирита, пентландита и пирротина). При этом КМЦ не вытесняет ксантогенат и не изменяет плотности его сорбции на тальке и сульфидных минералах. Депрессирующее действие КМЦ на обработанные собирателем силикаты может быть отнесено на счет экранизации гидрофобных радикалов молекул ксантогената более крупными гидрофильными ассоциатами молекул КМЦ (Ванеев и др., 1961).

В отсутствие катионов щелочно-земельных и тяжелых металлов в растворе максимальное депрессирующее действие КМЦ наблюдается в кислой среде (рН 3,5), когда карбоксильные группы депрессора протонизированы, заряд полимера нейтральный и силы электростатического отталкивания между поверхностью талька и полимером минимальны, что способствует адсорбции реагента и депрессии талька. В щелочной среде (рН 9), наоборот, торцы чешуек талька и карбоксильные группы КМЦ ионизированы и несут одинаковый отрицательный заряд. Их взаимное отталкивание препятствует адсорбции депрессора и подавлению флотации талька.

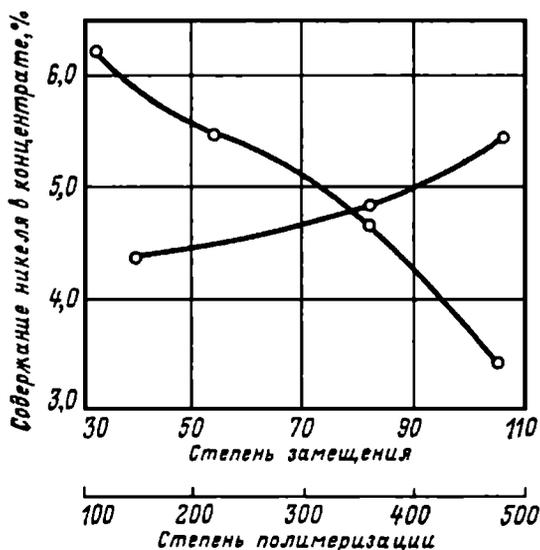


Рис. 10.5. Зависимость качества концентрата от степени замещения КМЦ (при степени полимеризации 500 и степени замещения 45)

Катионы, присутствующие в пульпе медно-никелевых руд (кальций, магний, никель, медь и др.), способствуют повышению активности действия КМЦ и прочности закрепления этого реагента на тальке (Ванеев и др., 1961) и других легкофлотируемых алюмосиликатов.

Например, G.E. Mottis и др. (1995) показали, что при добавке солей магния депрессия талька при pH 9—10 значительно улучшается. Можно полагать, что причиной этого являются их адсорбция на отрицательно заряженной поверхности талька и образование магний-карбоксильного комплекса.

Предварительное кондиционирование пульпы с солями алюминия приводит к адсорбции его гидроксида на поверхности талька и увеличению ее положительного заряда. Это в свою очередь ведет к значительному росту последующей адсорбции КМЦ [особенно при pH 4,5, соответствующей наибольшей концентрации ионов $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$] и депрессии флотации талька (Braga и Oliveira, 1991). Установлено, что присутствие ионов металлов улучшает также адсорбцию крахмала (Liu и Laskowski, 1989).

10.3. СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Своеобразие технологических схем обогащения медно-никелевых руд обусловлено особенностями их вещественного состава, необходимостью комплексного использования сырья и извлечения в соответствующие продукты обогащения кроме никеля и меди других ценных компонентов (золота, серебра, кобальта, платины и др.), возможностями последующей переработки получаемых концентратов и требованиями охраны окружающей среды.

На фабриках применяют в основном три группы схем: схемы флотации с получением коллективного медно-никелевого концентрата; схемы коллективной флотации сульфидов с последующим разделением полученного концентрата на медный и никелевый и комбинированные магнитно-флотационные схемы с получением как коллективных, так и одноименных концентратов.

Схемы коллективной флотации минералов меди и никеля из исходной руды без последующего разделения коллективного концентрата (рис. 10.6, 10.7) применяются обычно, если соотношение содержаний меди и никеля в концентрате не превышает 2. Разделение металлов осуществляется при металлургическом переделе концентрата. При использовании таких схем легче преодолеть трудности обогащения, обусловленные особенностями вещественного состава медно-никелевых руд, устранить загрязнение концентратов тугоплавкой породой, повысить комплексность использования сырья за счет попутного извлечения металлов платиновой группы, золота, серебра и кобальта в цикле коллективной флотации благодаря использованию сильных реагентов собирателей без применения какого-либо специального оборудования или с использованием его (например, шлюзов для улавливания крупных зерен металлов платиновой группы). По ним легче осуществить стадийное обогащение с межцикловой флотацией в рудном цикле и отдельную флотацию песков и шламов при переработке шламистых медно-никелевых руд. По этим причинам схемы, предусматривающие получение коллективных медно-никелевых или медно-никелево-пирротиновых концентратов, получили широкое распространение на фабриках (Абрамов, 1983; Абрамов и Леонов, 1991). Получаемые коллективные концентраты содержат не менее 3,5 % никеля и не более 15—20 % оксида магния, входящего в состав силикатов породы.

Основные пути снижения потерь цветных металлов: оптимизация рудоподготовки, обеспечивающая повышение выхода наиболее продуктивного класса крупности $-0,04$ мм, в том числе путем повышения эффективности управления процессом измельчения; введение операции доизмельчения концентрата перечистки, где концентрируются сростки сульфидов с порообразующими минералами и магнетитом; уменьшение вредного влияния на флотацию магнитного шлама и моноклинного пирротина путем его вывода из измельченной руды перед основной флотацией; введение предварительного кондиционирования пенных продуктов межцикловой, основной флотации и второй перечистки с карбоксиметилцеллюлозой во флотомашине с внутрикамерной циркуляцией пенного продукта (Блатов, 1998).

Потери металлов с хвостами могут быть существенно снижены также путем отдельной добычи и переработки технологических сортов руд. Результаты полупромышленных испытаний

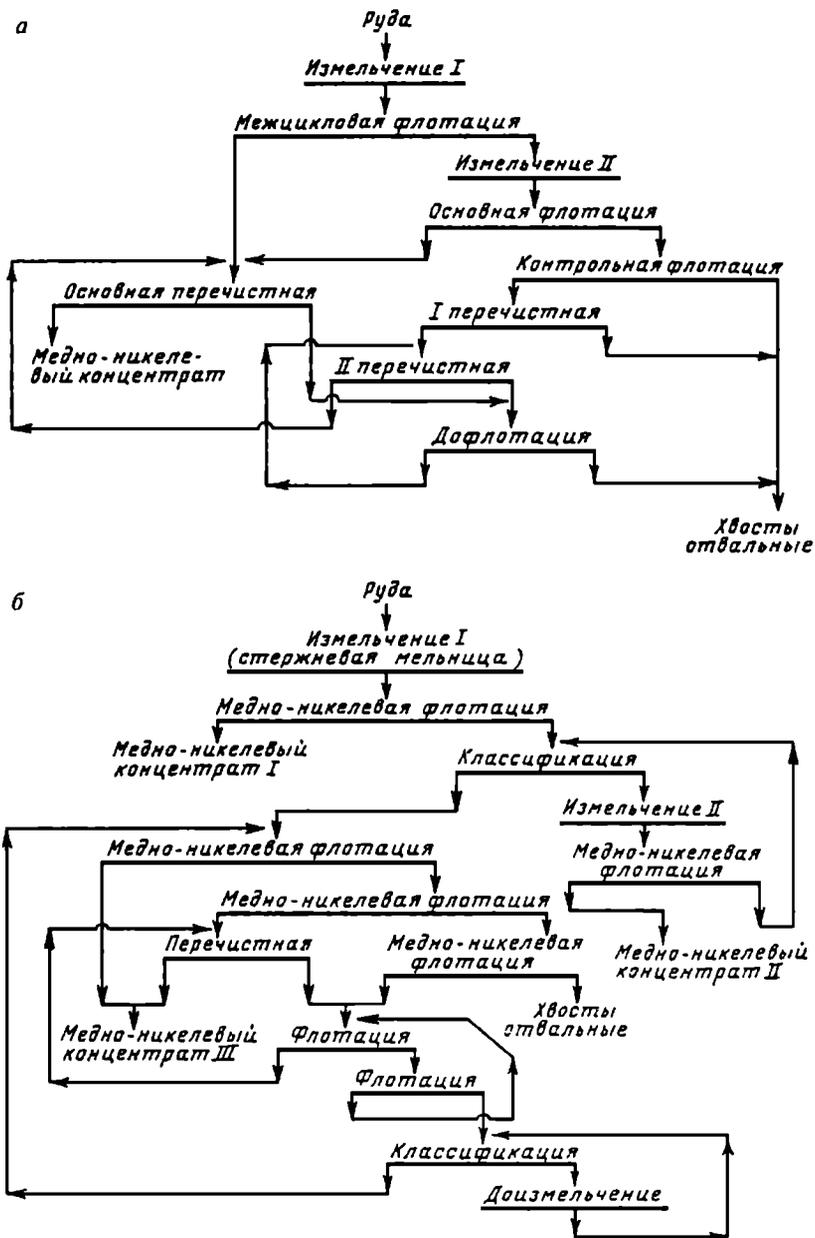


Рис. 10.6. Технологические схемы обогащения медно-никелевых руд на фабриках «Печенганикель-2» (а) и «Манибридж» (б)

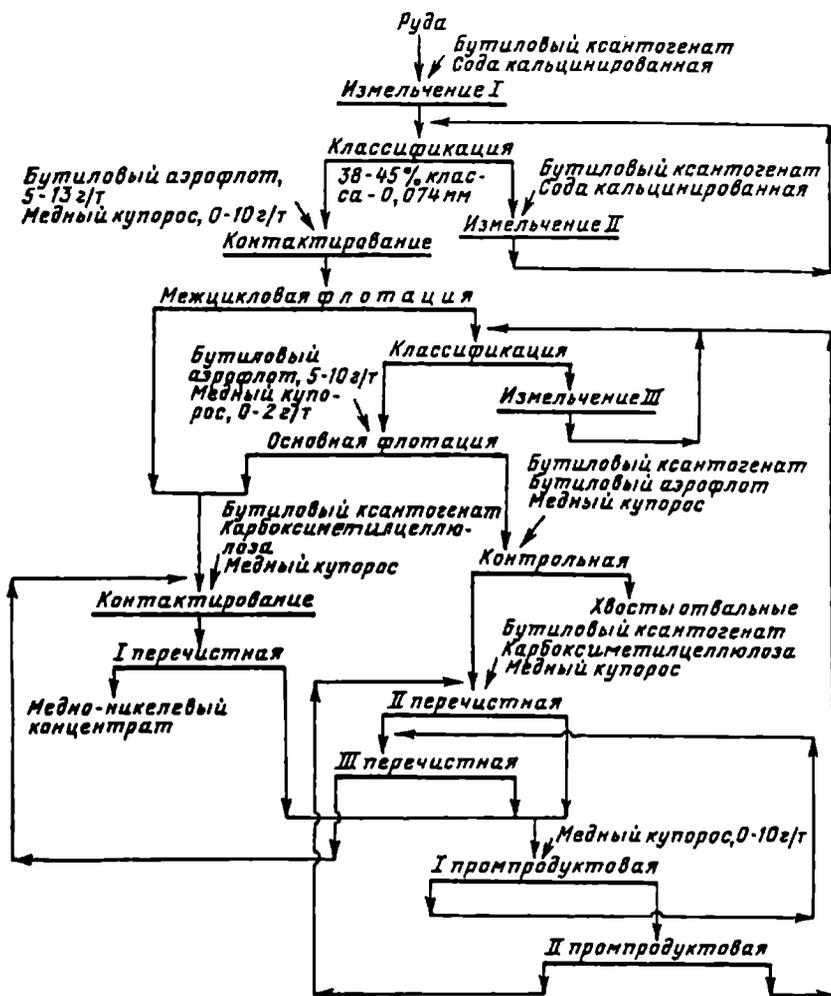


Рис. 10.7. Технологическая схема и режим обогащения руд на фабрике «Печенганикель-1»

раздельного обогащения рядовых, оталькованных и трудно-обогатимых руд на комбинате «Печенганикель» показали возможность повысить извлечение никеля на 4 %, меди — на 3,3 %, кобальта — на 3,55 % (Блатов, 1998) и одновременно улучшить качество коллективного концентрата, получаемого при обогащении оталькованных руд (Блатов и др., 1988).

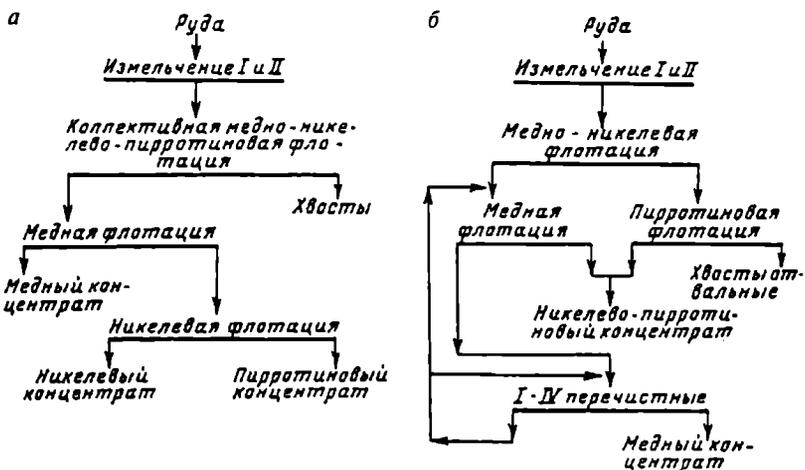
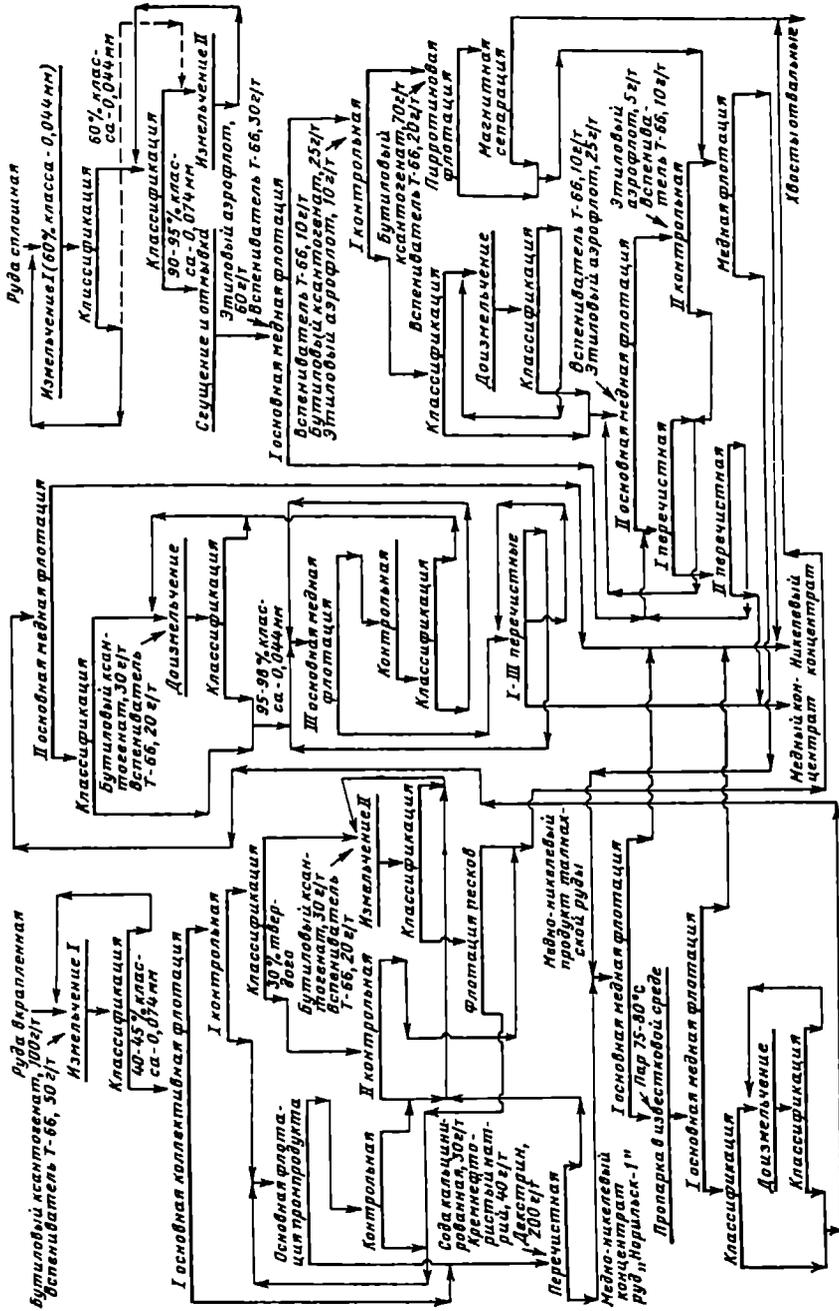


Рис. 10.8. Принципиальные схемы обогащения медно-никелевых руд на фабриках «Крейтон» (а) и «Томпсон» (б)

Схемы коллективной флотации с последующим разделением коллективного концентрата (рис. 10.8—10.10) применяются обычно, как и схемы прямой селективной флотации, например сплошных медно-никелевых руд, в тех случаях, когда соотношение содержаний меди и никеля в концентрате (или исходной руде) превышает 2. В процессе селективной флотации получают медный, никелевый, никель-пирротимовый и иногда самостоятельный пирротимовый концентраты (см. рис. 10.8—10.10). Предварительная коллективная флотация при этом позволяет несколько усреднить вещественный состав подлежащего дальнейшему разделению сульфидного продукта. По такой схеме работают, например, Норильская фабрика (см. рис. 10.9) в России, фабрика «Каталаhti» (см. рис. 10.10) в Финляндии и некоторые другие фабрики.

Схема коллективной флотации всех сульфидов с последующим их разделением является эффективной и рациональной, когда все (или почти все) никелевые минералы в руде обладают более или менее одинаковой флотируемостью. Однако чаще никель в рудах представлен сравнительно хорошо флоти-

Рис. 10.9. Технологическая схема и режим обогащения вкрапленных руд месторождения «Норильск-1»



Бутиловый концентрат, 100 г/т
 Вспениватель Т-66, 30 г/т

Руда слюшная
 Измельчение I (60% класс - 0,044 мм)

Измельчение I
 Классификация
 40-45% класс - са - 0,074 мм

Классификация
 60% класс - са - 0,044 мм
 Классификация
 90-95% класс - са - 0,074 мм
 Измельчение II

Основная коллективная флотация
 I контрольная
 Классификация
 30% твердого
 Бутиловый концентрат, 30 г/т
 Вспениватель Т-66, 20 г/т
 Измельчение II

Основная медная флотация
 Вспениватель Т-66, 10 г/т
 Бутиловый концентрат, 25 г/т
 Этиловый аэрофлот, 10 г/т
 I контрольная

Контрольная
 Сода кальцинированная, 30 г/т
 Аэротехнический, 40 г/т
 Доксилин, 200 г/т
 Перечистная
 Медно-никелевый продукт таллосной руды

Бутиловый концентрат, 70 г/т
 Вспениватель Т-66, 20 г/т
 Пиротининовая флотация
 Классификация
 Доизмельчение
 Классификация

Основная медная флотация
 Пар 75-80°C
 Пропарка в изобутановой среде
 I контрольная
 Классификация
 Доизмельчение
 Классификация

Вспениватель Т-66, 10 г/т
 Этиловый аэрофлот, 25 г/т
 II перечистная
 I перечистная
 II перечистная
 Медная флотация

Классификация
 Вспениватель Т-66, 10 г/т
 Этиловый аэрофлот, 25 г/т

Магнитная сепарация
 Вспениватель Т-66, 10 г/т
 Этиловый аэрофлот, 5 г/т
 Вспениватель Т-66, 10 г/т
 I контрольная
 Медная флотация

Медный концентрат

Хвосты отвалы

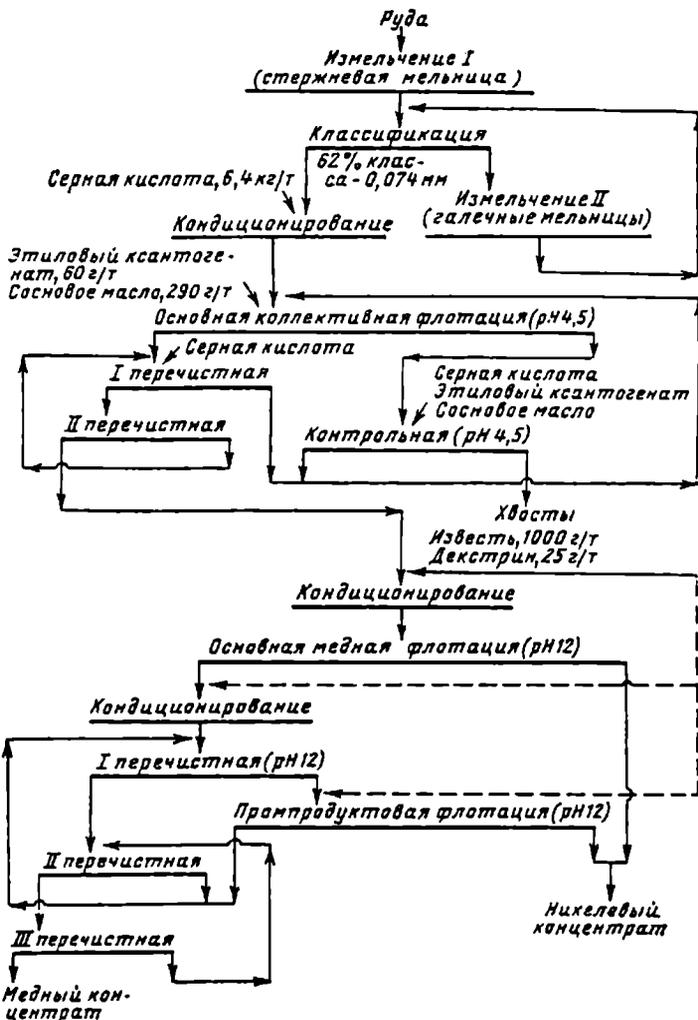


Рис. 10.10. Технологическая схема и режим обогащения медно-никелевых руд на фабрике «Каталахти»

рующимся пентландитом и частично окисленным с поверхности никеленосным пирротинном, который флотируется значительно хуже. В таких случаях сначала флотируют пентландит и легкофлотирующуюся часть никеленосного пирротина вместе с сульфидами меди (чаще всего халькопиритом) с последующим разделением получаемого медно-никелевого концентрата, а за-

тем из хвостов коллективной флотации доизвлекают трудно-флотируемую часть пирротина в виде бедного никельсодержащего концентрата (см. рис. 10.8, б, 10.9). При флотации пирротина по такой схеме можно создать условия для наиболее полного его извлечения (применить сильные собиратели, организовать большой фронт флотации и т. д.). Бедный никельсодержащий пирротинный концентрат присоединяется обычно к богатому никелевому концентрату, получаемому при разделении коллективного медно-никелевого концентрата.

При разделении коллективного концентрата депрессируют флотацию пирротина и пентландита и флотируют минералы меди. Никель, попавший в медный концентрат, теряется при металлургическом переделе, тогда как медь, перешедшая в никелевый концентрат, извлекается практически полностью (Гудима и Шейн, 1975).

Комбинированные магнитно-флотационные схемы переработки медно-никелевых руд (рис. 10.11—10.13) применяются при наличии в рудах значительных количеств никеля и меди, обусловленных выделениями сильномагнитных (моноклинных) разновидностей пирротина.

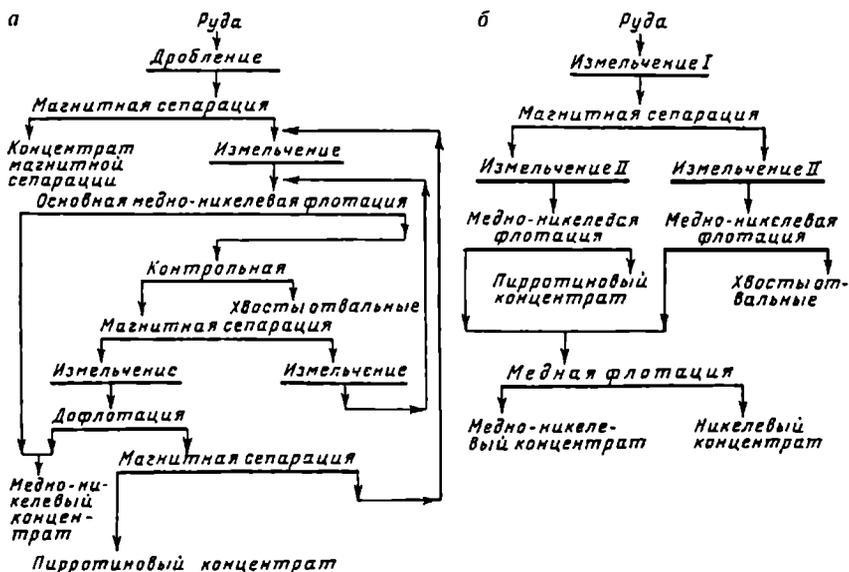


Рис. 10.11. Принципиальные схемы обогащения медно-никелевых руд на фабриках «Фалконбридж» (а) и «Камбалда» (б)

Магнитная сепарация может применяться для удаления крупных выделений пирротина из дробленой руды (см. рис. 10.11, *а*), разделения исходного питания флотации на магнитную и немагнитную фракции, для переработки каждой из которых могут быть созданы наиболее оптимальные условия последующей флотации (см. рис. 10.11, *б*; 10.12; 10.13, *а*), доизвлечения пирротина из различных продуктов флотации (см. рис. 10.11, *а*; 10.12; 10.13, *б*). Так, рассмотрение предложенных магнитно-флотационной, обжиг-магнитно-флотационной и флотационно-магнитной схем обогащения норильских медно-никелевых руд показало (Волянский и др., 1989), что выделение пирротина в голове процесса позволит повысить качество медного и никелевого концентратов, уменьшить фронт флотации, сократить расход флотореагентов, улучшить экологические условия на металлургических заводах за счет выведения части пирротина из пирометаллургического производства.

На фабриках «Фруд Стоби» и «Кларабелл» (см. рис. 10.12) удаляют до 70 % пирротина магнитной сепарацией руды, измельченной до 15 % класса +0,2 мм. Немагнитную фракцию флотируют с получением коллективного медно-никелевого концентрата и концентрата контрольной флотации, который на фабрике «Кларабелл» объединяют с магнитным пирротинным концентратом и перекачивают на фабрику «Коппер Клифф».

На фабрике «Коппер Клифф» (см. рис. 10.12) сначала удаляют магнитный моноклинный пирротин. После повторной магнитной сепарации и доизмельчения немагнитной фракции с целью раскрытия зерен халькопирита и пентландита проводят двухстадийную флотацию: на 1-й стадии получают коллективный концентрат, а на 2-й, проводимой в известковой среде, — никелевый концентрат, удаляя пирротин с хвостами флотации. На фабрике «Фруд Стоби» имеется свой цикл удаления пирротина (см. рис. 10.12).

Во всех случаях комбинирование методов флотации и магнитной сепарации позволяет более эффективно решать проблемы комплексного использования медно-никелевых руд с получением или коллективных медно-никелевых концентратов с оптимальным соотношением содержания меди и никеля в них (см. рис. 10.11; 10.12; 10.13, *а*), или одноименных медных и никелевых концентратов (см. рис. 10.12; 10.13, *б*), или медных, никелевых и пирротинных концентратов (см. рис. 10.12; 10.13, *а*).

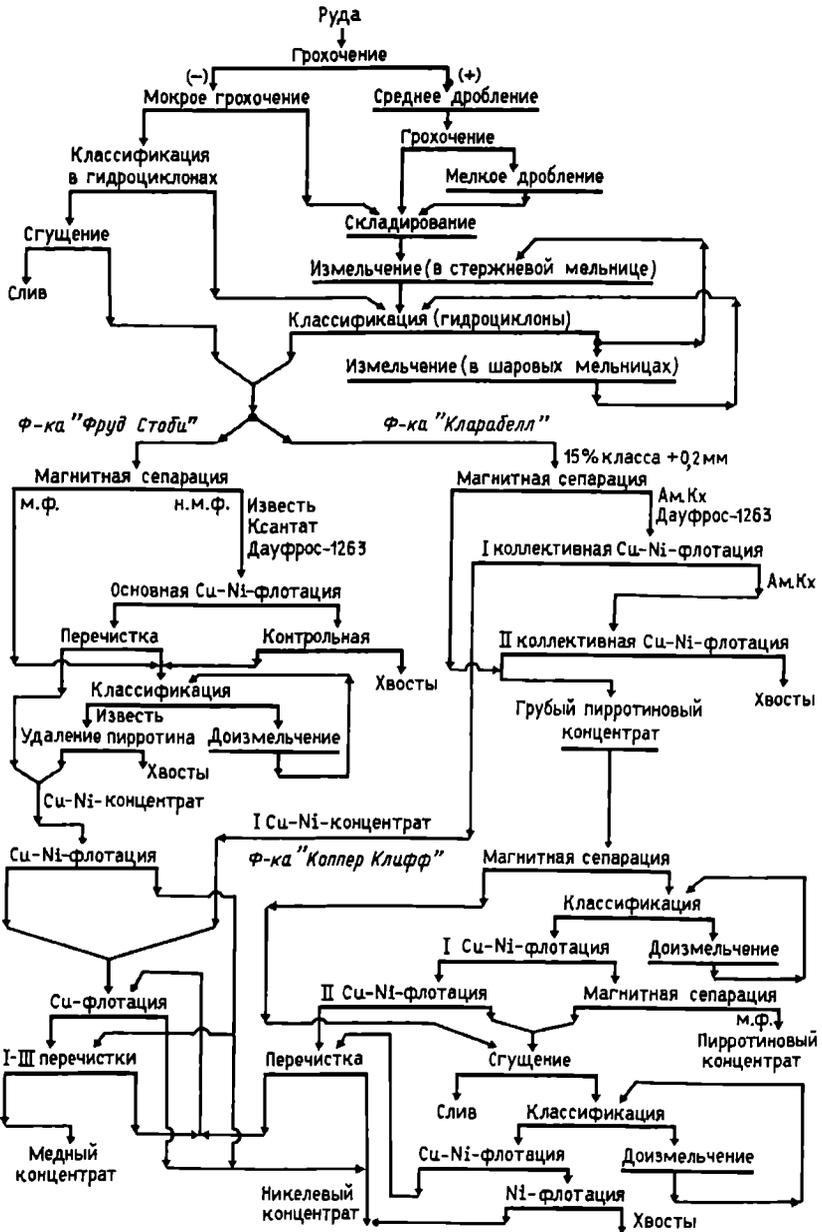


Рис. 10.12. Принципиальные схемы обогащения на фабриках «Фруд Стоби», «Кларабелл» и «Коппер Клифф»

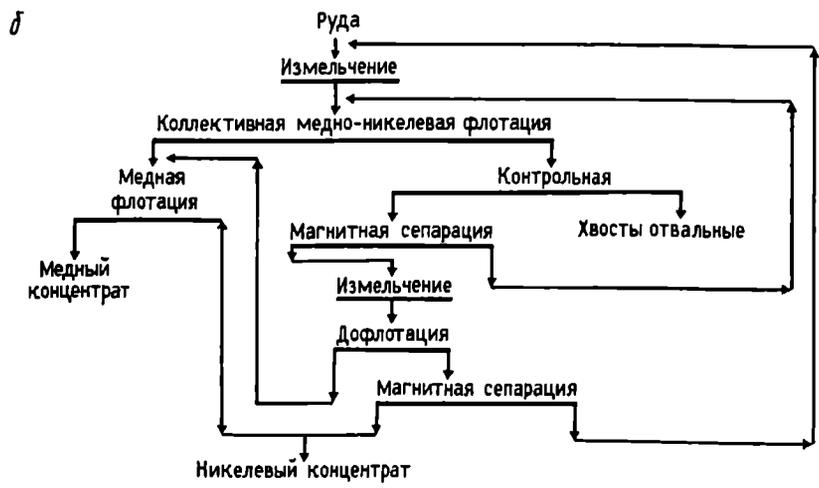
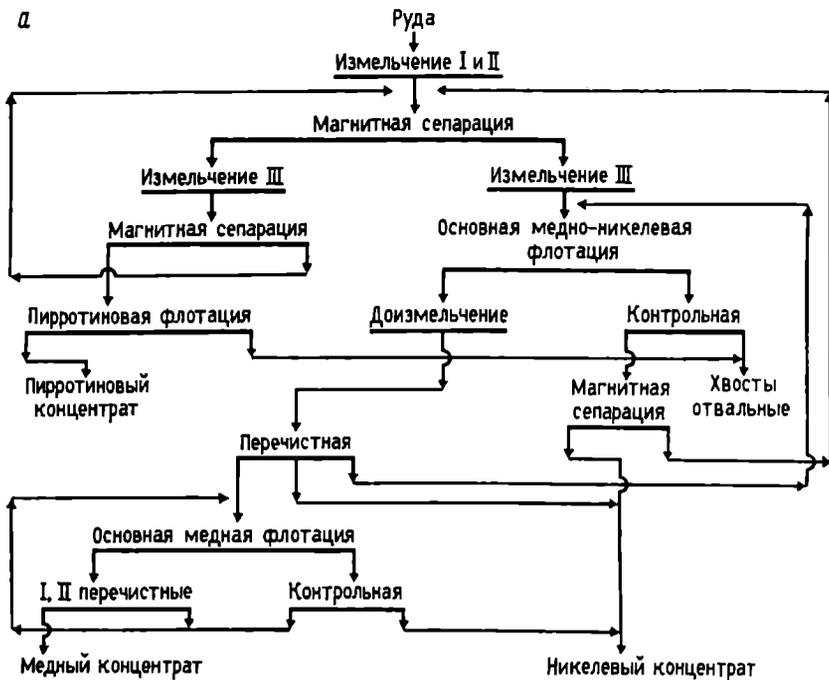


Рис. 10.13. Принципиальные схемы обогащения медно-никелевых руд на фабриках «Линн Лейк» (а) и «Феникус Лейк» (б)

Полнота извлечения ценных компонентов при переработке вкрапленных медно-никелевых руд определяется не только извлечением сульфидов никеля и меди, но и полнотой извлечения никельсодержащего пирротина, с которым связана также иногда значительная часть сопутствующих металлов и элементов (кобальта, селена, теллура, металлов платиновой группы, серебра, золота и др.). Так, недоизвлечение 40—50 % пирротина на некоторых фабриках России приводит к потерям в хвостах флотации 4,7—5,5 % никеля, 0,9—1,3 % меди, 3,0—7,2 % металлов платиновой группы. Причинами недоизвлечения пирротина являются трудности переработки низкосортных никельсодержащих пирротиновых концентратов наряду с отсутствием эффективной технологии очистки их от примесей легкофлотируемых минералов породы. Применение для этих целей магнитной сепарации осложняется наличием немагнитных (гексагональных) разновидностей пирротина в рудах.

Весьма важным для последующей технологии обогащения является снижение содержания мелочи в добываемых рудах, усреднение их состава или переработка по сортам. На фабриках «Фруд Стоби» и «Кларабелл» (см. рис. 10.12), перерабатывающих руды с повышенным содержанием глинистого материала, используют предварительную промывку руды на грохотах с последующим направлением песковой части шламов в гидроциклоны цикла измельчения. Часть песков гидроциклонов возвращают в стержневые мельницы, что позволяет снизить износ стержней и повысить степень использования электроэнергии (Агаг, 1990).

Дробление руды ведется в основном по трехстадиальной схеме до крупности 9,5—19,0 мм (Давыдова и Аккуратова, 1975).

Улучшению показателей селективной флотации минералов, снижению потерь металлов в пирротиновом концентрате и отвальных хвостах способствует применение предварительной концентрации руд, характеризующихся наличием крупных выделений сульфидов в них (в виде жил, участков сплошных и брекчиевидных выделений и др.), с использованием методов гравитации (в тяжелых суспензиях, на отсадочных машинах, винтовых сепараторах и т. д.), магнитной сепарации и флотоотсадки. Предварительную концентрацию руд используют, например, на фабриках «Кларабелл», «Камбалда», «Фалконбридж», «Линн Лейк», «Норильск-1» (Давыдова и Аккуратова,

1975). На Норильской фабрике общим для всех типов руд является предварительная концентрация крупных классов (+5 мм) руды в тяжелых суспензиях, мелких классов (-5 мм) — на отсадочных машинах с последующим обогащением тяжелой фракции по схеме прямой селективной флотации, а легкой фракции — по коллективно-селективной схеме. Проведенные С.С. Шахматовым и Н.Ю. Шахматовой исследования показали целесообразность использования для выделения свободных зерен сульфидных минералов в циклах измельчения флотоотсадочных машин (Абрамов, 1993).

На Талнахской фабрике тяжелосреднее обогащение выполняет функцию разделения руды на 2 сорта: вкрапленную и сплошную сульфидную руду, каждая из которых затем обогащается по своей технологической схеме: вкрапленная — по схеме коллективной флотации с последующим разделением коллективного концентрата на медный и никелевый, а сплошная сульфидная — по схеме прямой селективной флотации с получением медного, никелевого и пирротинового концентратов.

Альтернативным способом решения задачи разделения руды на технологические сорта является процесс избирательного измельчения сульфидной части руды с последующим разделением по крупности на вкрапленную руду и сплошную сульфидную. Относительно прочная порода в этом случае играет роль дробящих тел по отношению к менее прочной сульфидной массе, которая измельчается в 2,5 раза легче. Максимальная избирательность измельчения наблюдается тогда, когда измельчение осуществляется шарами с максимальной механической энергией, составляющей 70—100 % от энергии начала разрушения частиц малопрочного компонента максимальной крупности (Яценко, 1986).

Для подготовки руд к флотации широко используются (на фабриках «Харди», «Томпсон», «Каталакти», «Камбалда» и др.) процессы самоизмельчения и рудно-галечного измельчения на второй стадии измельчения (Давыдова и Аккуратова, 1975). Применение цильпесба при измельчении в шаровых мельницах на фабриках «Бонг Рейндж» (Либерия), «Норильская» и «Талнахская» (Блатов, 1998) позволило обеспечить более полное раскрытие сростков при повышении удельной производительности мельниц и снижении удельного расхода электроэнергии на 7—8 %.

Обогащение медно-никелевых руд производится обычно по разветвленным схемам. Применение раздельной флотации песков и шламов (например, на фабриках «Норильск-1», «Линн Лейк» и др.), развитие стадильности обогащения (например, на фабрике «Манибридж» — см. рис. 10.6, б) с межцикловой флотацией в рудном цикле (например, на фабрике «Норильск-1» — см. рис. 10.9) позволяют существенно улучшить показатели обогащения руд (Абрамов, 1983). Эффективность стадильных схем обогащения с выводом шламов в отдельные циклы флотации обусловлена легкой шламуемостью, окисляемостью и обычно неравномерной вкрапленностью сульфидов никеля и никеленосного пирротина (Митрофанов, 1967).

Для сильно оталькованных руд наиболее целесообразными могут оказаться схемы флотации с ограниченным направлением промежуточных продуктов в основные операции обогащения, с переработкой их в отдельных циклах и выделением отвальных хвостов, представленных преимущественно флотоактивными силикатами породы. Следует отметить, однако, что проблема флотации шламов, требующих тонкой регулировки процесса диспергации и селективной флокуляции сульфидных минералов, пока не решена, несмотря на проведение большого объема исследований в этом направлении (Абрамов, 1993; Митрофанов, 1967; Эйгелес, 1977).

Схемы циклов флотационного извлечения минералов никеля отличаются простотой: они состоят из одной, двух, редко трех операций, что объясняется легкой окисляемостью никельсодержащих минералов, приводящей к их депрессии. Для повышения общего извлечения никеля хвосты коллективной флотации обычно направляют в цикл контрольных флотаций, осуществляемых после доизмельчения песковой фракции поступающего материала (Давыдова и Аккуратова, 1975).

10.4. РЕЖИМЫ КОЛЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ ПИРРОТИНА

При коллективной флотации медно-никелевых руд стремятся возможно полнее извлечь все сульфиды, в том числе и никеленосный пирротин, содержание никеля в котором может

достигать 1,7 % (Абрамов, 1983). Если пирротин не удается достаточно полно перевести в коллективный концентрат, то его доизвлекают после дополнительной активации из хвостов коллективной медно-никелевой флотации (см. рис. 10.8, б, 10.10 и 10.12). Сложность схемы коллективной флотации (в том числе с дофлотацией пирротина) находится в прямой зависимости от сложности руд и обычно возрастает с уменьшением отношения никеля к меди в них.

Необходимая крупность измельчения вкрапленных медно-никелевых руд перед их коллективной флотацией изменяется в широких пределах: от 40 % класса $-0,074$ мм (на фабрике «Вуонос») до 40 % класса $-0,044$ мм (на фабрике «Коппер Клифф»). На большинстве фабрик она составляет около 60 % класса $-0,074$ мм (Давыдова и Аккуратова, 1975; Абрамов, 1983).

Для оптимизации цикла измельчения используются гранулометры (фирм «Денвер Аутоматикс», «Оутокумпу» и др.). Оптимизация измельчительно-флотационного цикла на фабрике «Хитура» осуществляется на базе анализаторов гранулометрического и вещественного состава «Курьер» (фирмы «Оутокумпу») в пульпе, содержащей до 50 % твердого. Методом определения является измерение поглощения узкого сканирующего лазерного луча. В секунду проводится измерение размеров до 200 тыс. частиц крупностью 1—1000 мкм. Размер частиц определяется по длине импульса поглощения луча, движущегося с заданной скоростью. Анализатор «Курьер» для определения содержания элементов с малым атомным весом основан на рентгенодифракционном анализе, для более тяжелых элементов используется «Курьер 40» с рентгенофлюоресцентным принципом (Suttil, 1990).

Флотационное извлечение сульфидов меди и никеля и никеленосного пирротина в коллективный концентрат осуществляют с применением сильных собирателей. В России применяют бутиловые ксантогенаты (100—200 г/т) и аэрофлот (100—200 г/т), на фабриках Канады и Финляндии — амиловый или смесь амилового и изопропилового ксантогенатов (при среднем расходе каждого из них около 80 г/т) (Абрамов, 1983, 1993). Наилучшие результаты флотации на Норильской фабрике были достигнуты при использовании сочетания этилового ксантогената с амиловым эфиром гексилксантогеновой кислоты (Блатов, 1998), на некоторых других фабриках — бутилового

ксантогената с аполярными углеводородами (Щербаков и др., 1989). Извлечение никеля из виоларитовых руд месторождения «Лейнстер» возросло с 76 до 83 % при использовании атомизированного кондиционирования 6 весовых процентов диксантогената в ксантогенатном растворе. Наблюдалось также улучшение селективности отделения извлекаемых сульфидных минералов от пирита (Nott и Manlapig, 1994).

Для повышения извлечения сульфидов никеля из руд к настоящему времени предложены также алкилтретиокарбонаты, ксантогенаты, изготовленные на основе 2-диалкиламинов этиловых спиртов и гидроксидов 2-оксиэтилтриалкиламмониевых соединений, нефтяные сульфиды (Шубов и др., 1990). Однако эти собиратели пока не нашли промышленного применения из-за их дефицитности или токсичности. Аполярные собиратели улучшают флотацию сульфидных минералов, но часто не обеспечивают достаточно селективного их извлечения в пенный продукт из-за интенсификации при этом флотации легкофлотируемых алюмосиликатов (талька, серицита, хлорита и др.).

В качестве основных пенообразователей в странах бывшего СССР используются аэрофлот и Т-66, на фабриках других стран — сосновое масло, флотол, дауфрос, метилизобутилкарбинол (Давыдова и Аккуратова, 1975; Абрамов и др., 1991 b).

Наибольшее распространение получила коллективная флотация медных и никелевых минералов в естественной слабощелочной среде (рН 8—9) или щелочной среде (рН 9—10), создаваемой загрузками соды (до 2,2 кг/т), например на фабрике «Рэнкин». Известь для этих целей не используется из-за депрессирующего действия катионов кальция на никельсодержащие минералы (см. рис. 10.1). Применение соды в качестве регулятора рН позволяет нейтрализовать вредное влияние солей кальция, появление которых обусловлено попаданием бетона в руду в процессе горных работ (например, на фабрике «Шебандован»), обработкой оборотных вод известью с целью снижения концентрации в них ионов металлов (например, на фабриках в Сэдбери (Канада)), частичным растворением оксида кальция пород при измельчении вкрапленных руд (например, на фабриках в России). Чтобы снизить выброс сернистого газа в атмосферу при плавке, на обогатительных фабриках удаляют из концентратов максимальное количество пирротина, не содержащего никель. Однако попытки задепрессировать пирротин оказались неудачными. Наилучшие с экономической точки

зрения результаты достигаются, когда наиболее богатая никелем часть пирротина извлекается в никелевый концентрат, а бедный никелем пирротин — в хвосты, т.е. технологию целесообразно строить на кинетике флотации.

Применение соды и в этом случае является наиболее целесообразным, так как одной из функций соды при флотации сульфидных медно-никелевых руд является регулирование кислородного режима рудной пульпы вследствие ее ингибирующего воздействия на продукты износа мелющих тел и поглотимость кислорода пульпой (Долженкова и др., 1987). Применение ее увеличивает скорость флотации пентландита, халькопирита и снижает существенно скорость флотации пирротина. В результате использования соды на канадских фабриках («Томпсон», «Шебандован» и др.) удалось резко снизить содержание пирротина (до 20—30 %) в медно-никелевых концентратах (Блатов, 1998).

Регулирование кислородного режима флотации необходимо также при переработке медно-никелевых руд, содержащих моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и ряд других аналогичных минералов, процесс окисления которых протекает весьма интенсивно и сопровождается ухудшением технологических показателей, например на Талнахской фабрике (Нарышкин и др., 1986). Замена воздуха азотом повышает извлечение никеля и меди в коллективный концентрат без снижения его качества (Манцевич и др., 1993).

Очевидно, что при получении коллективного медно-никелевого концентрата $[\text{Kx}]$ должна быть не меньше минимально необходимой $[\text{Kx}]$ для флотации пентландита [уравнение (X.1)].

Анализ влияния избыточной концентрации ксантогената по сравнению с необходимой при флотации пентландита на содержание никеля в хвостах межцикловой флотации, например на Ждановской обогатительной фабрике (Абрамов и Сафин, 1979), показал (см. рис. 10.3, кривая 3), что превышение концентрации ксантогената в пульпе по сравнению с необходимой в несколько раз не приводит к какому-либо заметному снижению содержания никеля в хвостах межцикловой флотации. Увеличение концентрации ксантогената (даже десятикратное) в пульпе сверх необходимой по уравнению (X.1) не приводит также к повышению извлечения никеля в концентрат (см. рис. 10.3, кривая 2).

При получении коллективного медно-никелево-пирротинового концентрата [Кх] должна быть не меньше необходимой для флотации пирротина [уравнение (3.31)]. В то же время значительное превышение ее по сравнению с необходимой [уравнение (3.31)] приводит к ухудшению технологических показателей по извлечению никеля и качеству коллективного концентрата при обогащении, например, вкрапленных медно-никелевых руд на Норильской фабрике (Абрамов и Самбурский, 1989).

Поддержание оптимальной [Кх] в циклах коллективной медно-никелевой или медно-никелево-пирротиновой флотации в соответствии с уравнениями (X.1) или (3.31) может быть осуществлено при использовании на фабриках системы автоматизации, принципиальная схема которой изображена на рис. IV.25.

Применение извести (180—670 г/т) при коллективной флотации медно-никелевых руд (например, на фабриках «Фекунис Лейк» и «Харди») обычно связано с отделением сульфидов меди и никеля от пирротина, выделяемого в отдельный продукт. Результаты исследований на медно-никелевых рудах норильских месторождений показывают (см. рис. 10.4, в), что максимальное суммарное извлечение меди и никеля в коллективный медно-никелевый концентрат достигается при $\lg K_{\text{фл}} = -13,45$. Это свидетельствует о том, что регулирование цикла коллективной флотации при использовании систем автоматизации (см. рис. 3.34, а) должно производиться по уравнению (X.2) для пентландита. Если часть пентландита тесно ассоциирована с пирротинном, то для более полного извлечения никеля в коллективный медно-никелевый концентрат необходимо будет поддерживать значение $\lg K_{\text{фл}}$ по уравнению (3.46) для пирротина.

При обогащении вкрапленных сульфидных медно-никелевых руд значительная доля потерь цветных металлов обусловлена низким извлечением никеленосного пирротина во флотационный концентрат вследствие избыточного окисления его растворенным кислородом воздуха в пульпе в процессах измельчения и флотации. При медно-никелевой флотации магнитной фракции (например, на фабриках «Фалконбридж», «Харди»), после ее доизмельчения до 98 % класса $-0,074$ мм, в результате предварительной аэрации пульпы достигается прак-

тически полное подавление флотации пирротина (Дуденков и др., 1969). Поэтому процессу подготовки пульпы при флотации медно-никелевых руд уделяется особое внимание. Наряду с регулировкой окислительно-восстановительного потенциала пульпы предлагается также, например, способ подготовки пульпы к флотации, по которому сначала подаются активатор (медный купорос) и триметил-нонил-эфир полиэтилен-гликоля и пульпа перемешивается в течение нескольких минут в щелочной среде, создаваемой карбонатами щелочных металлов, гидроксидом аммония, их смесью или гидроксидом калия, натрия или кальция. Затем пульпа перемешивается в течение 10—30 мин с амиловым ксантогенатом и, наконец, в течение 10 мин — с силикатом натрия (Дуденков и др., 1969).

Оптимизация медно-никелевой флотации на фабрике «Ваммала» осуществляется системой ОК—PCF. Для контроля депрессии сульфидов железа используется пирротинный электрод. Целевой функцией системы является достижение экономического максимума (Suttill, 1990).

Для улучшения активации никеленосного пирротина и никелевых минералов медным купоросом иногда предварительно подают немного сернистого натрия (Фишман и Соболев, 1961). Однако слабокислая среда является более предпочтительной по сравнению со щелочной для активации флотации пирротина медным купоросом (до 50 г/т) или медно-аммиачным комплексом ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), образующимся при смешении аммиака и медного купороса в соотношении 2 : 1.

Слабокислая среда (pH 5,5—6,0) может создаваться щавелевой, сернистой кислотами или продувкой сернистым газом (Абрамов, 1983). После предварительной обработки флотационной пульпы сернистым газом или раствором сернистой кислоты (5 кг/т) никельсодержащий пирротин успешно флотируется с сульфидами меди и никеля в коллективный концентрат, повышая извлечение никеля при снижении содержания в концентрате минералов породы (Петров и др., 1974). Следует отметить, что скорость флотации пентландита в данных условиях также увеличивается, что позволяет сократить фронт флотации на 30—50 % (Блатов, 1998), однако может наблюдаться ухудшение флотируемости его тонких частиц (например, на фабрике «Томпсон») в присутствии диоксида серы (Блатов, 1998).

Повышению общего извлечения никеля и комплексности использования сырья на фабриках способствует распространение технологии более полного извлечения никеленосного пирротина в самостоятельный концентрат, который затем присоединяют к основному никелевому концентрату или подвергают металлургической переработке с извлечением из него меди, никеля, железа и других сопутствующих элементов. Получаемые на обогатительных фабриках пирротиновые концентраты содержат 0,75—1,0 % никеля, 0,05—0,80 % меди и 40—58 % железа (Абрамов, 1983).

Качество коллективных медно-никелевых и медно-никелево-пирротиновых концентратов зависит от эффективности депрессии минералов породы при флотации.

Для депрессии флотоактивных силикатных минералов этой породы используются органические депрессоры (150—400 г/т): карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), сульфозефире целлюлозы (СЭЦ), этан-сульфонат-целлюлоза (ЭСЦ), медно-аммиачные растворы целлюлозы. На фабриках применяют также крахмал (например, на фабрике «Рэнкин»), жидкое стекло (например, на фабрике «Коппер Клифф»), смесь пирофосфата натрия (160 г/т) и гуартека (150 г/т), представляющего собой смолу дерева гуар (например, на фабрике «Линн Лейк»), декстрин и реагенты фирмы «Цианамид» серий 633 и 710 в операциях основной флотации и перечистках коллективного концентрата (как, например, на фабриках «Вуонос» и «Линн Лейк»).

При флотации в щелочной среде, создаваемой загрузками соды (0,5—3,0 кг/т), при рН 7,5—9,5 лучшие результаты получены при применении КМЦ. Использование данного реагента на медно-никелевых фабриках России вместо жидкого стекла позволило без снижения извлечения никеля повысить его содержание в концентратах при снижении в них содержания оксида магния. Кроме того, при использовании КМЦ (или других производных целлюлозы) значительно увеличивается скорость осветления продуктов флотации, в результате чего снижаются потери ценных металлов со сливами сгустителей концентратов и промпродуктов, а также обеспечивается возможность применения во флотации оборотных вод (Абрамов, 1983). На комбинате «Троян никель» (Зимбабве) при переработке «тальковых» руд наиболее эффективным депрессором является также КМЦ, а при переработке «антигоритовых» руд — гуамовые произ-

водные (Hannah и Chiwara, 1987). Селективным депрессирующим действием на силикатные минералы типа талька и пирофиллита обладают гемицеллюлозы (Panzer и др., 1990).

Существенное значение имеет место загрузки производных целлюлозы: при подаче КМЦ в операции основной и контрольной флотаций снижается извлечение никеля, подача КМЦ в перечистные операции позволяет повысить качество концентратов при меньших расходах, избежать снижения извлечения никеля. Качество концентрата повышается, если в раствор КМЦ перед подачей его в процесс добавить соду в количестве 1500 г/т чернового концентрата или 500 г/т руды. Оптимальная концентрация растворов КМЦ по эфирам — не выше 1,5 % или 3 % по техническому продукту. При повышении концентрации применяемого раствора КМЦ снижается качество концентрата. В присутствии ионов магния депрессия флотации талька резко усиливается, особенно при pH более 10. Практика применения КМЦ показывает, что после загрузки КМЦ перед флотацией требуется непродолжительное (2—3 мин) и малоинтенсивное перемешивание пульпы.

Наиболее эффективная депрессия флотоактивных силикатов достигается в слабокислой среде (pH 3—5), создаваемой загрузкой серной, щавелевой или сернистой кислоты (например, на фабриках «Линн Лейк», «Каталахти», «Камбалда» и др.). Предпочтительными депрессорами в этом случае являются СЭЦ и ЭСЦ (Абрамов, 1983; Богданов и др., 1990).

Введение кислотной флотации (при pH 2,0—5,5) на финских фабриках «Каталахти» (см. рис. 10.10) и «Хитура» позволило снизить содержание силикатов в концентрате с 20—50 % MgO до оптимального количества (4—6 % MgO), определяемого экономическими показателями плавки никелевого концентрата во взвешенном состоянии.

На фабрике «Каталахти» (см. рис. 10.10) флотацию всех сульфидов в коллективный концентрат при pH 4,5—5,5 ведут с подачей в процесс серной кислоты, этилового ксантогената (60 г/т) и соснового масла. Серную кислоту подают в голову основной, контрольной и перечистой флотаций для депрессии легкофлотируемых силикатных минералов и создания необходимого значения pH среды. Расход ее колеблется в значительных пределах (в зависимости от содержания в руде карбонат-

ных минералов) и составляет около 6,4 кг/т (Давыдова и Аккуратова, 1975). На фабрике «Хитура» для улучшения депрессии флотоактивных силикатов и нейтрализации вредного действия шламов мягкой глинистой породы флотацию проводят в более кислой среде (рН 2,0—3,5), создаваемой серной кислотой (10 кг/т), с добавками КМЦ.

Применение «кислотной» технологии, помимо резкого понижения содержания силикатов в концентрате, позволяет также повысить, например на фабрике «Каталаhti», извлечение никеля на 3 % и серы — на 28 % (Давыдова и Аккуратова, 1975) за счет улучшения флотируемости сульфидных минералов в этих условиях (Heiskanen и др., 1991; Kirjavainen и др., 1989). Однако при рН менее 3,5—4,0 начинается разложение ксантогената и его расход, например, на фабрике «Хитура» возрастает до 0,5—1,5 кг/т (Абрамов, 1983; Давыдова и Аккуратова, 1975).

Флотация талька в голове процесса с пенообразователем монтанолом применяется на фабрике «Вуонос» в Финляндии. Испытания данной технологии на Ждановской фабрике в России привели к заметным потерям никеля (11,8 %) и меди (29,6 %) в тальковом продукте. Для снижения потерь металлов в тальковом продукте необходимо применять (по данным С.И. Горловского и Г.И. Шоршера) реагенты, диспергирующие воздух, но не стабилизирующие пену. По данному принципу испытанные реагенты располагаются в ряд: гексиловый спирт < монтанол < изобутиловый спирт < этилцеллозол, подтвержденный в промышленных условиях Ждановской фабрики (Блатов, 1998). Однако внедрение технологии с флотацией талька в голове процесса связано с проблемой очистки оборотных вод от органических реагентов, чтобы избежать больших потерь металлов в тальковом продукте, и исключением подачи ксантогената в цикл измельчения, что существенно снижает извлечение никеля (Блатов, 1998).

10.5. РЕЖИМЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Коллективный медно-никелевый концентрат подвергается флотационному разделению, если соотношение содержаний меди и никеля больше 2. Разделение концентратов после их до-

измельчения (иногда до 85—90 % класса $-0,044$ мм) основано на депрессии флотации пентландита и пирротина в щелочной среде (рН 9—12), создаваемой известью (Абрамов, 1983; Давыдова и Аккурадова, 1975).

Если часть меди в концентрате представлена кубанитом и талнахитом, депрессирующимися в сильнощелочной среде, то селективная флотация минералов меди осуществляется в нейтральной или слабокислой среде (рН 5,5—7,5) в присутствии сульфата натрия (до 700 г/т) после предварительной аэрации в течение 20 мин с целью окисления и депрессии никельсодержащих сульфидов. На Норильской фабрике для депрессии никелевых минералов вместо извести применялся бисульфат кальция в нейтральной среде (Абрамов, 1983).

На подавляющем большинстве фабрик разделение коллективного медно-никелевого концентрата ведется в сильнощелочной известковой среде (рН 11). Однако депрессирующего действия извести на пентландит оказывается не всегда достаточно для эффективного его отделения от сульфидов меди. Поэтому показатели селективной флотации сульфидов меди и никеля улучшаются при небольших добавках к извести других депрессоров никельсодержащих минералов.

Так, на фабрике «Линн Лейк» для усиления депрессии флотации пентландита при разделении медно-никелевых концентратов помимо извести (360 г/т) загружают небольшое количество цианида (1 г/т). На фабрике «Коппер Клифф» (см. рис. 10.13, а) при разделении коллективного концентрата используют известь, цианид и пар, что позволяет получать медный концентрат, содержащий более 19 % меди и менее 1 % никеля. Известь подают в основную флотацию, цианид — в первую переочистку, пар — в зумпфы насосов питания переочисток с целью поддержания температуры пульпы в них 35—40 °С. Усовершенствованный метод разделения включает аэрацию пульпы с известью, концентрация которой близка к насыщенному раствору. Предполагается, что при этом имеет место селективное разложение адсорбированного на поверхности пентландита ксантогената.

Следует отметить, что после такой депрессии пентландит очень трудно активировать, поэтому цианид применяется при селективной флотации медно-никелевых концентратов только в тех случаях, когда никелевый концентрат получают в виде хвостов медной флотации (Фишман и Соболев, 1961).

На Норильской фабрике при переработке медистых и вкрапленных руд Талнахского месторождения выявилась необходимость применения в качестве депрессоров пентландита и пирротина наряду с известью сульфита и иногда гексаметафосфата натрия (Абрамов, 1983).

На некоторых фабриках для усиления депрессирующего действия извести применяют небольшие добавки органических коллоидов (Saari, 1986). Так, на фабрике «Каталахти» (см. рис. 10.10) коллективный концентрат разделяют в сильнощелочной известковой среде (при pH 12) с добавками декстрина (Давыдова и Аккуратова, 1975). На фабрике «Томпсон» (см. рис. 10.8, б) основную флотацию при разделении коллективного концентрата проводят с известью (750 г/т), а перечистки медного концентрата — с применением в качестве подавителя минералов никеля реагента № 633 (40 г/т) фирмы «Цианамид», изготавливаемого на основе декстрина. Расход извести на фабриках невысок и составляет в среднем около 1500 г/т концентрата (Давыдова и Аккуратова, 1975). При наличии в медном концентрате графита для его депрессии используется тритиокарбонат (Блатов, 1998).

В некоторых случаях для эффективного разделения коллективного концентрата необходимо предварительное удаление собирателя с его поверхности. Для этого используют известь (0,7—1,0 г/л свободного СаО), избыток которой вместе с десорбированным собирателем и пенообразователем перед основной медной флотацией удаляют промывкой или активированным углем. Предварительная пропарка концентрата при температуре 80 °С позволяет понизить расход извести и улучшить условия селективной флотации (Абрамов, 1983).

Осуществление пропарки медно-никелевых коллективных продуктов в известковой среде вместо отмывки реагентов на Норильской фабрике позволило упростить схему селективной флотации, высвободить несколько сгустителей, увеличить производительность цикла селективной флотации коллективного концентрата, снизить потери меди и никеля в разноименных концентратах, расход извести, воды и электроэнергии. Оптимальными условиями пропарки являются: нагрев пульпы до 65—70 °С, концентрация свободной СаО около 300 г/м³ пульпы при переработке коллективных продуктов флотации жильных руд и 600—700 г/м³ — при пропарке коллективных concentra-

тов, полученных из вкрапленных руд (Абрамов, 1983). Перед основной медной флотацией коллективный концентрат доизмельчается до 90—93 % класса $-0,044$ мм и подвергается аэрации с добавками аэрофлота. Без этой операции флотация халькопирита протекает очень медленно. Следует отметить, что на селективность разделения меди и никеля существенное влияние оказывает также плотность пульпы в операциях аэрации и флотации: с увеличением плотности выше 25 % твердого селективность разделения резко снижается.

Принципиально возможная схема системы автоматического контроля и регулирования цикла пропарки и селекции медно-никелевого концентрата с использованием количественных соотношений между концентрациями ионов Kx^- , H^+ и $CaOH^+$ [уравнения (3.44)—(3.47), (X.2)] изображена на рис. 10.14.

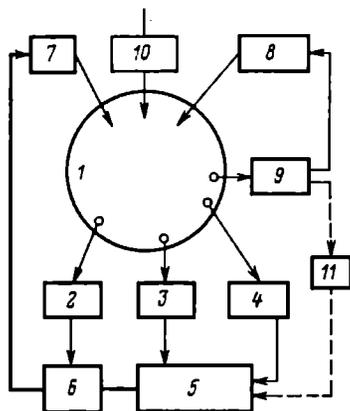
Сигналы датчиков концентрации Kx^- -ионов 3 и рН пульпы 4, установленных в пропарочном чане 1, поступают в функциональный блок 5, вырабатывающий зависимость $C_{Ca^{ан}} = f([Kx^-], pH)$, где $C_{Ca^{ан}}$ — анализируемая концентрация кальций-содержащих ионов.

В качестве задания функциональному блоку 5 используется уравнение (X.2) с соответствующим значением $lg K$ депрессии пентландита (см. рис. 10.4, б) в зависимости от температуры пульпы. Для поддержания заданного значения температуры пульпы и ее плотности предусмотрены две автономные системы стабилизации температуры пульпы 8, 9 и плотности питания 10 в чане пропарки. Время пропарки будет определяться объемом пропарочной емкости.

При отсутствии системы стабилизации температуры пульпы производится коррекция $lg K$ депрессии флотации пентландита в зависимости от температуры, значение которого вычисляется функциональным блоком 11 по уравнению (X.7).

Работа системы, изображенной на рис. 10.14, осуществляется следующим образом: сигналы функционального блока 5 и датчика общей концентрации ионов кальция 2 в пульпе алгебраически суммируются в регуляторе 6 и в зависимости от знака рассогласования производится изменение расхода извести регулятором 7 таким образом, чтобы это рассогласование стало равным нулю.

Рис. 10.14. Принципиальная схема системы автоматического контроля и регулирования цикла пропарки и селективной флотации медно-никелевых концентратов



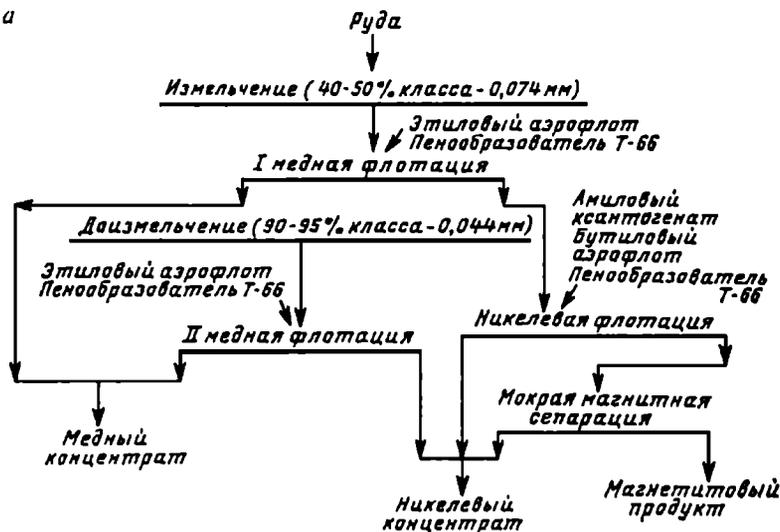
При прямой селективной флотации сплошных сульфидных медно-никелевых руд весьма важной является их раздельная переработка по сортам или типам руд. Использование ее на норильских фабриках позволяет повысить содержание никеля в никелевый концентрат (на 25—40 %),

снизить переход платиноидов в пирротинный концентрат (в 2,0—2,5 раза) и потери никеля и платиноидов с хвостами (примерно на 1 %) (Воронин и Фокина, 1973).

Особенностью технологических режимов селективной флотации сплошных руд по сравнению с полученными из вкрапленных руд коллективными концентратами является еще более тонкое измельчение исходного питания флотации и промпродуктов, поскольку удовлетворительное раскрытие разделяемых минералов достигается только при крупности 90—96 % класса $-0,044$ мм. Не менее важным являются также контроль и поддержание на необходимом уровне степени подготовки пульпы к медной флотации по показателю поглотимости кислорода твердой фазой или значению окислительно-восстановительного потенциала пульпы. Осуществление такой регулировки предполагает использование конструкций азраторов, обеспечивающих необходимый массоперенос кислорода воздуха через жидкую фазу пульпы к поверхности твердой фазы. При отсутствии систем регулирования в условиях селективной флотации может наблюдаться образование минеральных покрытий одинакового состава на разноименных минералах, нивелирующих различие во флотационных свойствах пирротина, пентландита и минералов меди, особенно моихукита.

Если в руде присутствуют кубанит и талнахит, которые депрессируются в сильнощелочной среде, то селективную медную флотацию проводят в нейтральной или слабокислой среде (рН 6,5—7,5) после измельчения в присутствии сульфата натрия (до

а



б

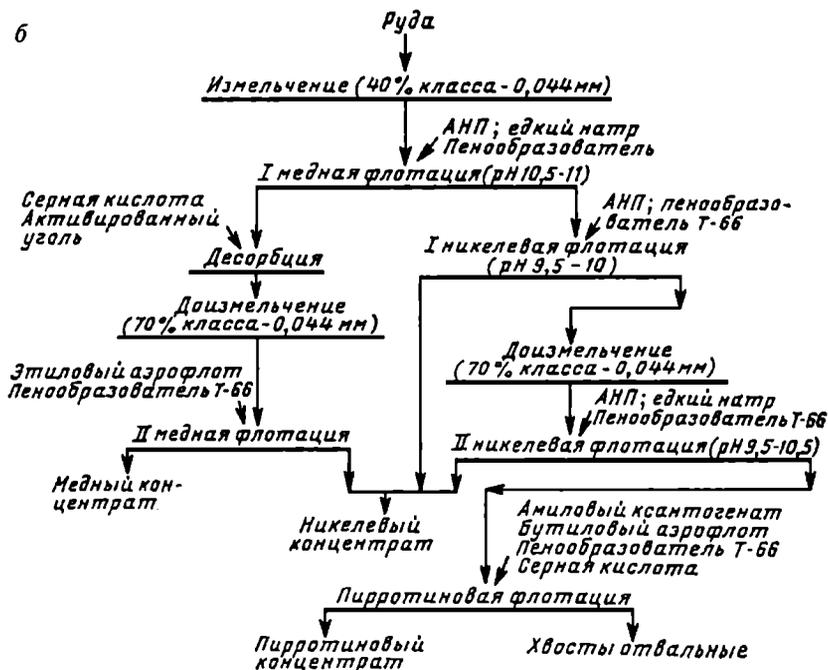


Рис. 10.15. Принципиальные схемы обогащения сплошных медно-никелевых руд с низким (а) и высоким (б) содержанием в них пирротина

700 г/т) и аэрации пульпы примерно в течение 20 мин с добавками серной кислоты (0,5—1 кг/т). Применение бутилового аэрофлота вместо ксантогената и метилизобутилкарбинола в качестве пенообразователя при флотации сульфидов меди улучшает результаты селективной флотации.

Медно-никелевые руды, практически не содержащие пирротина, легко обогащаются (рис. 10.15, а) при флотации с сульфидрильными собирателями с получением в пенном продукте кондиционного медного, а в камерном — богатого никелевого концентрата. При этом используются режимы, принципиально не отличающиеся от режимов разделения коллективных концентратов, получаемых из вкрапленных руд.

При переработке руд с высоким содержанием пирротина (халькопирит-пирротиновых, троилит-кубанитовых и др.) удаление пирротина из медного и особенно из никелевого концентратов, поступающих в плавку, является важнейшей задачей с точки зрения как минимизации выбросов диоксида серы в атмосферу, так и снижения стоимости их металлургического передела. Для этого сульфиды никеля флотируются обычно в щелочной среде, создаваемой известью (до 2 кг/т), с применением ксантогенатов, аэрофлота и пенообразователя. Для флотационного разделения пентландита и пирротина в щелочной среде можно также применять катионный собиратель АНП (до 0,1 кг/т) (рис. 10.15, б).

Максимальная селективность разделения сульфидов никеля и пирротина наблюдается при рН 9 и ограниченном расходе собирателя (Senior, 1994; Senior и др., 1994, 1995), т.е. при минимально необходимой концентрации ксантогената для флотации пентландита в известковой среде [уравнение (X.2)] (Абрамов, 1983).

Эффективность разделения лимитируется плохой флотиремостью крупных и тонких частиц (Senior, 1994; Senior и др., 1994, 1995). Попытки улучшить их флотиремость дополнительными загрузками собирателя или медного купороса сопровождаются активацией флотации пирротина и резким нарушением селективности разделения. Некоторое улучшение его может быть достигнуто кондиционированием песковой фракции питания никелевой флотации с собирателем в отдельном цикле и тщательным регулированием цикла измельчения и классификации материала с целью снижения переизмельчения пентландита (Senior, 1994; Senior и др., 1994, 1995). На Ждановской

фабрике повышение качества никелевого концентрата без снижения извлечения в него никеля было достигнуто за счет раскрытия сростков при доизмельчении черного концентрата до 88 % класса –44 мкм и снижения расхода ксантогената в мельницу доизмельчения (Блатов, 1998).

Эффективность разделения сульфидов никеля и железа в известковой среде возрастает с учетом закономерностей флотации сульфидов при изменении степени окисления их поверхности.

Так, на фабрике «Томпсон» установили, что в определенных условиях аэрации халькопирит и пирротин активируются, а пентландит депрессируется. Однако большой расход ксантогената в этих условиях вызывает флотацию пентландита. Поэтому на фабрике пульпу, представляющую собой насыщенный раствор извести, аэрируют и флотируют халькопирит и пирротин, а затем при большом расходе ксантогената флотируют пентландит и после нескольких перечисток получают богатый никелевый концентрат. Лучшие результаты разделения наблюдаются при более отрицательном окислительно-восстановительном потенциале пульпы, худшие — при более положительном. Тем не менее нет однозначной зависимости селективности разделения от величины окислительно-восстановительного потенциала пульпы (Блатов, 1998).

При обычной аэрации ряд индивидуальной минеральной флотоактивности выглядит так: халькопирит > пентландит > пирротин и несколько по-другому в условиях кислородного дефицита: пентландит > халькопирит > пирротин (Kelebek, 1993). Поэтому при использовании азота вместо воздуха при флотации селективность извлечения пентландита по отношению к пирротину резко улучшается (Волков и др., 1992). Использование азота вместо воздуха на Норильском комбинате в циклах никелевой флотации и флотации никеленосного пирротина позволило резко увеличить содержание в них никеля и уменьшить эмиссию SO_2 на 30—50 % (Манцевич и др., 1993; Рибас и др., 1993; Волков и др., 1992). Дальнейшее повышение содержания никеля в получаемых концентратах может быть достигнуто дополнительной загрузкой карбамидоформальдегидной смолы в известковой среде (при pH 10,8) (Блатов, 1998).

Окислительное кондиционирование и насыщенность пульпы кальцием являются основными факторами, определяющими эффективность подавления пирротина диэтилентриамином

(ДЭТА), используемым на фабрике «Коппер Клифф» (Basilio и др., 1995; Kelebek и др., 1995). Депрессирующее действие данного реагента заключается в удалении с поверхности пирротина активизирующих его флотацию катионов никеля и меди. Наибольшая эффективность его депрессирующего действия наблюдается при флотации незначительно окисленных продуктов. В иных случаях селективность депрессирующего действия ДЭТА на пирротин может быть восстановлена обработкой пульпы сернистым газом и некоторыми другими серосодержащими реагентами (Basilio и др., 1995; Kelebek и др., 1995).

Повышение качества никелевого концентрата и концентрата никеленосного пирротина за счет удаления из них обычного пирротина при флотации может быть достигнуто применением диметилдитиокарбамата натрия (ДМДК). Адсорбируясь преимущественно на пирротине и гидрофилизуя его поверхность, ДМДК вытесняет с нее некоторое количество собирателя, который переходит в жидкую фазу, а затем на пентландит, повышая его флотуемость при ухудшении флотуемости пирротина (Манцевич, 1993).

При наличии в рудах мышьяка, представленного арсенидами никеля и кобальта, достаточно хорошая селективность флотационного отделения от них пентландита достигается применением цианида совместно с азрацией пульпы, вызывающей депрессию мышьяксодержащих минералов (Qun и Heiskanen, 1990).

При обогащении медистых руд установлена целесообразность выделения моноклинного пирротина в магнитную фракцию в голове процесса для того, чтобы получить более бедные хвосты коллективной флотации, а затем присоединить магнитную фракцию к коллективному концентрату, чтобы получить более высокую селективность разделения меди и никеля (Блатов, 1998). По данной схеме флотационный никелевый концентрат получается беднее, но предусматривается его химическая доводка путем разложения пирротина серной кислотой при 80 °С (рис. 10.16).

Известно, что пирротин можно разложить серной кислотой, однако процесс идет очень медленно, тем медленнее, чем больше серы содержит пирротин. В связи с этим было предложено несколько способов активации реакции разложения, из которых наиболее технологичным является способ, основан-

ный на предварительной обработке концентратов сульфидами или гидросульфидами натрия или кальция. Минимальный выход кека и максимальное содержание никеля в нем достигаются при температуре выщелачивания 80—90 °С, расходе сульфида натрия 10 кг/т исходного никелевого концентрата, серной кислоты — 300 г/л и времени выщелачивания — 15 мин.

Химическая доводка никелевого концентрата Талнахской фабрики позволяет повысить содержание никеля с 8,7 до 15,9 % при извлечении никеля от операции доводки 98,7 % (Блатов, 1998). Платиноиды и кобальт практически полностью переходят в кек, что создает дополнительное преимущество технологии химической доводки, поскольку извлечение кобальта и платиноидов в пирометаллургическом переделе существенно выше, чем в гидрометаллургическом.

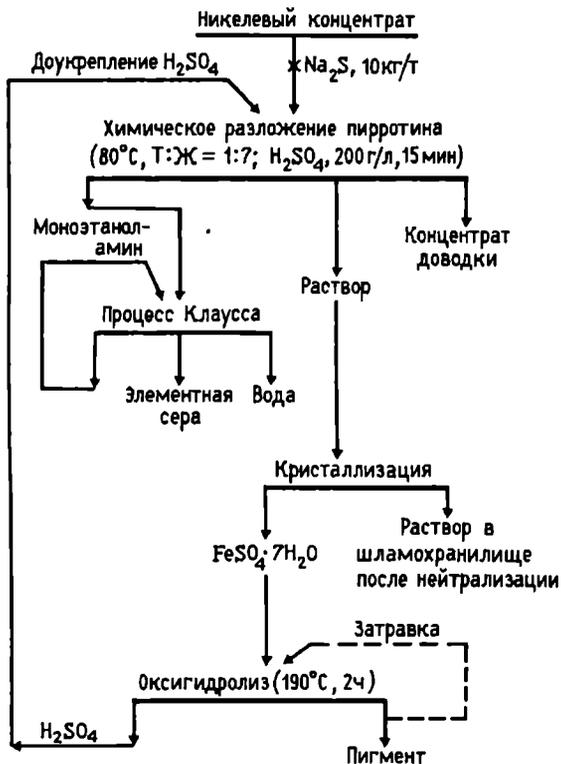


Рис. 10.16. Схема химической доводки никелевого концентрата

Процесс химической доводки может быть применен и к медным концентратам, примерно в тех же условиях, что и никелевого. При этом количество материалов, поступающих в плавку, можно снизить на 15—16 %. Выделяющийся при разложении пирротина сероводород можно переработать на элементарную серу процессом Клаусса.

10.6. КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

При обогащении сульфидных руд содержание меди в селективных медных концентратах достигает 30 %, а никеля в никелевых концентратах составляет 7—24 %. Коллективные медно-никелевые концентраты содержат 5—10 % меди и 7—12 % никеля при среднем извлечении в них 92 % меди и 82 % никеля. Пониженное извлечение никеля по сравнению с извлечением меди объясняется наличием части его в нефлотируемых силикатах и в сульфидах, эмульсионно вкрапленных в пустую породу.

Наиболее высокие технологические показатели обогащения наблюдаются на фабриках, перерабатывающих медно-никелевые руды со сравнительно крупной вкрапленностью сульфидных минералов; применяющих флотацию в кислой среде, которая обеспечивает не только эффективную депрессию легкофлотируемых силикатов, но и активацию никельсодержащего пирротина; характеризующихся сравнительно высоким уровнем автоматизации технологических процессов (Абрамов, 1983).

Достигнутая на медно-никелевых фабриках производительность труда составляет 12—51 тыс. т руды в год на одного работающего, себестоимость обогащения — 1,43—2,62 дол./т (Давыдова и Аккуратова, 1975).

С целью повышения технологических показателей предлагается дообогащение труднообогатимых продуктов по комбинированным схемам, освоение технологии дополнительного получения товарного магнетитового, а иногда и талькового концентрата.

Извлечение металлов платиновой группы, золота, серебра и кобальта осуществляется попутно главным образом в цикле коллективной флотации. Так, на фабрике «Замбейлз» получают

коллективный медно-никелевый концентрат, содержащий 15 % никеля и кобальта; 43,54 г/т платины; 6,22 г/т золота; 3,11 г/т серебра и 3 % меди (Давыдова и Аккуратова, 1975). При переработке богатых Ag—Co—Ni-арсенопиритных руд провинции Онтарио (Канада) по гравитационно-флотационной схеме получали Ag-концентрат, направляемый на плавку, и коллективный Ni—Co—Fe—Ag-концентрат (Petruk, 1993).

В коллективный концентрат обычно достаточно полно извлекаются платиносодержащие минералы. Худшей флотируемостью обладают ферроплатина и купроплатина, на поверхности зерен которых образуются гидрофильные соединения железа или меди, а также бреггит, стибиопалладинит, сперрилит и некоторые другие содержащие платину минералы. Для их более полного извлечения или создают в контрольной медно-никелевой флотации особые условия (использование сильных реагентов собирателей, загрузка дополнительных реагентов, подогрев пульпы и др.), или улавливают их из хвостов флотации гравитационными методами обогащения (с применением шлюзов, отсадочных машин и других аппаратов). Ведутся работы по доизвлечению благородных металлов из пирротинового концентрата методом пенной сепарации, а из хвостов перефлотации грубых пирротиновых концентратов — методами гравитации.

На некоторых рудах оказывается весьма эффективным извлечение благородных металлов с применением гравитационных аппаратов в голове процесса, в частности отсадки, винтовых шлюзов, столов Холмана и шлюзов «Бартлз Мозли» в циклах измельчения и переработки рудной мелочи, на других рудах — в цикле измельчения руд и на хвостах флотации (Благодатин и др., 1994).

На фабриках ЮАР, перерабатывающих комплексные руды, для извлечения металлов платиновой группы применяется обогащение на шлюзах в различных точках технологической схемы. Например, на фабрике «Рустенбург» при переработке руд, содержащих 6,2—7,8 г/т металлов платиновой группы, золото, никель, медь и т. д., шлюзы используются в цикле двухстадиального измельчения и для доизвлечения платины и платиноидов из коллективного медно-никелевого концентрата первой перечистки. На фабрике «Бафокенг» первичное обогащение комплексных руд, содержащих платину, никель, медь,

осуществляется на шлюзах. Концентрат шлюзов перечищают на концентрационных столах. Хвосты гравитации направляют на флотацию с получением второго коллективного концентрата, содержащего никель, медь, железо и металлы платиновой группы.

При переработке бедных сульфидных медно-никелевых руд, содержащих элементы платиновой группы, наиболее рациональным путем использования руд является получение флотационного концентрата с минимальными потерями металлов в отвальных хвостах и последующей ликвационной плавкой его в нейтральной или слабовосстановительной среде (Скиба и др., 1996).

Изучается также возможность использования бактериального выщелачивания никеля из бедных сульфидных никелевых руд. Извлечение никеля из измельченных руд месторождений Канады, содержащих примерно 0,2 % никеля, при выщелачивании в течение 6 ч составляло 73—97 % (Абрамов и Леонов, 1991). При бактериальном выщелачивании медно-никелевых руд месторождения «Джинчан» (Китай) с применением «Тиобацилус Феррооксиданс», выделенных из кислых шахтных вод, извлечение никеля составило более 90 %. Однако извлечение меди не превышало 30 % за 34 дня выщелачивания (Nakazawa и др., 1992).

10.7. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ РУД И ТРУДНООБОГАТИМЫХ ПРОДУКТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Комбинированная схема переработки сульфидных медно-никелевых концентратов с предварительной плавкой на фанштейн. Если отношение содержания меди к содержанию никеля в коллективном сульфидном медно-никелевом концентрате меньше 2, то его, как правило, подвергают сначала плавке на фанштейн, который затем направляют на флотационное разделение по методу И.Н. Масляницкого (Гудима и Шейн, 1975).

Фанштейн состоит из Cu_2S (халькозина), Ni_3S_2 (хизлеводита) и небольшого количества сплава меди и никеля. Для

более крупнозернистой раскристаллизации фанштейна на сульфиды меди и никеля его разливают в стальные изложницы с теплоизолированными крышками при температуре 980—1000 °С и медленно охлаждают в течение 1 сут до 200 °С, после чего подвергают дроблению.

После измельчения фанштейна примерно до 50 мкм, подачи ксантогената (1—1,5 кг/т фанштейна) и пенообразователя в сильнощелочной среде (рН 12—12,5), создаваемой едким натром (8—12 кг/т), сульфиды меди флотируются, а в камерный продукт переходят сульфиды никеля и сплав никеля с небольшим содержанием меди. При этом металлы-спутники концентрируются почти целиком в никелевом продукте, а благородные металлы — в медно-никелевом сплаве. Оптимальное содержание твердого в пульпе зависит от содержания железа в фанштейне. Оно находится в обычных пределах (20—40 %) при флотации маложелезистых фанштейнов (до 1 % железа), возрастает до 49 % при повышении содержания железа в нем до 2—3 % и до 55 % — при содержании железа в фанштейне 3—3,5 %. При более низких плотностях пульпы качество никелевого концентрата довольно существенно ухудшается в связи с тем, что медь, связанная с железом в виде сульфоферрита меди, начинает плохо флотироваться, особенно в перечистных операциях (Фишман и Соболев, 1961).

Оптимальные рН, наоборот, с возрастанием железа в фанштейне до 3,5 % понижаются до 12—12,2 вместо 12,3—12,5 при разделении маложелезистого фанштейна. При рН меньше 12 качество медного концентрата ухудшается независимо от содержания железа в фанштейне (Фишман и Соболев, 1961).

Расход ксантогената с повышением содержания железа в фанштейне существенно увеличивается и может превышать 2,5 кг/т фанштейна. Оптимальная концентрация ксантогенатных ионов в пульпе обеспечивается системой автоматического контроля и регулирования (см. рис. 3.33) с использованием в качестве задания функциональному блоку системы зависимости $[Kx] = f(pH)$ для халькопирита [уравнение (3.35)].

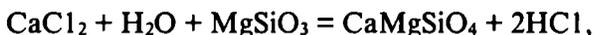
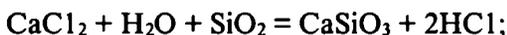
Реагенты-модификаторы (кукурузный крахмал и тиосульфат) способствуют (Акімова и др., 1976) улучшению селективности разделения фанштейна, а реагент ИТК (О-изопропилметилтионокарбамат) взамен бутилового ксантогената может

обеспечить значительное сокращение расхода собирателя и фронта флотации. Процесс флотационного разделения файнштейна характеризуется гораздо более высокой эффективностью по сравнению с процессом флотационного разделения исходного концентрата и является примером решения трудной проблемы применением комбинированной схемы, включающей операции металлургии и обогащения.

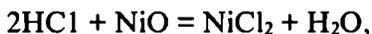
Комбинированные схемы переработки окисленных никелевых руд, включающие сегрегационный обжиг («процесс сегрегации»).

Сегрегационный обжиг — один из наиболее эффективных процессов подготовки к обогащению «упорных» окисленных низкожелезистых гарниеритовых (с содержанием железа до 10 %) и высокожелезистых латеритовых (с содержанием железа до 45 %) руд. Его сущность — восстановление никеля до металлических частиц крупностью 40—120 мкм в процессе обжига измельченной (обычно до 0,3 мм) руды при температуре 90—1100 °С в течение 1—2 ч в присутствии хлористого кальция (3—10 % по массе) и твердого углеродсодержащего восстановителя (1—5 % по массе).

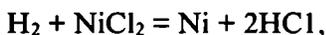
Процесс восстановления никеля из его окисленных и силикатных соединений в руде обусловлен образованием паров HCl при взаимодействии CaCl₂ с водой, кремнеземом и силикатами:



вызывающих хлорирование оксидов и силикатов никеля с образованием летучих хлоридов никеля



которые восстанавливаются до металла на поверхности твердого углеродистого вещества (кокса, каменного, бурого или древесного угля) водородом



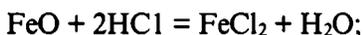
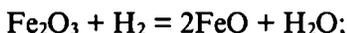
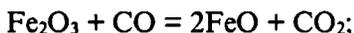
образующимся в результате пиролиза паров воды на коксе (угле)



Лимитирующей стадией сегрегации никеля, как и меди, является хлорирование его из окисленных и силикатных соединений.

В процессе обжига необходимо поддерживать в реакционной зоне оптимальные состав и парциальное давление газов и паров HCl , H_2O , CO , H_2 и особенно соотношение $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$, поскольку избыток паров H_2O приводит к гидролизу NiCl_2 ($\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + 2\text{HCl}$) и резкому ухудшению процесса восстановления никеля вплоть до полного его прекращения.

Железо, содержащееся в окисленных никелевых рудах иногда в больших количествах, склонно также сегрегировать вместе с никелем в результате протекания следующих реакций:



При этом образуется металлическая фаза в виде частиц железоникелевого сплава с различным соотношением в нем компонентов. Крупность металлических частиц составляет обычно 40—60 мкм (реже 80—120 мкм). При недостаточном расходе восстановителя извлечение никеля снижается, при избыточном — в реакционной зоне создается большое число центров восстановления металла, что приводит к уменьшению крупности его частиц и образованию тонкой вкрапленности металла в породе (менее 5 мкм), теряемого в хвостах обогащения. Оптимальная крупность твердого восстановителя составляет $-0,3 + 0,1$ мм. Применение более крупного восстановителя равноценно недостаточному его расходу, а слишком мелкого — избыточному расходу восстановителя.

Для осуществления процесса сегрегации никеля в промышленном масштабе необходимо преодолеть ряд трудностей, связанных с конструкцией печей, подводом тепла к реактору и утилизацией хлор-реагентов. Перспективен *двухступенчатый процесс*, в котором стадии сушки и нагрева руды или частичного восстановительного обжига и стадии образования хлоридов и получения металлизированного продукта аппаратурно разделены.

Основное преимущество двухступенчатого процесса сегрегации — возможность лучшей подготовки руды (в том числе

частичного восстановительного обжига), более полного использования хлорирующих агентов и высокое извлечение никеля, так как при совместном нагреве с рудой и восстановителем хлористый кальций может разлагаться, не участвуя в процессах образования хлорида никеля и восстановления его до металла.

Частицы восстановленного до металла никеля извлекают в никелевые или ферроникелевые концентраты после охлаждения и измельчения огарка (до 50—100 мкм) магнитной сепарацией (поскольку металлический никель ферромагнитен), флотацией или их сочетанием.

Технология переработки окисленных никелевых руд, содержащих 2,3 % никеля и 13,2 % железа, на фабрике «Палаван» (рис. 10.17), разработанная шведско-японской фирмой «МИН-ПРО-ПАМКО», включает магнитную сепарацию для извлечения частиц ферроникеля в концентрат, содержащий 60 % никеля при извлечении его около 90 %, из охлажденного и измельченного огарка двухступенчатой сегрегации руды.

Близка к данной технологии схема переработки окисленных никелевых руд, предлагаемая японской фирмой «Ниппон Майнинг», включающая предварительный обжиг руды при 750 °С в течение 30—60 мин; измельчение огарка; смешивание его с 7 % хлористого кальция и 4—7 % кокса крупностью 0,074 мм или 2—6 % антрацита; грануляцию смеси до размера окатышей 10—30 мм; сушку окатышей при 300 °С; сегрегационный обжиг во вращающейся печи при 1000 °С; охлаждение и магнитную сепарацию огарка с выделением железоникелевого концентрата. Технология позволяет получать при переработке окисленных никелевых руд различных месторождений Новой Каледонии, Индонезии, Филиппин концентраты, содержащие до 20 % никеля при извлечении его более 80 %.

Однако магнитный метод извлечения сегрегированного никеля эффективен лишь для руд, содержащих менее 15 % железа. Руды, содержащие 20—40 % железа, после хлорирующе-восстановительного обжига приобретают высокую магнитную восприимчивость; выход магнитной фракции возрастает до 50—75 %, резко снижается содержание в ней никеля. Флотация же позволяет получать богатые никелевые концентраты из любого сырья. Выгрузка огарка из печи в этом случае должна производиться непосредственно в воду.

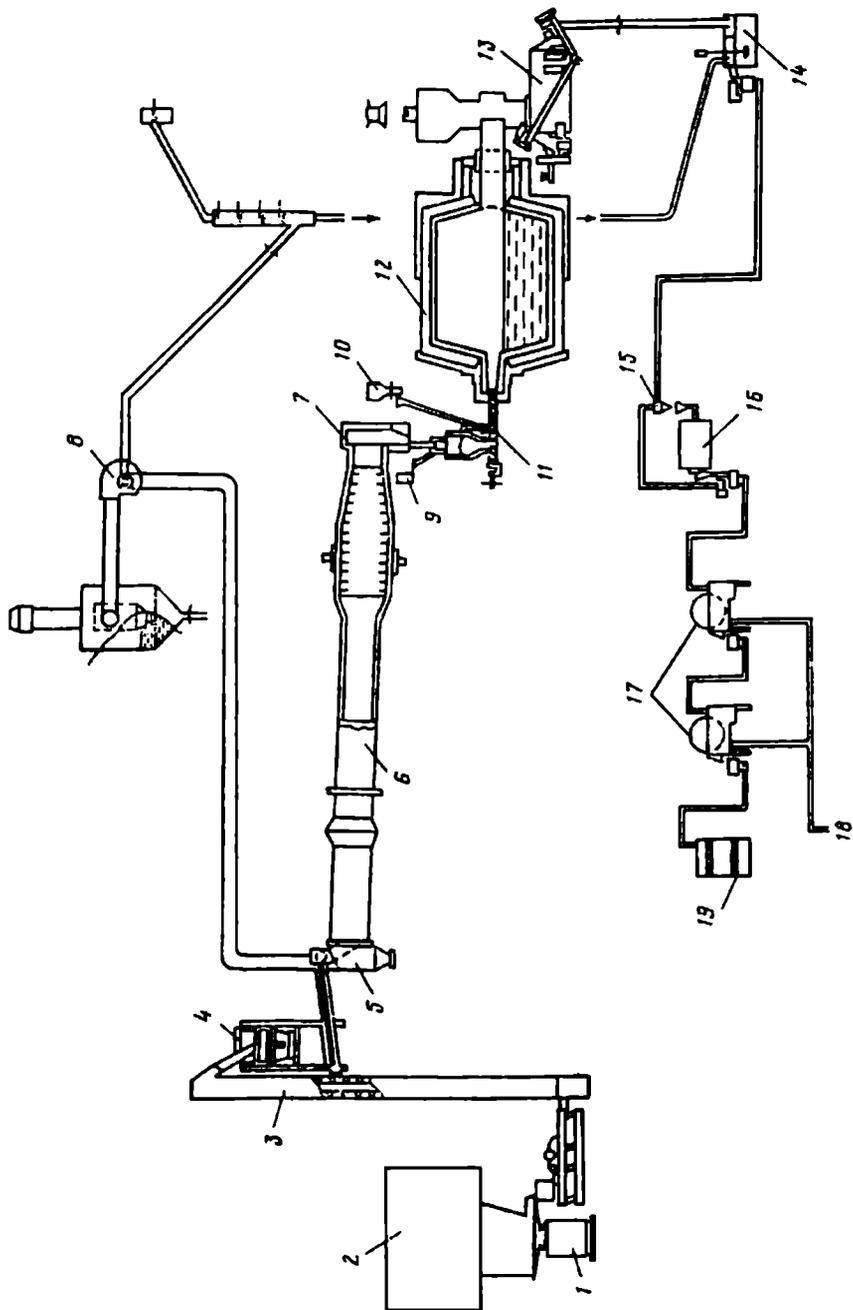


Рис. 10.17. Схема цепи аппаратов для переработки окисленных никелевых руд по технологии «МИНПРО-ПАМКО»:

1 — дисковый питатель; 2 — бункер; 3 — ковшовый элеватор; 4 — расходный бункер; 5 — обеспыливающая камера; 6 — вращающаяся обжиговая печь; 7 — камера сгорания; 8 — система газоочистки; 9 — питатель хлористого кальция; 10 — питатель кокса; 11 — шнековый питатель; 12 — механическая обжиговая печь; 13 — многокольцевой охладитель; 14 — смеситель; 15 — гидроциклон; 16 — шаровая мельница; 17 — барабанные магнитные сепараторы; 18 — хвосты; 19 — никелевый концентрат

Сегрегированный никель, представляющий собой обычно сплав никеля с железом, довольно плохо флотируется даже амилловым ксантогенатом, поэтому его необходимо предварительно активировать сульфатом меди в течение 30 мин при подогреве пульпы до 50—70 °С. Значение рН пульпы при флотации регулируют в пределах 5—6,5 добавками соляной кислоты; расход ксантогената при этом может достигать 1 кг/т. Показатели флотации обычно выше показателей магнитной сепарации.

Для комплексной переработки латеритовых руд месторождения «Хомонхоф», содержащих 0,86 % никеля, 46,48 % железа, 0,31 % кобальта, 3,56 % хрома, фирмой «Фудзи Сейтецу» (Япония) предложена технологическая схема (рис. 10.18), позволяющая получать богатый никелевый концентрат (52 % никеля), железосодержащий никелевый концентрат (12,96 % никеля), хромовый и магнетитовый концентраты, содержащие соответственно более 30 % хрома и 60 % железа. Содержание кобальта в окисленных никелевых рудах составляет 0,02—0,05 % (в некоторых рудах — до 0,1—0,15 %). Кобальт легче хлорируется, чем никель, и сегрегируется вместе с ним, но для восстановления хлорида кобальта до металла требуется более высокое парциальное давление водорода, чем для никеля. Поэтому его извлечение в никелевые концентраты обычно на 10—20 % ниже, чем никеля.

Комбинированная схема переработки труднообогатимых руд и продуктов с предварительным окислительно-сегрегационным обжигом («процесс ОСО»). Процесс ОСО (окислительно-сегрегационно-обогащительный процесс) разработан в институте «Механообр» в России для переработки труднообогатимых сульфидных и низкосортных продуктов обогащения медно-

никелевых руд с высоким содержанием цветных и благородных металлов. От процесса сегрегации он отличается принципиально только наличием предварительного окислительного обжига, цель которого — перевод сложных сульфидов никеля, меди и железа в оксиды соответствующих металлов.

Окислительный обжиг проводят обычно при температуре 850—900 °С (редко при 1050 °С) до остаточного содержания серы менее 1 %. Полученный огарок подвергают сегрегационному обжигу с хлоридом кальция или магния коксом или углем при температуре 950 °С. После охлаждения и измельчения до 75—100 % класса -0,074 мм огарок направляют на флотацию или магнитную сепарацию.

Применительно к пентландиту процессы подготовки материала к обогащению характеризуются протеканием реакций:

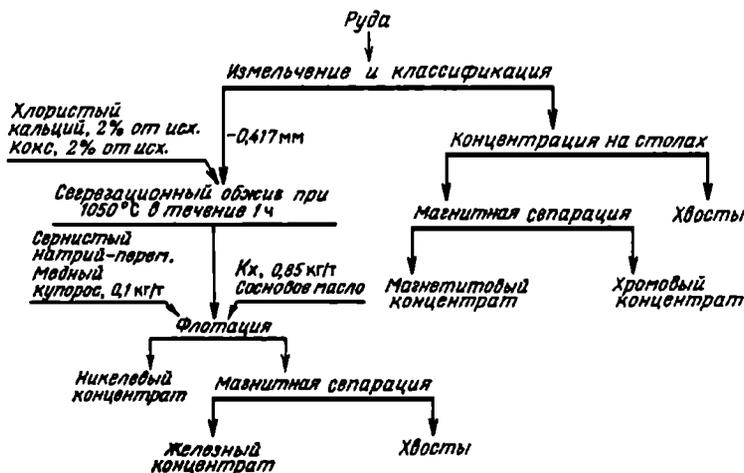
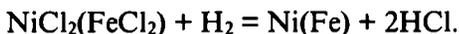
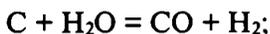
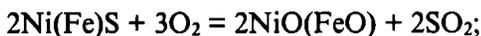


Рис. 10.18. Принципиальная технологическая схема переработки латеритовой руды месторождения «Хомонхоф»

Разработанный процесс подтвердил свою пригодность для переработки разнообразных по составу бедных продуктов обогащения сульфидных медно-никелевых руд (бедного никелевого, перечищенного пирротинового и магнетитового концентратов, хвостов коллективной флотации медистой руды) и морских конкреций. При наличии в исходных продуктах благородных металлов их извлечение во флотационный концентрат близко к извлечению сегрегированного никеля (78—89 %).

10.8. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ РУД И ТРУДНООБОГАТИМЫХ ПРОДУКТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Комбинированные схемы переработки окисленных никелевых руд с применением серно-кислотного выщелачивания. Окисленные никелевые руды лимонитного типа с низким содержанием оксида магния и относительно высоким содержанием в них никеля (1,35 %), кобальта (0,13 %) и железа (46,5 %) с применением серно-кислотного выщелачивания в автоклавах при повышенных давлении и температуре перерабатывают на заводе «Моа». По разработанной технологической схеме (рис. 10.19) пульпу с содержанием твердого 45 % подогревают в нагревательных колоннах до 250—280 °С острым паром и направляют на выщелачивание в автоклавы (диаметром 3 м и высотой 15 м), перемешивание в которых производят при помощи острого пара высокого давления. Концентрированную серную кислоту (98 %) подают в головной автоклав. Необходимая продолжительность выщелачивания зависит от температуры, концентрации кислоты, состава руды и составляет 1—2 ч.

Пройдя после выщелачивания через теплообменник и самоиспаритель, пульпа самотеком поступает для отделения никель-кобальтового раствора от нерастворившегося твердого остатка в систему промывки в стандартных сгустителях по принятой шестикратной непрерывной противоточной схеме. Насыщенный раствор, выходящий из сгустителя I стадии промывки, поступает на нейтрализацию углекислым кальцием.

Никель и кобальт осаждают из нейтрализованного раствора в виде сульфидов в горизонтальных автоклавах при температуре 135 °С газообразным сероводородом под давлением 1 МПа. Использование в качестве затравки для образования центров кристаллизации рециркулируемого осадка сульфидов обеспечивает выпадение в осадок смеси сульфидов около 99 % никеля и 98 % кобальта.

Пульпу, содержащую сульфиды, из автоклавов направляют в испаритель мгновенного действия, где выделяется избыточное количество сероводорода, который охлаждают, промывают водой, осушают и возвращают в осадительные автоклавы, а пульпа самотеком поступает в два сгустителя, работающие параллельно. Одну часть сгущенного продукта сгустителя используют в цикле осаждения в качестве затравки, другую — промывают в два этапа горячей водой с подачей из холодильника сероводорода. Получаемый сульфидный концентрат является товарным продуктом. Извлечение никеля в него составляет 95 % от руды.

Процесс серно-кислотного выщелачивания под давлением «упорных» высокомагнезиальных (до 12 % MgO) и высокожелезистых (до 50 % FeO) окисленных никелевых (0,5—2 % Ni; 0,5 % Co) руд разработан компанией «Амакс» (США). По предлагаемой технологии (рис. 10.20) руду выщелачивают концентрированной (93 %) серной кислотой при температуре 200—260 °С и давлении около 3,2 МПа; при этом в раствор кроме никеля и кобальта переходит значительная доля магния, но мало железа. Раствор отделяют от осадка противоточной декантацией и направляют на I стадию нейтрализации оксидом магния при температуре 50—100 °С для повышения pH до 3,4—4,5 и очистки раствора от железа, алюминия и кремния, а затем на II стадию нейтрализации оксидом магния при температуре 70—95 °С до pH раствора 8 и осаждения никеля и кобальта в виде их гидроксидов. Отфильтрованный осадок является товарной продукцией. Из фильтрата в кристаллизаторе при температуре 190—240 °С и давлении 1,6—2,9 МПа получают кристаллический сульфат магния, последующее термическое разложение которого с добавками самородной, элементарной серы или пирита обеспечивает получение серной кислоты и оксида магния, возвращаемых в процесс.

Достоинства процесса — возможность переработки высокомагнезиальных окисленных руд с высоким извлечением ни-

келя и кобальта (до 90 % каждого) в чистые конечные продукты (без использования пирометаллургических и электрохимических процессов) по экологически чистой технологии, поскольку используемые в обороте серная кислота и оксид магния регенерируются с минимальными потерями.

Технология переработки продуктов с повышенным содержанием силикатного никеля (например, хвостов сульфидной флотации некоторых медно-никелевых руд), разработанная в Ленинградском горном институте Г.А. Осолодковым и М.Г. Татарской, базируется на сравнительно легком разложении силикатов никеля кислотами. Она включает выщелачивание исходного продукта 2 %-ным раствором серной кислоты при $T : Ж = 1 : 2$ и температуре пульпы 50—70 °С; цементацию никеля на чугунной стружке крупностью $-0,074$ мм в течение 1 ч при температуре пульпы 60—65 °С и соотношении $Fe / Ni = 40$ с извле-

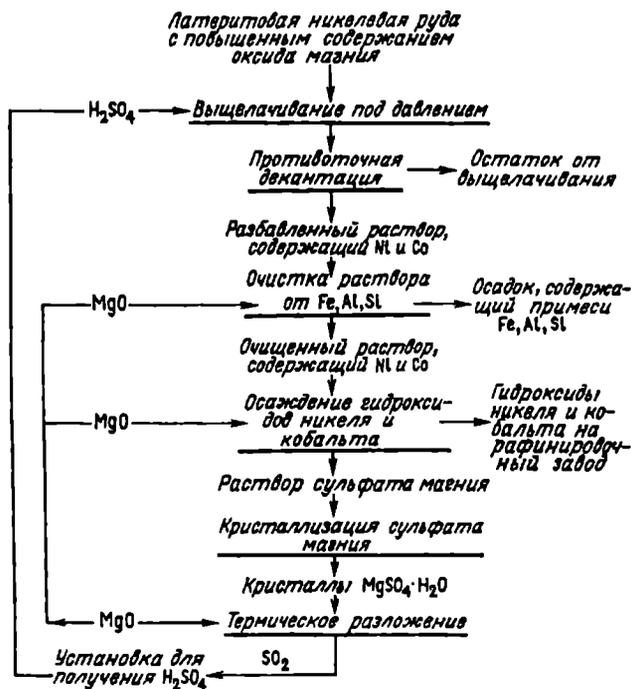


Рис. 10.20. Схема серно-кислотного выщелачивания под давлением латеритовой руды с повышенным содержанием оксида магния

чением из раствора 92—98 % никеля; флотацию цементного никеля и имеющихся его сульфидов из остатка выщелачивания с ксантогенатом и добавками диксантогената в качестве собирателей, медным купоросом и сернистым натрием — в качестве активаторов. Общее извлечение никеля в грубый концентрат (2,5—3,5 % никеля) составляет более 80 % за счет как цементного, так и сульфидного никеля (Абрамов и Леонов, 1991).

Технология переработки силикатных и латеритовых руд Филиппин, разработанная фирмой «Рипаблик стил корпорейшн» (США), состоит из пяти основных переделов (рис. 10.21):

I — подготовка сырья — руду смешивают с серой (половина которой может быть заменена пиритом) и подвергают мокрому измельчению до $-0,1$ (0,2) мм;

II — сульфидизация — пульпу подогревают паром, перекачивают в автоклавы сульфидизации и сульфидизируют в течение 1,5 ч при температуре 235—250 °С, давлении смеси азота с водяным паром около 5 МПа и рН 5;

III — окисление сульфидных составляющих пульпы в автоклавах окисления кислородом в течение 2 ч (при парциальном давлении 0,7 МПа), температуре 250 °С и общем давлении 5 МПа с последующей нейтрализацией раствора до рН 2 выветренной латеритовой рудой (в виде пульпы) в течение 30 мин и охлаждение его в камере распылительной сушилки до 150 °С при давлении 0,5 МПа;

IV — цементация никеля, находящегося в растворе, железным порошком (в соотношении Fe : Ni = 2,5 : 1) в автоклавах цементации при температуре 150 °С, давлении смеси водорода и водяного пара 4,2 МПа в течение 1,25 ч при рН менее 5 с извлечением никеля из раствора 98 %, кобальта — 10 %;

V — извлечение цементных никеля и кобальта магнитной сепарацией в концентрат (94 %), который может быть переработан по схеме аммиачного выщелачивания.

Разработанная технология применима также для переработки низкосортных сульфидных концентратов. Стадия сульфидизации при этом исключается из технологической схемы.

Для переработки низкосортных латеритовых руд компанией «Шеррит Гордон» (Канада) предложена технология с предварительным сульфатизирующим обжигом при температуре 650—700 °С в многоподовой печи с добавлением 20—30 % от массы руды, серы или пирита и последующим выщелачиванием

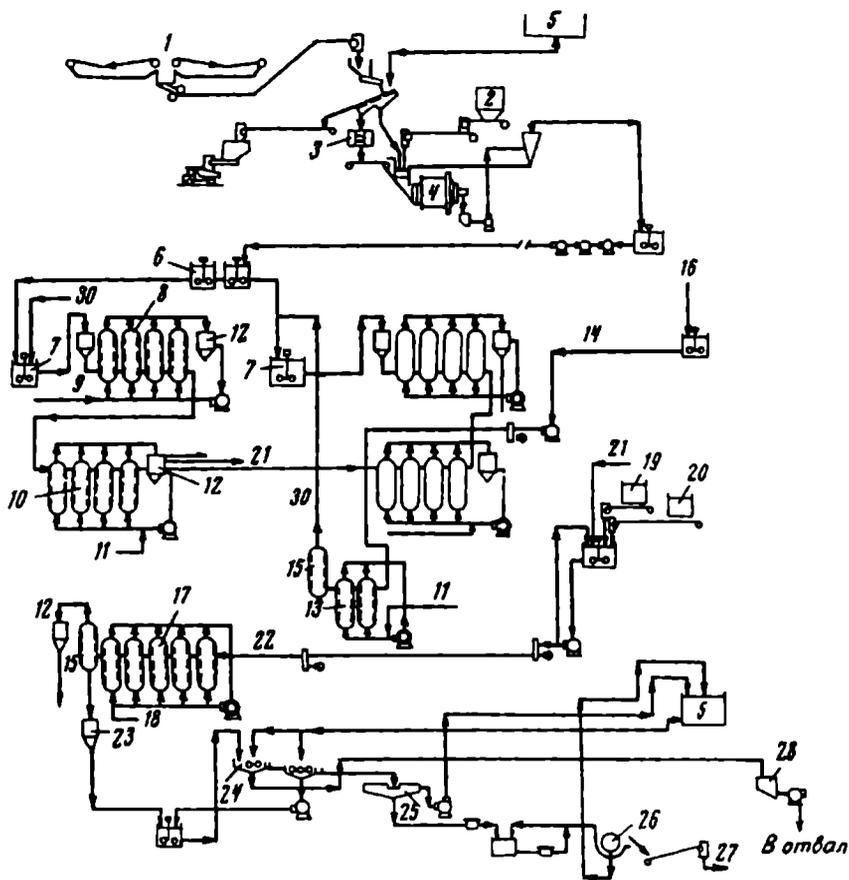


Рис. 10.21. Схема цепи аппаратов для переработки окисленных никелевых руд по технологии «Рипаблик стил корпорейшн»:

1 — руда; 2 — сера; 3 — молотковая дробилка; 4 — шаровая мельница; 5 — технологическая вода; 6 — промежуточный бункер исходной пульпы; 7 — подогреватели пульпы; 8 — автоклавы сульфидизации; 9 — азот; 10 — автоклавы окисления; 11, 18 — кислород; 12 — конденсатор-холодильник; 13 — автоклавы нейтрализации; 14 — шлам латеритовой руды для нейтрализации; 15 — камера мгновенного действия; 16 — выветренная латеритовая руда; 17 — автоклавы цементации; 19 — бункер с железным порошком; 20 — охристая руда или инертная дробилка; 21 — вода; 22 — шлам охристой руды; 23 — охлаждение пульпы; 24 — магнитный сепаратор; 25 — сгуститель цементного никеля; 26 — фильтр для цементного никеля; 27 — концентрат цементного никеля в схему выщелачивания карбонатом аммония; 28 — кислые шламы-хвосты

огарка горячей водой при 70—80 °С в течение 30—60 мин. Осаждение металлов в виде сульфидов из сульфатных растворов производится сероводородом (под давлением 0,2 МПа) при температуре 120 °С. Извлечение как никеля, так и кобальта из раствора при этом составляет около 95 %.

Изучается также возможность использования бактериального выщелачивания никеля из бедных сульфидных никелевых руд. Извлечение никеля из измельченных руд месторождений Канады, содержащих примерно 0,2 % никеля, при выщелачивании в течение 6 ч составляло 73—97 %.

Комбинированные схемы, включающие аммиачное выщелачивание никеля. Комбинированные схемы, включающие предварительный сульфатизирующий или восстановительный обжиг (рис. 10.22) последующим аммиачным выщелачиванием, предложены фирмой «Шеррит Гордон» (Канада) для переработки низкосортных латеритовых руд Филиппин.

Восстановительный обжиг проводят в трубчатой печи при температуре 650 °С в атмосфере водорода, пропускаемого с определенной скоростью, выщелачивание — аммиачно-карбонат-

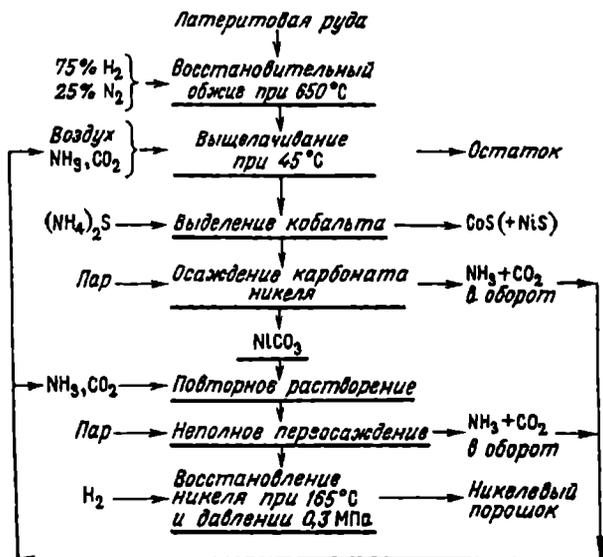


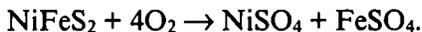
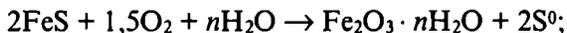
Рис. 10.22. Схема переработки латеритовой руды по технологии «Шеррит Гордон»

ным раствором в присутствии кислорода. Полученный раствор обрабатывают сульфидом аммония с целью очистки его от кобальта, который выпадает вместе с некоторым количеством никеля в виде сульфида. Последующий нагрев очищенного от кобальта раствора приводит к осаждению из него никеля в виде карбоната и к регенерации как аммиака, так и диоксида углерода, направляемых для повторного использования. Осадок карбоната никеля снова растворяют для получения концентрированного раствора и восстанавливают при температуре 165 °С и давлении водорода 0,3 МПа с получением металлического порошкообразного никеля.

При использовании данного процесса значительно повышается (по данным фирмы) извлечение никеля и кобальта из бедных окисленных руд по сравнению с серно-кислотным выщелачиванием, так как основная доля железа отделяется в начале процесса.

Комбинированная схема переработки никельсодержащих пирротиновых концентратов. Получаемые из отечественных медно-никелевых руд пирротиновые концентраты могут содержать платиноиды и до 3—4 % никеля, около 60 % которого представлено весьма тонкими включениями пентландита. Для их переработки институтами «Гипроникель» и «Гинцветмет» совместно с Норильским ГМК разработан автоклавно-окислительный процесс (рис. 10.23).

Окисление пирротина и пентландита при автоклавном выщелачивании в четырех последовательно работающих автоклавах обеспечивается азрацией пульпы в них кислородно-воздушной смесью (55—65 % O₂) и сопровождается протеканием реакции с образованием гидроксидов железа, элементарной серы и сульфатов металла:



В первых двух автоклавах выщелачивание ведут при температуре 130 °С, превышающей точку плавления образующейся элементарной серы (119 °С), которая в этих условиях формирует капли, смачивающие слабогидрофобную поверхность раскрываемых частичек сульфидов никеля и меди с образованием серосульфидных гранул. Минералы породы и гидроксиды же-

леза, имеющие гидрофильную поверхность, расплавленной серой не смачиваются. В третьем и четвертом автоклавах выщелачивание ведут уже при оптимальной температуре разложения пирротина — 110—112 °С, т.е. ниже точки плавления серы. При этом тонкие образования серосульфидного материала налипают на поверхность образованных ранее серосульфидных гранул, которые отделяются от пульпы в процессе последующей классификации (см. рис. 10.23).

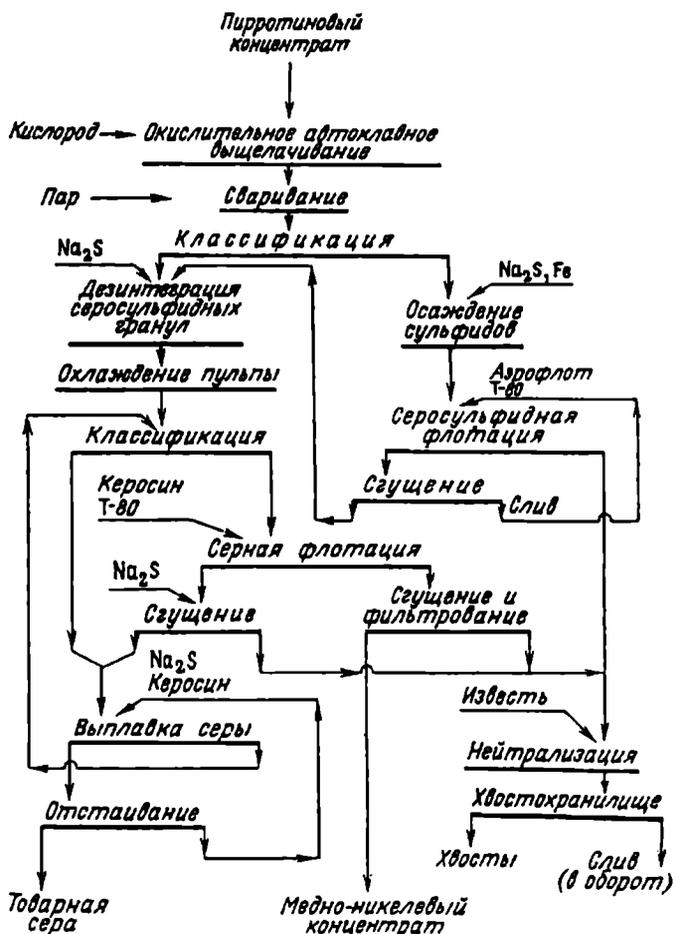


Рис. 10.23. Схема автоклавной переработки никельсодержащих пирротиновых концентратов

Медь, никель, кобальт из раствора осаждают в виде сульфидов сернистым натрием и металлическим железом (160—210 % стехиометрически необходимого расхода) и после охлаждения пульпы до 40—60 °С флоатируют с получением серосульфидного концентрата, содержащего около 50 % общей серы, в том числе около 25 % элементарной.

Объединенный серосульфидный концентрат разваривают в автоклаве с мешалкой при $T : Ж = 1 : 0,5$ и температуре 120—130 °С с целью дезинтеграции частиц элементарной серы и сульфидов тяжелых металлов, для гидрофилизации поверхности которых, их пептизации и депрессии при последующей серной флотации подают сернистый натрий. Серу флоатируют при температуре 30—35 °С и $T : Ж = 1 : 1$. Извлечение серы в концентрат, содержащий 68—80 % серы, составляет 83—93 %. Хвосты флотации являются товарным сульфидным концентратом. Они содержат 8—10 % никеля, 3—4 % меди при извлечении соответственно 85 и 87 % и поступают на соответствующий пиromеталлургический передел.

Для получения товарной серы серный концентрат подвергают автоклавной плавке с добавками сернистого натрия для улучшения перехода частиц сульфидов в пульпу хвостов плавки (направляемых на классификацию и флотацию) и керосина для повышения эффективности взаимного смачивания и образования агрегатов из частиц и капелек расплавленной серы. Извлечение серы в товарную серу после перечистки ее в операции отстаивания составляет около 50 %.

Возможные направления совершенствования разработанной технологии:

- более глубокое разложение сульфидов с переводом никеля в раствор;
- интенсификация окислительного автоклавного выщелачивания повышением температуры процесса до 135—150 °С;
- извлечение тяжелых цветных металлов из пульпы ионным обменом;
- переработка элюата с получением товарного никеля или безжелезистого никелевого полупродукта.

КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ

- 11.1
Минеральный состав и типы руд
- 11.2
Флотуемость минералов кобальта
- 11.3
Арсенидные кобальтоникелевые
и кобальтосеребряные руды
- 11.4
Сульфидные медно-кобальтовые
и медно-кобальтово-пиритные руды
- 11.5
Сульфидные полиметаллические
кобальтовые руды
- 11.6
Сульфидно-окисленные
и арсенидно-арсенатные
кобальтсодержащие руды

11.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ТИПЫ РУД

Большая часть основных кобальтовых минералов представлена арсенидами (шмальтином CoAs_2 , саффлоритом CoAs_2 , скуттерудином CoAs_3), сульфидами (линнеитом Co_3S_4 , кобальт-пиритом $(\text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$, зигенитом $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$, карролитом CuCo_2S_4) и сульфоарсенидами (кобальтином CoAsS , глаукодом $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$; меньшая часть — окисленными минералами: арсенатами (эритрином $\text{Co}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др.), оксидами (гетерогенитом $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, асболоном $m(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \times n\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и карбонатами (сферокобальтитом CoCO_3 и др.). Кобальтовые минералы редко встречаются в свободном виде. Большой частью они тесно срastaются с пиритом, пирротин и арсенопиритом.

Важным источником получения кобальта являются также кобальтсодержащие минералы, в которых кобальт присутствует в виде изоморфной примеси или в тонкорассеянном виде. К таким минералам относятся сульфиды и арсениды никеля и железа: герсдорфит, никелин, миллерит, пентландит, арсенопирит, леллингит, пирит, пирротин и др. Кроме того, кобальт нередко содержится в сфалерите (до 0,34 %), в блеклых рудах (до 0,2—0,5 %) и иногда — в марказите (до 4 %).

В зависимости от характера содержания кобальта руды подразделяют на три группы (Фишман и Соболев, 1961):

- кобальтовые руды, в которых кобальт, представленный кобальтовыми минералами, является единственным металлом или главным ценным компонентом;
- комплексные руды, содержащие кобальт в виде обособленных минералов наряду с минералами других металлов (меди, никеля, серебра и др.);
- руды, в которых кобальт присутствует в составе других минералов (пирита, пентландита, арсенопирита и др.) в виде изоморфной примеси или в рассеянном виде и извлекается попутно.

По особенностям технологии обогащения различают следующие основные типы кобальтовых руд (Фишман и Соболев,

1961): арсенидные кобальтоникелевые и кобальтосеребряные руды; сульфидные медно-кобальтовые и медно-кобальтово-пиритные руды; сульфидные полиметаллические кобальтовые руды; окисленные и смешанные кобальтовые руды.

Результаты селективной флотации медных, никелевых, кобальтовых, железных и других минералов определяются обычно характером их связи и возможностью раскрытия сростков минералов при измельчении. Разница в свойствах разделяемых минералов достаточна, чтобы подобрать реагентный режим и условия их разделения.

Содержание кобальта в концентратах, получаемых из медно-кобальтовых руд, как правило, невысокое и колеблется в пределах 2—5 %. Только на фабрике «Блекберд» получают концентрат с содержанием в нем до 18 % кобальта. Из серебряно-кобальтовых руд обычно получают более богатые концентраты, содержащие 10—15 % кобальта (Митрофанов, 1967; Фишман и Соболев, 1961). Извлечение кобальта в кобальтовые концентраты на разных фабриках колеблется от 34 до 86 %.

Часть кобальта, переходящего в другие концентраты при обогащении руд, извлекают при металлургическом их переделе.

11.2. ФЛОТИРУЕМОСТЬ МИНЕРАЛОВ КОБАЛЬТА

Флотируемость отдельных минералов кобальта изучена недостаточно. К настоящему времени известно, что наиболее распространенные сульфидные и арсенидные минералы кобальта довольно хорошо флотируются с обычно применяемыми при флотации сульфидов ксантогенатами и аэрофлотами (Дуденков и др., 1969). С удлинением углеводородной цепи ксантогената критические значения pH и расход щелочи, необходимый для подавления флотации кобальтовых минералов, увеличиваются (Тарчевская и Каковский, 1971). По флотируемости с сульфгидрильными собирателями они занимают промежуточное положение между галенитом и халькопиритом, с одной стороны, и пиритом и сфалеритом — с другой (Митрофанов, 1967). Кобальтсодержащий пирит (кобальт-пирит) флотируется хуже, чем сульфидные и арсенидные минералы кобальта (Дуденков и др., 1969).

Эффективными подавителями сульфидных кобальтовых минералов при отделении их от сульфидов меди являются цианиды и известь. Однако кобальтовые минералы депрессируются данными реагентами труднее, чем пирит. Депрессии кобальтовых минералов при отделении их от сульфидов железа (и сульфидов меди) можно достичь длительной аэрацией пульпы. Зигенит можно флотировать из смеси минералов меди и железа с применением дифенилтиокарбазида (Фишман и Соболев, 1961).

Сернистый натрий при больших расходах также депрессирует флотацию кобальтовых минералов, хотя и труднее, чем сульфидов меди. Небольшие расходы сернистого натрия активируют флотацию кобальтовых минералов, как и флотацию сульфидов железа (Митрофанов, 1967).

Активация ранее депрессированных, а также частично окисленных кобальтовых минералов достигается загрузками медного купороса и проведением флотации в кислой среде, создаваемой серной кислотой.

11.3. АРСЕНИДНЫЕ КОБАЛЬТОНИКЕЛЕВЫЕ И КОБАЛЬТОСЕРЕБРЯНЫЕ РУДЫ

В арсенидных кобальтоникелевых рудах никель и кобальт обычно связаны изоморфно в одних и тех же минералах и разделить их методами обогащения практически невозможно. Например, арсенидные кобальтоникелевисмутовые руды районов Шнееберг и Йохангеоргенштадт в Германии содержат смешанные кристаллы CoAs_{2-3} с NiAs_{2-3} , сростки CoAs_2 и NiAs_2 , CoAsS , Bi , FeAsS , FeS_2 , кварц во вмещающей породе (сланцах и граните).

Арсениды имеют высокую плотность (6,1—7,8 г/см³) и обладают флотационными свойствами, близкими к флотационным свойствам пирита (Гудима и Штейн, 1975; Dauglas, 1956; Salzman, 1951). Они часто располагаются зонально, развиваясь один по другому и легко окисляясь (Смирнов, 1951), в значительной степени переходят в арсенаты: эритрин, аннабергит и другие минералы, имеющие низкую плотность (2,8—3,2 г/см³), слабую магнитную восприимчивость (Барский и Данильченко, 1977) и плохую флотируемость (Табакопуло и др., 1973; Salz-

тан, 1951). Среднее содержание и никеля, и кобальта в арсенидных и арсенатных минералах колеблется от 0,5 до 28 %, а мышьяка — от 7 до 12 %.

Характерный цвет, высокая плотность и относительно хорошая флотуемость арсенидов никеля и кобальта позволяют успешно использовать для их извлечения рудоразборку, гравитационные способы обогащения (разделение в тяжелых суспензиях, отсадку, концентрацию на столах) и флотацию.

Предварительную рудоразборку включает, например, технологическая схема переработки арсенидных кобальтوني-келевистмудовых руд районов Шнееберг и Йохангеоргенштадт (рис. 11.1).

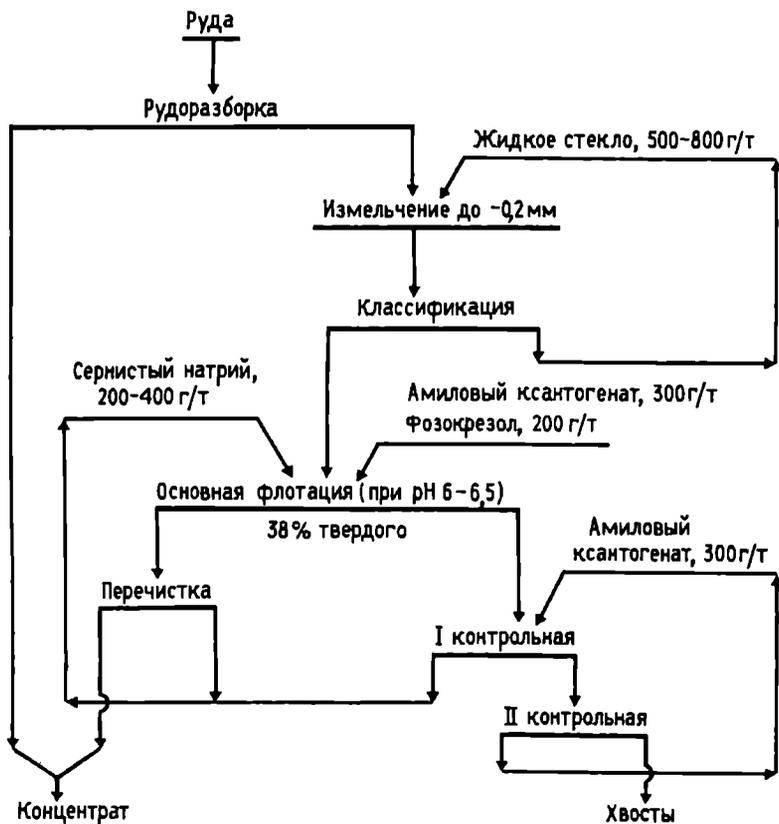


Рис. 11.1. Схема обогащения арсенидной кобальтоникелевистмудовой руды

После ручной отборки штучных кусков руда содержит не более 0,25—0,50 % суммарного содержания металлов (Co + Ni + Bi) и поступает на измельчение и коллективную флотацию. При довольно крупном измельчении (до -0,2 мм) более 75 % металлов сконцентрировано в классе -0,06 мм. Флотация осуществляется при естественных значениях рН пульпы около 6—6,5; превышение их ухудшает результаты флотации. Концентрат основной флотации содержит обычно 3,6 % висмута. Суммарное содержание никеля и кобальта в нем — 3,4 %. Извлечение висмута — 95 %, кобальта и никеля — по 90 % (Фишман и Соболев, 1961).

Применение рудоразборки и гравитации целесообразно только при достаточно крупной вкрапленности арсенидов в руде, так как флотация позволяет получать более высокое извлечение металлов в концентраты с меньшим содержанием в них пустой породы. Флотационное извлечение арсенидов никеля и кобальта ведут по схемам, сходным со схемами флотации медных руд. Оптимальное значение рН пульпы при флотации обычно равно 6—6,5. Среднее извлечение никеля и кобальта из мышьяковых руд при этом составляет около 80 % при степени обогащения 35—40 (Salzman, 1951). В практике канадской промышленности (Гудима и Штейн, 1975) из арсенидных руд, содержащих 0,5—0,7 % кобальта, извлекают в среднем 80—85 % металла. При этом стремятся получить 10 %-ный или более богатый концентрат ценой некоторого снижения извлечения, так как последующая металлургическая переработка значительно эффективнее в случае богатого концентрата. Извлечение арсенидов никеля и кобальта из руд одного отечественного месторождения составляло более 90 %. Хорошая флотиремость арсенидов и приемлемое качество концентратов достигались дополнительными загрузками в основную и перечистную операции небольших количеств сульфидизатора и жидкого стекла.

На фабрике «Боу Аззер» (Марокко) арсениды кобальта и никеля, представленные шмальтином, саффоритом, скуттерудитом, хлоантитом и раммельсбергитом, извлекают из хвостов медно-молибденовой флотации после их обесшламливания (по классу -10 м) с целью удаления реагентов и тонких частиц, вредно влияющих на флотацию арсенидов. Обесшламленную пульпу обрабатывают сначала смесью сернистого и гидросернистого натрия, а затем — медным купоросом для активации

арсенидов. В результате последующей флотации с амиловым ксантогенатом и аэрофлотом-238 из питания флотации, содержащего от 0,8 до 1,2 % кобальта, получают концентрат с содержанием в нем 10—12 % кобальта, 0,7—2,0 % никеля, 5—15 % железа (Stolze, 1963).

В арсенидных серебряно-кобальтовых рудах (например, в провинции Онтарио в Канаде) кобальт представлен кобальтином, шмальтином и эритрином, серебряно-самородным рубиновым и сурьмяным серебром, аргентитом, дискразитом и арсенидами серебра.

При обогащении серебряно-кобальтовых руд серебро получают в виде отдельного концентрата, если оно присутствует в достаточно больших количествах. В иных случаях серебро

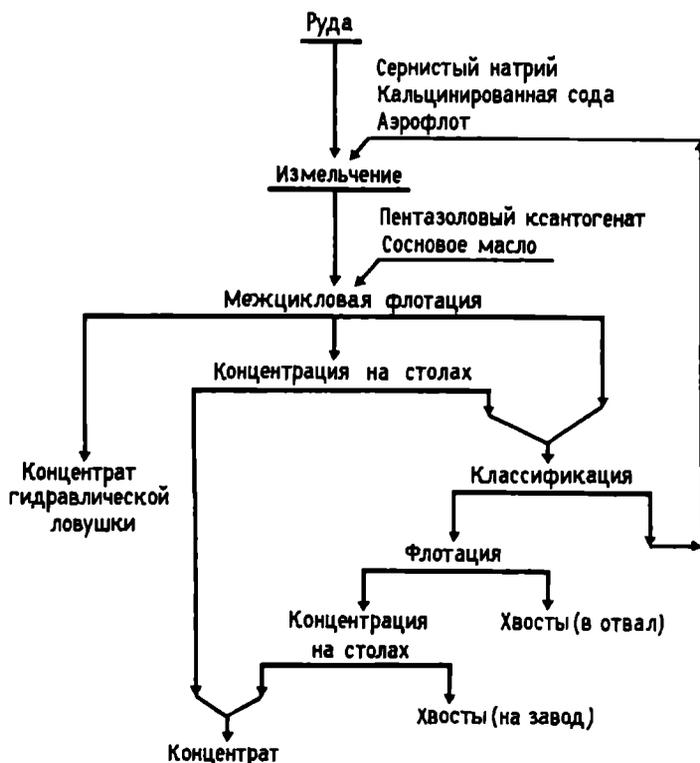


Рис. 11.2. Типовая схема обогащения арсенидной серебряно-кобальтовой руды

легко выделяют в процессе металлургического передела кобальтового концентрата, куда оно переходит при флотационном обогащении руды. Сравнительно крупные пластины самородного серебра, трудно поддающиеся измельчению вследствие их ковкости, улавливают гравитационными методами в голове процесса.

Типовая схема обогащения арсенидных серебряно-кобальтовых руд (например, в провинции Онтарио в Канаде), содержащих 0,5—2,0 % кобальта и 1500—2200 г/т серебра, приведена на рис. 11.2.

Концентрат гидравлической ловушки межциклового флотации, содержащий крупнозернистое серебро, и концентрат столов, содержащий 10—12 % кобальта и 3—2,7 кг/т серебра, поступают на металлургическую переработку. Серебросодержащие хвосты столов второго цикла используются на медеплавильном заводе в качестве флюса. С отвальными хвостами теряется 0,10 % кобальта и 15 г/т серебра (Фишман и Соболев, 1961).

11.4. СУЛЬФИДНЫЕ МЕДНО-КОБАЛЬТОВЫЕ И МЕДНО-КОБАЛЬТОВО-ПИРИТНЫЕ РУДЫ

Сульфидные медно-кобальтовые и медно-кобальтово-пиритные руды являются наиболее распространенным источником получения кобальта.

Высококачественные кобальтовые концентраты, содержащие более 10—15 % кобальта, получают только из руд, в которых кобальт находится в виде самостоятельных минералов (кобальтина, шмальтина, карролита, линнеита и др.). Однако чаще значительная часть кобальта представлена кобальтсодержащим пиритом, и в этом случае содержание кобальта в концентратах составляет 2—5 %. Поскольку кобальтсодержащий пирит флотируется хуже сульфидных и арсенидных минералов кобальта, то достаточно полное извлечение его достигается только при продолжительной флотации, составляющей иногда 60—90 мин.

Сульфиды меди достаточно легко отделяются от кобальтсодержащих минералов. Совместную их флотацию с получением конечного коллективного медно-кобальтового концентрата

проводят, как правило, только при обогащении руд с весьма низким содержанием в них кобальта.

Флотацию медно-кобальтовых руд с получением медного и кобальтового концентратов проводят по схемам прямой селективной или коллективной флотации с последующим разделением коллективного медно-кобальтового концентрата.

Метод разделения минералов меди и кобальта при прямой селективной флотации с использованием в качестве депрессора сернистого натрия применим в случае переработки малопиритных халькопиритно-кобальтиновых руд с низким содержанием в них кобальта по сравнению с содержанием меди. Точной дозировкой сернистого натрия и ксантогената обеспечивается удовлетворительная депрессия халькопирита при флотации кобальтина. Высокое извлечение халькопирита в высококачественный медный концентрат из хвостов кобальтовой флотации достигается после удаления избытка сульфидных ионов аэрацией пульпы или понижением рН серной кислотой, вызывающей их гидролиз. Недостатками процесса являются большой фронт кобальтовой флотации (40—60 мин) и тщательная регулировка реагентного режима, которая может быть осуществлена использованием системы автоматизации (см. рис. 3.33, а), заданием функциональным блокам которой являются уравнение (3.35) для халькопирита и уравнение (3.29) для пирита.

Селективную флотацию медно-кобальтовой руды с использованием сернистого натрия успешно применяли на одной из отечественных фабрик. Общий расход сернистого натрия составлял 3—3,5 кг/т, из которых 50 % подавали в мельницу, 25 % — в первую камеру основной кобальтовой флотации и 25 % — по ходу процесса (Фишман и Соболев, 1961). В качестве собирателя использовали бутиловый ксантогенат (80—100 г/т), в качестве пенообразователя — пихтовое или сосновое масло.

Обычный метод разделения минералов меди и кобальта при использовании схемы прямой селективной флотации заключается в депрессии минералов кобальта (совместно с сульфидами железа) загрузками извести и цианида и флотации медных минералов при «голодных» расходах ксантогената и пенообразователя. В цикле медной флотации часто используют вместо ксантогената спиртовые аэрофлоты, относительно слабо флотирующие пирит (фабрика «Чибулума» в Замбии, некоторые американские фабрики). В последующем кобальтовом

или кобальтопиритном цикле подают ксантогенат; хорошим собирателем (и одновременно пенообразователем) кобальтсодержащих минералов (линнеита, кобальт-пирита) является крезиловый аэрофлот-25 (Клебанов и др., 1974). Для активации кобальтовых минералов в хвосты медной флотации подают медный купорос или добавляют сернистый натрий и проводят кобальтовую или кобальтопиритную флотацию в слабо- или сильнокислой среде (рН 3,2).

При обогащении по схеме прямой селективной флотации руд, содержащих 5,2 % меди, представленной халькопиритом, и 0,25 % кобальта, представленного кобальт-линнеитом и кобальтсодержащим пиритом, на фабрике «Чибулума» готовый медный концентрат, содержащий 34,6 % меди при извлечении ее 93 %, получается сразу при основной флотации (рис. 11.3)

Вполне удовлетворительная депрессия кобальтсодержащих минералов достигается загрузкой извести и цианида (см. рис. 11.3). После нейтрализации депрессирующего действия цианида и активации кобальтсодержащих минералов загрузкой медного купороса и понижения рН серной кислотой 80,7 % кобальта извлекается в объединенный кобальтовый концентрат. При этом в операции основной флотации извлекается кобальт, представленный главным образом линнеитом, а в контрольных — кобальтсодержащим пиритом. Объединенный кобальтовый концентрат содержит 4,2 % кобальта и 3,1 % меди при извлечении последней 4,6 %. Медь из кобальтового и кобальт из медного концентратов извлекают в металлургическом переделе.

При наличии в руде легкофлотируемых алюмосиликатов (талька, сланцев и др.) они могут быть удалены предварительной флотацией с одним пенообразователем. При недостаточной эффективности такой операции качество медного концентрата можно повысить перефлотацией его в среде сернистого натрия, обеспечивающего интенсивную флотацию сульфидов меди.

Предварительная флотация талька загрузками соснового масла (15 г/т) была осуществлена, например, при флотации медно-кобальтовых руд месторождения «Руаши» (Конго), содержащих 2,08 % кобальта и 5,7 % меди (Фишман и Соболев, 1961). Медный концентрат с содержанием 30,3 % меди при извлечении ее 89,4 % получали после тальковой флотации. Флотацию медных минералов проводили с этиловым ксантогенатом и сосновым маслом при депрессии кобальтовых минералов

(в основном карролита) известью (0,6 кг/т) и цианидом (0,125 г/т). Кобальтовый концентрат, содержащий 16,3 % кобальта и 4,3 % меди при извлечении их соответственно 70,3 % и 6,7 % получали после активации кобальтовых минералов медным купоросом (0,273 кг/т) и флотации с амиловым ксантогенатом (0,41 кг/т) и сосновым маслом (55 г/т).

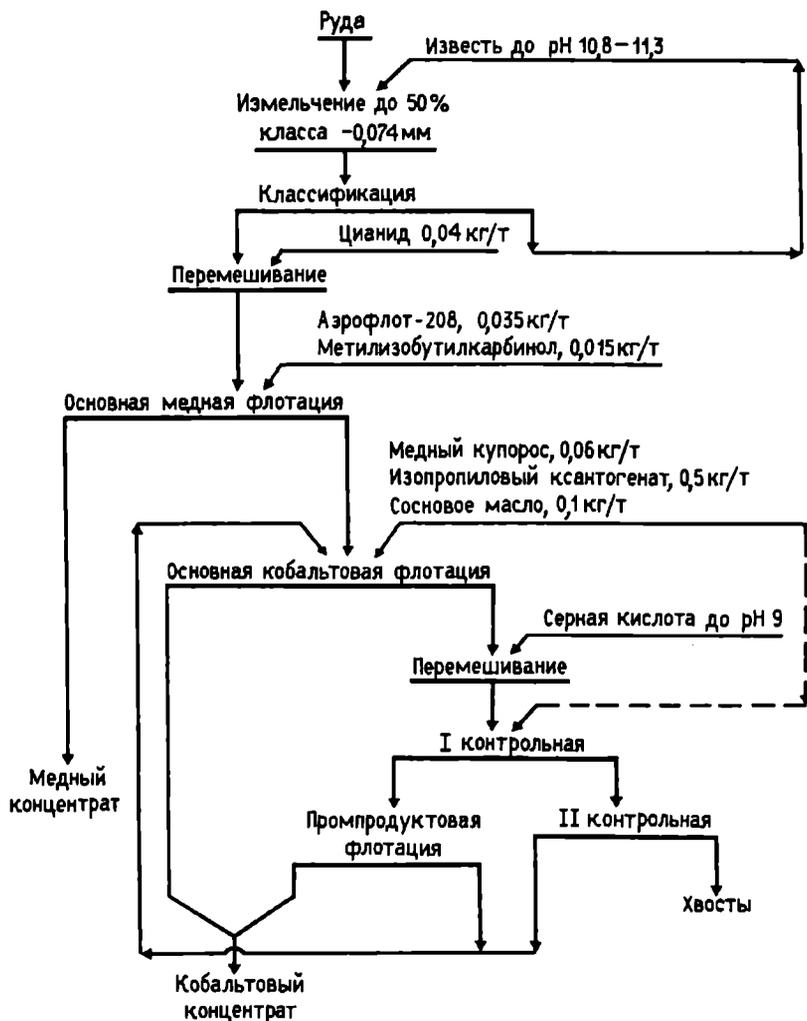


Рис. 11.3. Технологическая схема и режим обогащения медно-кобальтовых руд на фабрике «Чибулума»

В связи с трудностями отделения кобальта от сульфидов железа возникают осложнения с получением кобальтового концентрата при переработке медно-кобальтовых руд с высоким содержанием в них пирита и пирротина.

В таких случаях, например, на фабрике «Блекберд» (США) пульпа подвергается длительной азрации (около часа) в известковой среде (рН 10,4) при температуре 38 °С, обеспечивающей хорошую депрессию флотации сульфидов железа и кобальта и не влияющей существенно на флотацию халькопирита. После извлечения халькопирита хвосты медной флотации поступают в пиритный цикл для удаления избытка сульфидов железа и обеспечения необходимого качества кобальтового концентрата в следующем цикле флотации. Кобальтовые минералы активировали загрузками сернистого натрия и флотировали в сернокислой среде при рН 3,2. Содержание кобальта в концентрате составляло 17,5—18,0 %, в хвостах — 0,4—0,6 %.

Предложен также способ, по которому сначала проводят обычную медную флотацию, а затем получают коллективный кобальтопиритный концентрат и обжигают его при 425—450 °С в течение полутора-двух часов для образования окисленной пленки на поверхности сульфидов железа. После репульпации (до 30 % твердого) и флотации при естественном значении рН пульпы (3,5—4,0) получался концентрат с содержанием около 20 % кобальта при его извлечении 84—93 % (Фишман и Соболев, 1961).

Более распространена при обогащении медно-кобальтовых руд схема коллективной флотации с последующим разделением коллективного концентрата (Клебанов и др., 1974; Митрофанов, 1967). Использование ее на Пышминской фабрике позволило по сравнению со схемой селективной флотации снизить расход реагентов и увеличить производительность фабрики на 10—15 % (Фишман и Соболев, 1961).

При коллективной флотации сульфидов из медно-кобальтовых руд в качестве собирателя используют ксантогенаты, в качестве дополнительного собирателя иногда подают аполярные масла.

Если кобальт в руде представлен самостоятельными минералами, то для разделения коллективного концентрата используются обычно режимы, применяемые при прямой селек-

тивной флотации медно-кобальтовых руд. Так, например, на фабрике «Нкана» (Замбия) депрессию пирита и минералов кобальта (в основном карролита) в цикле медной флотации при разделении коллективного концентрата достигали загрузками цианида (0,4 кг/т коллективного концентрата) и извести (до рН 10). Флотацию минералов кобальта с бутиловым ксантогенатом (0,25 кг/т) и сосновым маслом (0,05 кг/т) проводили из хвостов медной флотации после их сгущения и репульпации свежей водой. Содержание меди в медном концентрате составляло 56 %, а кобальта — 14,35 % (Митрофанов, 1967). С целью повышения селективности разделения коллективного медно-кобальтового концентрата его подвергали предварительной тщательной промывке.

Если кобальт связан с пиритом, то коллективный концентрат разделяют на медный и кобальтопиритный в известковой среде с предварительным сгущением коллективного концентрата и доизмельчением его в замкнутом цикле с классификатором (или гидроциклоном). Щелочность поддерживают в пределах 900—1000 г/м³ свободной СаО для более полной депрессии кобальтовых минералов и пирита. Медную флотацию ведут медленно при «голодной» норме собирателя и вспенивателя. Хвосты медной флотации представляют собой пирито-кобальтовый концентрат, который должен содержать не менее 0,45 % кобальта (Справочник по обогащению руд).

Примером являются технологическая схема и режим обогащения медно-кобальтово-пиритных руд на Пышминской фабрике (рис. 11.4).

В перерабатываемой на данной фабрике руде медь представлена главным образом халькопиритом, а кобальт — в виде изоморфной примеси в пирите (кобальт-пиритом).

В коллективный концентрат, содержащий 10—15 % меди и 35—40 % серы, извлекается 50—55 % пирротина и 90—92 % пирита. Потери кобальта в хвостах коллективной флотации (продолжительностью 60—70 мин) пропорциональны потерям пиритной серы. Медь в хвостах теряется в самых крупных и самых тонких зернах в виде окисленных и вторичных минералов меди.

Эффективность разделения коллективного концентрата после его доизмельчения на медный и пиритно-кобальтовый концентраты зависит от точности дозировки реагентов в коллектив-

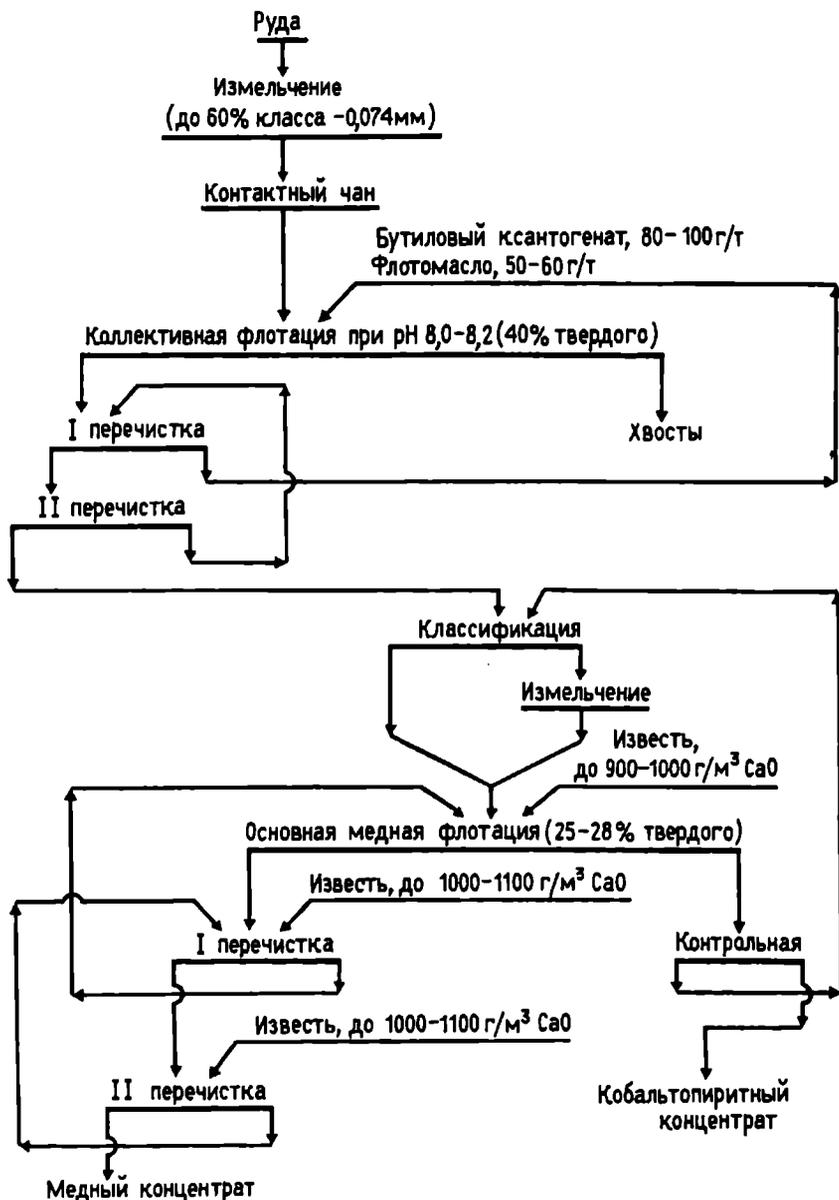


Рис. 11.4. Технологическая схема и режим флотации медно-кобальтопиритных руд на Пышминской фабрике

ном цикле флотации. Избыток собирателя или пенообразователя приводит к потерям кобальта в медном концентрате и понижению качества его за счет ухудшения депрессии флотации пирротина известью.

Необходимая точность дозирования собирателя в коллективном цикле флотации может быть достигнута использованием системы автоматического контроля и регулирования (см. рис. 3.33), заданием функциональному блоку которой является уравнение (3.29) для пирита. В свою очередь для оптимизации расхода извести в цикле селекции может быть использована система автоматизации (см. рис. 3.34, б), заданием функциональному блоку которой является уравнение (3.31) для пирротина.

11.5. СУЛЬФИДНЫЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОБАЛЬТОВЫЕ РУДЫ

Из полиметаллических руд и коллективных концентратов при селективной флотации сначала выделяют медные и свинцовые минералы, а затем кобальтовые, если они свободны, или кобальтожелезные, если кобальт связан с пиритом или арсенопиритом. Кобальтовые минералы, как и пирит, депрессируют известью и цианидом (Фишман и Соболев, 1961). При отделении медных и свинцовых минералов низшие ксантогенаты более селективны, чем высшие (Митрофанов, 1967). Хвосты медной флотации представляют собой кобальтовый концентрат; если в руде имеются сульфиды никеля или других металлов, то они остаются в кобальтовом концентрате.

Примером сульфидных полиметаллических кобальтовых руд являются медно-свинцово-кобальтово-никелевые руды, перерабатываемые на фабрике «Фредериктаун» (США). Они содержат рассеянный галенит, халькопирит, пирит, марказит и кобальтоникелевый минерал зигенит $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{S}_4$ с изоморфной примесью в нем железа и меди. Порода представлена в основном доломитом и кварцем.

Руды со сравнительно низким содержанием железа (3,57 %) и высоким суммарным содержанием никеля и кобальта (1,93 %) перерабатывали по схеме, предусматривающей получение медно-свинцового и кобальтоникелевого концентрата. Свинцово-

медную флотацию проводили с аэрофлотом-31 (0,095 кг/т) и крезоловой кислотой при депрессии зигенита и сульфидов железа известью (0,6 кг/т) и цианидом (0,125 кг/т), а кобальтоникелевую флотацию — с добавками вторичного бутилового ксантогената и крезоловой кислоты. Кобальтоникелевый концентрат содержал 13 % кобальта и 19 % никеля.

Руды с более высоким содержанием железа (8,08 %) и более низким содержанием никеля и кобальта (0,71 %) подвергали коллективной флотации всех сульфидов после измельчения до $-0,2$ мм. Из коллективного концентрата в присутствии цианида сначала получали свинцовый концентрат с содержанием свинца 76 % при его извлечении 90 %, а затем (после сгущения хвостов свинцовой флотации и доизмельчения их до $-0,044$ мм) — медный концентрат, содержащий 22,8 % меди при измельчении ее 67,7 %. Хвосты медной флотации представляли собой кобальтоникелевый концентрат с содержанием в нем 1,59 % свинца, 2,77 % меди, 4,28 % никеля и 3,25 % кобальта (Фишман и Соболев, 1961).

При переработке руд с более высоким содержанием сульфидов железа или пониженным содержанием кобальта и никеля коллективную флотацию проводили в известковой среде для частичной депрессии сульфидов железа с целью сохранения качества кобальтоникелевого концентрата.

11.6. СУЛЬФИДНО-ОКИСЛЕННЫЕ И АРСЕНИДНО - АРСЕНАТНЫЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ

Сульфидно-окисленные медно-кобальтовые руды перерабатываются на фабрике «Кольвези» (Конго).

Окисленная медь в рудах представлена малахитом и хризолой, сульфидная — халькозином, борнитом и халькопиритом. Основными окисленными минералами кобальта являются гетерогенит и кобальтсодержащий вад, основным сульфидным — карролит. Минералы, особенно кобальтовые, характеризуются очень тонким проращением.

При переработке получают два коллективных медно-кобальтовых концентрата: сульфидный и окисленный. В цикле сульфидной флотации после измельчения до 70 % класса

–0,074 мм используют жидкое стекло (0,15 кг/т), этиловый ксантогенат (0,08 кг/т) и сосновое масло (0,07 кг/т). Флотацию окисленных минералов меди и кобальта проводят после предварительной их сульфидизации сернистым натрием (1,2 кг/т) с амиловым ксантогенатом (0,05 кг/т) и добавками таллового (0,01 кг/т) и нефтяного (0,1 кг/т) масел.

Сульфидный концентрат содержит 46,2 % меди и 0,45 % кобальта; окисленный — 19,0 % меди и 0,76 % кобальта. Суммарное извлечение меди в оба концентрата составляет 81,1 %, а извлечение кобальта — 42,2 % из руды, содержащей 6,0 % меди и 0,24 % кобальта (Фишман и Соболев, 1961).

Арсенидно-арсенатные руды являются одним из источников получения кобальта и никеля в России (Гросман и др., 1966; Гудима и Штейн, 1975).

В отличие от арсенидов извлечение арсенатов никеля и кобальта из руд является сложной проблемой. Близость плотности арсенатов и минералов пустой породы исключает использование гравитационных способов обогащения, а землистое строение арсенатов, обилие разнообразных катионов в их кристаллической решетке и сильная гидратированность минеральной поверхности затрудняют применение флотации. Электромагнитной сепарацией при напряженности поля 12 тыс.—13 тыс. Э ($1 \text{ Э} = 79,577 \text{ А/м}$) удовлетворительно извлекаются только кристаллические разновидности арсенатов (Гудима и Штейн, 1975).

Различные технологические (физические и физико-химические) свойства арсенидов и арсенатов при одновременном присутствии их в руде вызывают необходимость применения комбинированных схем. Так, для переработки арсенидно-арсенатных руд Южного Марокко рекомендованы две схемы. По первой из них руда после окислительного обжига (для окисления арсенидов) подвергается магнитной сепарации; по второй — арсенаты без предварительного обжига выделяются магнитной сепарацией, а арсениды извлекаются из хвостов на концентрационных столах. По обеим схемам достигнуто высокое извлечение никеля и кобальта (по 93—95 % каждого металла). Однако попытки применить магнитную сепарацию для извлечения арсенатов из других руд оказались безуспешными. Имеются также рекомендации по применению комбинированных схем процессов обогащения (рудоразборки, отсадки, кон-

центрации на столах, магнитной сепарации и флотации) с пиро- и гидрометаллургическими процессами (окислительным, восстановительным, хлорирующим, сульфатизирующим или сульфидизирующим обжигом, плавкой на шпейзу, кислотным, щелочным или аммиачным выщелачиванием).

Анализ технологических результатов, полученных по разнообразным предлагаемым комбинированным схемам, показывает, что наиболее целесообразными операциями при переработке арсенидно-арсенатных никель-кобальтовых руд являются разделение в тяжелых суспензиях, флотация арсенидов и аммиачное выщелачивание. Магнитная сепарация при высокой напряженности поля имеет подчиненное значение и может быть применена, только когда арсенаты никеля и кобальта имеют кристаллическое строение, что на практике встречается очень редко (Смирнов, 1951).

Применение для обогащения арсенидно-арсенатных руд операций разделения в тяжелых суспензиях целесообразно при крупной вкрапленности арсенидов или когда разность средневзвешенных удельных весов боковой и вмещающей (рудоносной) пород составляет не менее 0,2—0,3 (Гросман, 1958). Эффективность разделения существенно зависит от характера ассоциации арсенидов и арсенатов. Если крупновкрапленные арсениды при окислении образуют коломорфные концентрически-зональные арсенидно-арсенатные комплексы, обладающие достаточно высоким удельным весом, то в этом случае извлечение металлов в тяжелую фракцию растет и за счет арсенатов. Так, по результатам проведенных испытаний по разделению в тяжелых суспензиях проб арсенидно-арсенатной руды, характеризующейся крупной вкрапленностью и довольно тесной взаимосвязью полезных минералов, извлечение никеля и кобальта составило 76—78 % (Гросман и др., 1966). При этом в тяжелую фракцию удастся извлечь 60—65 % арсенатов, не извлекаемых другими гравитационными методами, и около 90 % от имеющихся в руде арсенидов.

Введение в схему обогащения операции разделения в тяжелых суспензиях нецелесообразно, если арсениды и арсенаты в рудах пространственно разобщены. Более эффективной в этом случае представляется комбинированная схема, включающая флотацию арсенидов с последующим аммиачным выщелачиванием арсенатов из хвостов флотации (Гросман и др., 1966).

Преимуществом этой схемы является возможность высоко-го извлечения никеля и кобальта из руд. Схема обеспечивает устойчивые показатели обогащения на рудах различной степени окисления и при различном характере вкрапленности и взаимосвязи арсенидов и арсенатов. Схема привлекает также малыми выходами конечных продуктов с минимальным содержанием в них минералов пустой породы. По результатам испытаний четырех арсенидно-арсенатных руд отечественного месторождения по схеме: флотация арсенидов + аммиачное выщелачивание арсенатов (без предварительного обжига) из хвостов арсенидной флотации — суммарное извлечение каждого металла в конечный флотационный концентрат хорошего качества и продукт аммиачного выщелачивания составляло около 90 %. Причем извлечение арсенидов во флотации находилось в пределах 90—97 %, а извлечение окисленных (арсенатных) никеля и кобальта при аммиачном выщелачивании — примерно 80—83 %.

С рассматриваемой комбинированной схемой конкурировать может только процесс аммиачного выщелачивания всей руды в автоклавах с продувкой кислорода для окисления арсенидов (Доброхотов и Ратнер, 1961).

ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ

- 12.1
Особенности вещественного
состава руд
- 12.2
Флотирuemость минералов
- 12.3
Схемы и режимы обогащения
- 12.4
Комбинированные схемы
переработки

12.1. ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУД

Образование висмутовых минералов приурочено обычно к гидротермальным и в меньшей степени к пегматитовым, пегматито-пневматолитовым и скарновым месторождениям. Висмут в них встречается в самородном виде, в соединениях с серой, селеном, теллуrom и другими элементами, входит в состав арсенидов и антимонидов никеля, кобальта и железа, а также в состав сульфовисмутитов свинца, серебра и меди. Содержание висмута в рудах изменяется от тысячных до десятых долей процента.

Из большого количества минеральных форм висмута в рудах наиболее часто встречаются висмутин Bi_2S_3 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и самородный висмут, гораздо реже — козалит $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$, виттихенит Cu_3BiS_3 . В зонах окисления висмутсодержащих месторождений встречаются также бисмит Bi_2O_3 и бисмутит $\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4$.

Висмут в рудах тесно ассоциирует с минералами других цветных металлов. При этом в полиметаллических и медно-пиритных висмутсодержащих рудах, являющихся основным источником получения висмута, он находится преимущественно в рассеянном виде, а в свинцово-цинковых рудах представлен главным образом в виде изоморфной примеси в галените. При обогащении таких руд висмут переходит в медные и свинцовые концентраты, из которых его затем извлекают в металлургическом переделе.

Из других типов висмутсодержащих руд наибольшее промышленное значение имеют медно-висмутовые (например, Адрасманское месторождение), молибденово-висмутовые (например, месторождение «Ля Корн» в Канаде), мышьяково-висмутовые (например, месторождение «Сан-Георгио» в Перу) и некоторые олововольфрамовые. Висмут в них представлен обычно самостоятельными минеральными формами и при флотации таких руд получают самостоятельные висмутовые концентраты.

12.2. ФЛОТИРУЕМОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Самородный висмут и сульфидные его минералы обладают хорошей флотирруемостью при использовании сульфгидрильных собирателей (ксантогенатов, аэрофлотов, дитиокарбаматов) и аполярных масел. Критическое значение рН при флотации висмутин ксантогенатами составляет 11,3—11,9, а при флотации с дитиокарбаматами — около 13,5. Тетрадимит, в силу особенностей строения его кристаллической решетки, обладает естественной гидрофобностью, смачивается углеводородами и довольно легко флотируется при их добавке при оптимальном значении рН 9,5 (Митрофанов, 1967).

В условиях селективной флотации флотирруемость основного висмутового минерала — висмутин — обычно выше флотирруемости сульфидов тяжелых металлов и ниже флотирруемости молибденита. Селективным собирателем висмутин, особенно при флотации мышьяково-висмутовых руд, является циклогексилдитиокарбамат (Клебанов и др., 1974).

Окисленные минералы висмута (бисмит и бисмутит) после предварительной их сульфидизации с сернистым натрием могут быть сфлотированы с ксантогенатами. Однако флотирруемость их резко ухудшается, если они ассоциированы со шламистыми образованиями оксидов и гидроксидов железа.

Флотирруемость висмутовых минералов резко понижается при рН больше 9. Слегка окисленные минералы висмута, например $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$, висмутовые минералы в ассоциации с ковеллином при этом депрессируются щелочью еще легче, особенно в присутствии солей меди. Влияние рН на флотирруемость висмутин, халькопирита и арсенопирита в присутствии некоторых модификаторов приведено на рис. 12.1.

От других сульфидов (кроме галенита) висмутовые минералы можно легко отделить цианидами, которые не депрессируют висмутин и самородный висмут (Справочник по обогащению руд, 1974). При этом от сульфидов железа (пирита, арсенопирита) минералы висмута и меди довольно легко отделяются в щелочной среде в присутствии небольших добавок цианида, а висмутин от халькопирита можно отделить, используя повышенные расходы цианида в щелочной среде.

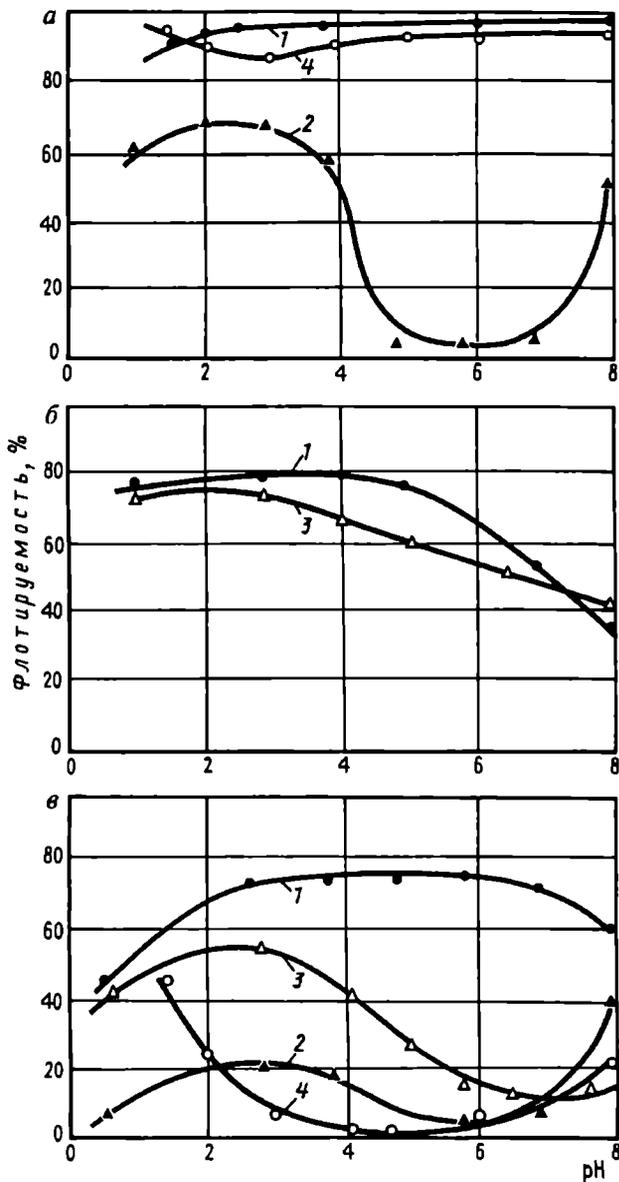


Рис. 12.1. Влияние рН на флотирваемость халькопирита (а), арсенопирита (б) и висмутина (в) бутиловым ксантогенатом (5 мг/л) без депрессора (1) и с добавками 100 мг/л сульфата трехвалентного железа (2), 50 мг/л медного купороса (3) и 500 г/т бихромата калия (4)

Поскольку висмутин, арсенопирит и халькопирит имеют различную скорость окисления, то для их разделения могут быть использованы реагенты-окислители (соли трехвалентного железа, хромпик, перманганат и др.).

Так, при использовании малых концентраций хромпика при рН 3—6 достигается эффективная депрессия минералов висмута без снижения флотуемости халькопирита. Заметная депрессия халькопирита и других сульфидов меди наблюдается только при повышенных расходах хромпика при значениях рН, равных 5—7.

Разделение арсенопирита и висмутин в присутствии окислителей может быть осуществлено за счет депрессии как того, так и другого минерала. При использовании перманганата и хромпика в кислой среде (рН от 1 до 6) депрессируется висмутин и флотирует арсенопирит; в нейтральной и щелочной средах (рН 6,5—9,5), наоборот, депрессируется арсенопирит и флотирует висмутин. При предварительной обработке минералов ксантогенатом или разделении коллективных концентратов лучшие результаты селективной флотации достигаются при значениях рН 3—4, отвечающих началу образования гидроксида висмута на поверхности висмутовых минералов (Митрофанов, 1967).

При использовании в качестве собирателей катионных реагентов флотуемость сульфидных минералов висмута, меди, свинца, железа и самородного висмута определяется значением концентрации сульфидных ионов в пульпе. Оптимальная их концентрация, отвечающая максимальной флотуемости, для разных минералов — разная (рис. 12.2, а), что было использовано при разработке способа селективной флотации минералов железа и висмута при обогащении медно-молибденовых руд (Курсакова, 1968, 1970, 1988). Резкое падение флотуемости пирита (кривая 4), по сравнению с флотуемостью самородного висмута (кривая 2), наблюдается с увеличением концентрации сульфидных ионов в пульпе на 4 порядка. Оптимальная концентрация сульфидных ионов при флотации халькопирита (кривая 3) больше, а при флотации галенита (кривая 1) — меньше оптимальной концентрации сульфидных ионов при флотации самородного висмута.

Изменения плотности сорбции собирателя на поверхности исследуемых минералов при изменении концентрации сульфид-

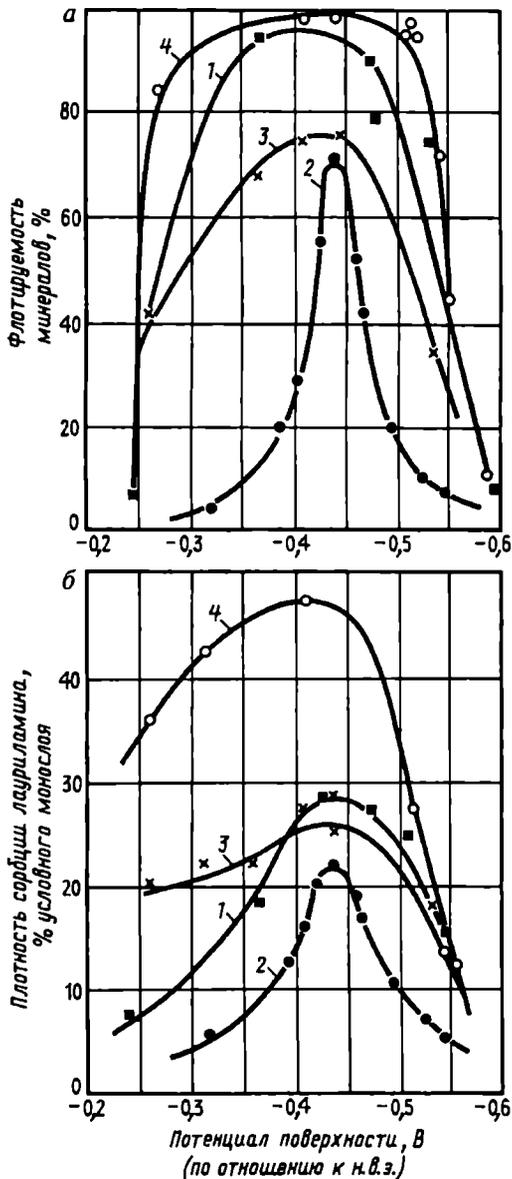


Рис. 12.2. Влияние потенциала поверхности на флотировуемость минералов (а) и плотность сорбции собирателя (б) на поверхности галенита (1), самородного висмута (2), халькопирита (3) и пирита (4) при постоянной исходной концентрации уксусно-кислого лауриламида в пульпе (0,5 мг/л)

ных ионов в пульпе (рис. 12.2, б) подчиняются тем же закономерностям, что и флотуруемость минералов. В обоих случаях для минералов характерен следующий порядок достижения максимальных значений плотности сорбции или флотуруемости по мере увеличения концентрации сульфидных ионов в пульпе: галенит — самородный висмут — халькопирит — пирит (см. рис. 12.2).

Во всех опытах, результаты которых приведены на рис. 12.2, концентрация сульфидных ионов в пульпе превышает необходимую для образования соответствующих сульфидных соединений и для предотвращения образования или разрушения более растворимых металл-аминных комплексов на поверхности флотуруемых минералов. В таких условиях закрепление не только ионов, но и молекул амина на поверхности сульфидов осуществляется путем физической адсорбции (Абрамов, 1978).

Анализ влияния плотности сорбции лауриламином на флотуруемость исследуемых минералов при значениях pH от 9 до 12 (рис. 12.3) приводит к выводу, что при физической сорбции амина флотуруемость минералов определяется только плотностью сорбции и не зависит от того, чем она создается: закреплением ионов или молекул амина. Наибольшие различия полученных зависимостей для разных минералов обусловлены, по-видимому, несколько различной степенью исходной гидрофильности их поверхности и характером изменения степени гидрофобности минералов по мере заполнения сорбционной емкости их поверхности.

Независимость флотуруемости минералов от формы сорбирующегося собирателя и физический характер сорбции ионов и молекул амина (в условиях проведения опытов) позволяют считать, что различия в сорбционных и флотационных свойствах минералов (см. рис. 12.2) обусловлены различием электрических характеристик их поверхности. О существенном влиянии величины и знака заряда поверхности на физическую сорбцию органических веществ свидетельствуют, например, результаты работ (Абрамов, 1978; Фрумкин и др., 1952):



$$E = -0,720 - 0,0295 \lg [\text{S}^{2-}]. \quad (12.2)$$



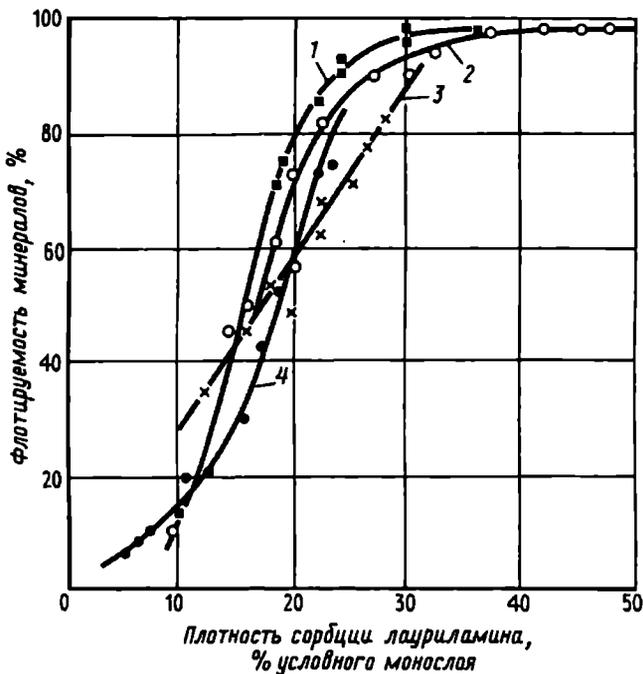
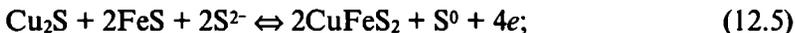


Рис. 12.3. Влияние плотности сорбции лаурилами́на на флотуемость галенита (1), пирита (2), халькопирита (3) и самородного висмута (4)

$$E = -0,635 - 0,0295 \lg [S^{2-}]; \quad (12.4)$$



$$E = -0,663 - 0,0295 \lg [S^{2-}]; \quad (12.6)$$



$$E = -0,683 - 0,0295 \lg [S^{2-}]. \quad (12.8)$$

Полученные на основании реакций (12.1), (12.3), (12.5), (12.7) уравнения (12.2), (12.4), (12.6), (12.8), характеризующие количественную зависимость потенциала поверхности исследуемых минералов от концентрации сульфидных ионов в пульпе, имеют одинаковый вид, но отличаются численным значением свободного члена. Поэтому при изменении концентрации

сульфидных ионов потенциалы всех рассматриваемых минералов будут изменяться симбатно и разница в значениях потенциалов их поверхностей будет сохраняться постоянной. Наибольшим значением потенциала поверхности при любой концентрации сульфидных ионов, еще достаточной для образования сульфидных соединений на поверхности минералов, будет обладать галенит ($E^0 = -0,720$ В), несколько меньшим — сульфидизированная поверхность самородного висмута ($E^0 = -0,683$ В), еще меньшим — халькопирит ($E^0 = -0,663$ В) и наименьшим — пирит ($E^0 = -0,635$ В). Такой порядок расположения минералов совпадает с порядком достижения максимальных значений плотности сорбции собирателя и флотуемости по мере увеличения концентрации сульфидных ионов в пульпе (см. рис. 12.2).

Полученные уравнения позволяют оценить влияние потенциала минеральной поверхности на сорбцию собирателя и флотуемость минералов. Используя их для расчета значений потенциала поверхности минералов при различных концентрациях сульфидных ионов, экспериментальные данные рис. 12.2 можно представить в виде кривых рис. 12.4, анализ которых позволяет считать (Абрамов и Курсакова, 1973), что потенциал поверхности является основным фактором, определяющим сорбцию лауриламины и флотуемость минералов. Различные его значения для разных минералов при одной и той же концентрации сульфидных ионов в пульпе [см. уравнения (12.2), (12.4), (12.6), (12.8)] являются основной причиной различий их сорбционных и флотационных свойств (см. рис. 12.2). Различные значения плотности сорбции лауриламины на разных минералах при одном и том же значении потенциала поверхности обусловлены, можно полагать, различным градиентом электростатического поля поверхности вследствие различия параметров кристаллической решетки минералов и степени энергетической неоднородности их поверхностей.

Максимальная сорбция собирателя и флотуемость всех исследованных минералов наблюдаются при одних и тех же значениях потенциала, равных 0,4—0,45 В, а полная десорбция собирателя и депрессия флотации — при значениях потенциала, равных 0,55—0,6 В. Близость для всех минералов значений потенциала максимальной сорбции, а также полной десорбции собирателя свидетельствует о близости точек нулевого заряда сульфидизированных поверхностей и исследованных минералов.

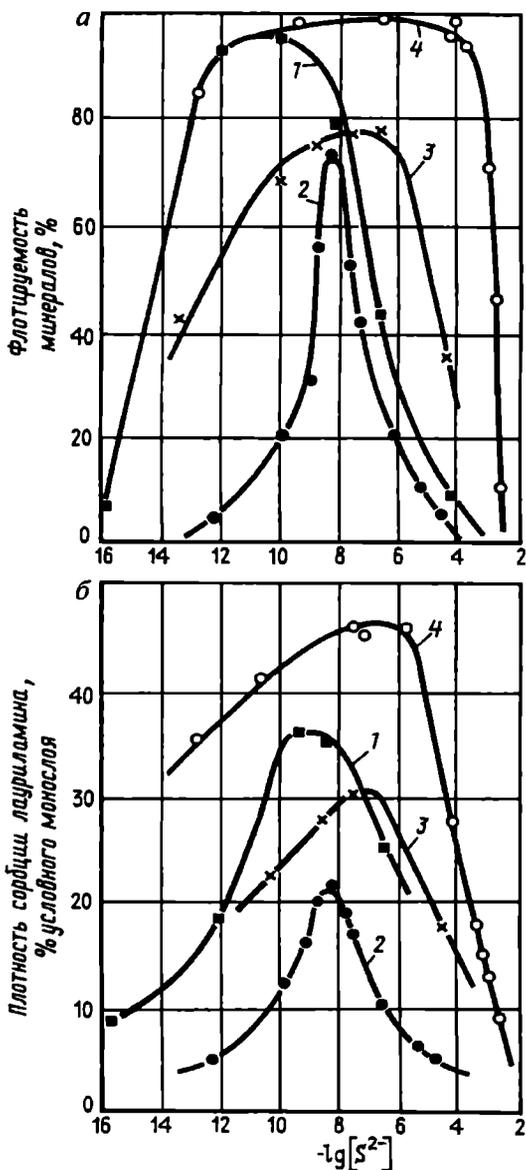


Рис. 12.4. Влияние концентрации сульфидных ионов ($[S^{2-}]$) на флотированность минералов (а) и плотность сорбции собирателя (б) на поверхности галенита (1), самородного висмута (2), халькопирита (3) и пирита (4) при постоянной исходной концентрации уксусно-кислого лауриламида в пульпе (0,05 мг/л)

Разность потенциалов максимальной сорбции и полной десорбции собирателя или максимальной флотуемости и полной депрессии флотации, равная примерно 150 мВ, является условием достижения максимальной селективной флотации разделяемых минералов. С уменьшением разности потенциалов поверхностей селективность флотационного разделения минералов будет уменьшаться.

12.3. СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ОБОГАЩЕНИЯ

При обогащении медно-висмутовых руд применяют обычно схему коллективной флотации медных и висмутовых минералов при расходах собирателя (этилового, бутилового ксантогенатов) и пенообразователя (соснового масла, ОПСБ и др.) около 40—80 г/т. Для депрессии имеющихся сульфидов железа используют небольшие загрузки цианида в присутствии извести при расходе ее до 2 кг/т (Клебанов и др., 1974). При необходимости подают также жидкое стекло (до 600 г/т) для пептизации и депрессии глинистых шламов и сернистый натрий (20—30 г/т) для сульфидизации окисленных поверхностей флотируемых минералов. Получаемый коллективный медно-висмутовый концентрат содержит 1—8 % висмута и 15—30 % меди.

Для оптимизации реагентного режима коллективной медно-висмутовой флотации может быть использована система автоматического контроля и регулирования, изображенная на рис. 3.35, а.

При обогащении некоторых руд применение цианистых соединений для депрессии сульфидов железа неприемлемо в связи с токсичностью и депрессирующим действием их на часть висмутовых минералов. Применение только одних щелочных модификаторов (извести, едкой щелочи) в этом случае для селективного отделения сульфидов железа от висмутсодержащих минералов требует проведения флотации при высоких значениях рН, что вызывает депрессию и снижает извлечение минералов висмута в пенный продукт (Демьяновская и др., 1976).

Селективность процесса выделения висмутовых минералов повышается при использовании для депрессии сульфидов железа сочетания извести и сульфита натрия, однако стабильность

процесса селекции при этом часто нарушается из-за непостоянства количества образующегося в объеме жидкой фазы пульпы сульфита кальция. Применение извести в сочетании с сульфитом кальция не только повышает степень селективности процесса выделения висмута, но и обеспечивает достаточно высокую стабильность процесса флотации. При этом сульфит кальция играет роль активатора висмутовых минералов, предохраняя их от депрессирующего действия повышенной щелочности пульпы и принимая на себя окисляющее действие кислорода воздуха (Демьяновская и др., 1976).

Использование сульфита кальция в сочетании с едким натром и известью позволяет получить черновые висмутовые концентраты с содержанием висмута 1,4—1,5 % при извлечении 92,5—93 %.

Медно-висмутовые руды характеризуются обычно сложным вещественным составом и тонким взаимопрорастанием медных и висмутовых минералов. Поэтому в большинстве случаев осуществить разделение медных и висмутовых минералов не удается.

Например, при обогащении адрасманских руд применение в качестве реагентов-депрессоров сернистого натрия, цианида, извести, серноватисто-кислого натрия, цианистого калия в известковой среде, гидросернистого цинка, хромово-кислого калия и других реагентов не дало положительных результатов. В оптимальных условиях (при крупности измельчения до 60 % класса $-0,074$ мм) получали только коллективный медно-висмутовый концентрат, содержащий 21,6—27,0 % меди и 5,1—6,4 % висмута при извлечении меди 92—95 %, висмута — 95—98 % (Дуденков и др., 1969).

В некоторых случаях удается осуществить селективную флотацию минералов меди и висмута из руды или коллективных медно-висмутовых концентратов.

Например, институтом «Гинцветмет» разработана схема переработки медно-висмутовых руд, содержащих 2,64 % меди и 0,3 % висмута, по которой вначале флотируют сульфиды меди (халькопирит, ковеллин, халькозин, борнит) в серно-кислой среде при pH 3,2—4,5 с бутиловым ксантогенатом, а затем — минералы висмута (висмутин, алясканит, виттихенит и другие) при pH 2,5 дополнительными загрузками бутилового ксантогената (10—15 г/т).

В ряде случаев разделение коллективного медно-висмутового концентрата оказывается возможным при использовании цианидного режима. Так, И.Н. Шоршером (1965) разработана схема разделения коллективного концентрата, содержащего 0,9 % висмута и около 15 % меди, представленной халькопиритом. После доизмельчения концентрата до 0,06 мм в результате основной висмутовой, двух контрольных и трех перечистных операций флотации в условиях цианидного режима в содовой среде (при расходе цианида до 5 кг/т концентрата) с небольшими добавками сернистого натрия (16 г/т) и жидкого стекла (120 г/т) был получен висмутовый концентрат, содержащий 28,8 % висмута и 3,5 % меди при извлечении висмута 84,2 %.

Разделение минералов меди и висмута с использованием цианида затрудняется, если наряду с висмутином в концентратах присутствуют сульфовисмутиты меди, депрессируемые цианидом. Кроме того, низкое извлечение висмута в свинцово-висмутовый или висмутовый концентрат при больших расходах цианида (до 5 кг/т) обусловлено обычно значительным повышением рН пульпы, оказывающим депрессирующее действие на флотацию висмутовых минералов (Шоршер, 1965).

В таких случаях предложено для флотационного отделения висмутина от халькопирита использовать в качестве подавителя висмутина хромпик в слабокислой среде. Способ достаточно эффективен, если коллективные медно-висмутовые концентраты получены при сравнительно низких расходах собирателя. В противном случае наблюдается «перемасливание» концентратов и снижение эффективности разделения даже при оптимальных значениях рН, равных 3—4. Применение вместо хромпика перманганата или солей трехвалентного железа ухудшает селективность разделения халькопирита и висмутина. Сильная депрессия флотации висмутина при их использовании наблюдается только в кислой среде и резко ухудшается в нейтральной и слабощелочной средах.

Если методы селективной флотации висмутина с депрессией медных минералов цианидами в щелочной среде или с депрессией висмутина окислителями в кислой среде при рН 4—6 не дают положительных результатов, то медно-висмутовые концентраты перерабатывают гидрометаллургическими методами.

При флотации молибденово-висмутовых руд сульфиды молибдена, висмута и самородный висмут извлекаются совместно в коллективный концентрат. В совместный продукт они извлекаются также при доводке гравитационных оловянных и олововольфрамовых черновых концентратов методами электромагнитной, электростатической сепарации и флотогравитации (Клебанов и др., 1974).

Разделение молибденита и висмутовых минералов флотацией является одной из трудных задач обогащения. В промышленных условиях оно основано или на более легкой депрессии минералов висмута сернистым натрием, или на более легкой окисляемости их по сравнению с молибденитом, или лучшей депрессии молибденита такими органическими депрессорами, как крахмал (Митрофанов, 1967; Дуденков и др., 1969 и др.).

При незначительном количестве в молибденово-висмутовом коллективном концентрате других сульфидов для депрессии висмутовых минералов используют окисление их поверхности реагентами-окислителями (например, хромпиком) или низкотемпературным обжигом при 200—300 °С.

Низкотемпературный обжиг с целью удаления реагентов и окисления поверхности минералов висмута использовали, например, на фабрике «Ля Корн» (Фишман и Соболев, 1963).

Проведение обжига требует тщательного контроля температуры, чтобы при возможно низкой температуре удалить как можно больше масел и не окислить молибденит, температура окисления которого сильно зависит от крупности его частиц. Если крупнозернистые частицы молибденита при температуре окисления сульфидов тяжелых металлов не окисляются, то тонкоизмельченный молибденит начинает окисляться при более низкой температуре, чем другие сульфиды, и теряется в хвостах селективной флотации. По этой причине полного удаления аполярного масла при низкотемпературном обжиге (200—300 °С) концентрата не допускают, так как полимеризованная масляная пленка, образующаяся на поверхности молибденита при обжиге, предотвращает окисление его тонких частиц.

Чтобы процесс шел успешно, коллективная флотация сульфидов проводится обычно с применением в качестве собирателя керосина или другого нефтяного масла, имеющих низкую температуру кипения и сравнительно легко удаляющихся при обжиге.

Обоженный концентрат охлаждают, репульпируют, обрабатывают известью, жидким стеклом и подвергают молибденовой флотации. Необходимый для более полного извлечения висмута ксантогенат подают в небольшом количестве в конце основной флотации. На фабрике «Ля Корн» после трех перемешиваний получали молибденовый концентрат, содержащий около 93% молибденита и не более 0,45 % висмута. Висмутовый концентрат, получаемый из хвостов молибденовой флотации концентрацией на столах, содержал 32,5 % висмута при содержании его в исходной руде 0,04 %.

Неудачи при разделении молибденово-висмутовых концентратов после их низкотемпературного обжига объясняются часто присутствием в концентратах самородного висмута, требующего для своего окисления более высоких температур, чем молибденит (Митрофанов, 1967; Фишман и Соболев, 1957).

Технология, основанная на использовании хромпика в качестве депрессора флотации минералов висмута при разделении коллективного молибденово-висмутового концентрата, полученного флотацией с ксантогенатом и содержащего 9,87 % молибдена и 9,38 % висмута, предложена Мельбурнским университетом (Дуденков и др., 1969). После перемешивания концентрата (в течение 10 мин) с хромпиком (1,6 кг/т концентрата) и флотации молибденита при рН 6,9 без добавок реагентов получали после одной перемешивки готовый молибденовый концентрат, содержащий 92,7 % молибденита при извлечении его 94,6 % и 1,23 % висмута при извлечении его 1,3 %. Хвосты молибденовой флотации представляли собой висмутовый концентрат, содержащий 42,7 % висмута и 2,4 % молибденита.

При разделении молибденово-висмутовых концентратов с высоким содержанием в них других сульфидов для депрессии минералов висмута используют сернистый натрий (до 15—20 кг/т) или сульфит натрия (до 3 кг/т).

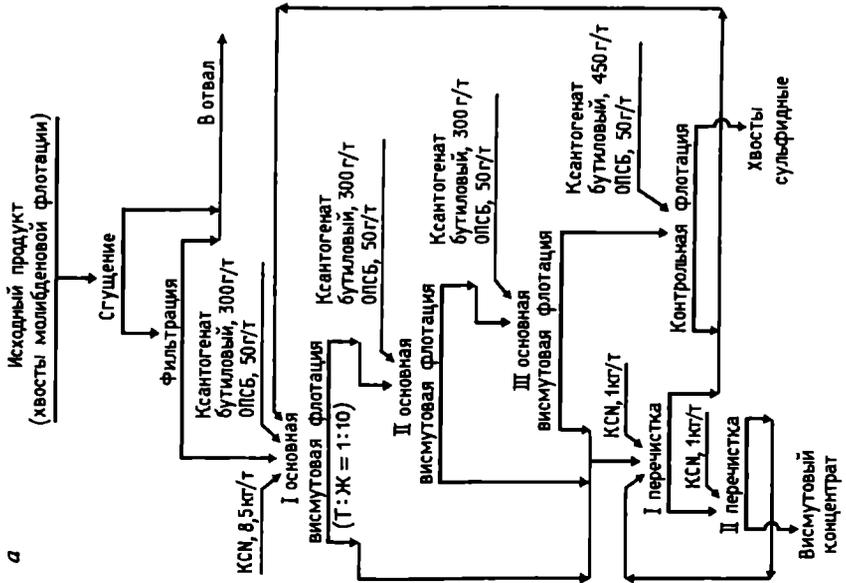
Разделение молибденово-висмутового концентрата с сернистым натрием проводят при высокой концентрации его в пульпе (до 5 г/л). При этом, как и при использовании сочетания сульфита натрия с медным купоросом, обеспечивается депрессия флотации не только минералов висмута, но и других сульфидных минералов. Селективность разделения минералов молибдена и висмута с помощью сернистого натрия улучшается после предварительной пропарки пульпы с известью, а при

разделении продуктов флотогравитации — после обжига продуктов при температуре около 500 °С с целью разрушения пленки реагентов и окисления пирита, поскольку депрессия «перемасленного» пирита значительно затруднена (Клебанов и др., 1974). С.Ф. Лаптев и К.А. Мамлеев для депрессии минералов висмута при селективной флотации висмутсодержащих флотогравитационных концентратов использовали смесь сернистого натрия (140—150 кг/т концентрата) и сульфита натрия (8—14 кг/т концентрата) (Фишман и Соболев, 1957).

В камерном продукте селективной флотации наряду с минералами висмута находится большое количество сульфидов железа и иногда меди. Поэтому в технологических схемах обогащения молибденово-висмутовых руд часто используется сочетание двух способов селекции: сначала проводится селективная молибденовая флотация, при которой все сульфиды (кроме молибденита) депрессируются сернистым натрием, а затем из камерного продукта, после отмывки его от реагентов (сернистого натрия, ксантогената), флотируются висмутовые и, если имеются, свинцовые минералы при депрессии остальных сульфидов цианидом с сульфитом или цинковым купоросом. Использование такой схемы, например, для разделения молибденово-висмутового концентрата, содержащего 9,6 % молибдена и 5,9 % висмута, позволило получить молибденовый концентрат с содержанием в нем 54 % молибдена и около 0,2 % висмута при извлечении молибдена 78—82 %. Висмутовый концентрат, полученный из хвостов молибденовой флотации после их семикратной отмывки от сернистого натрия, содержал 40 % висмута и 2,74 % молибдена при извлечении висмута 56,4 % (Шоршер, 1965).

Недостатком таких схем, один из вариантов которых изображен на рис. 12.5, а, является, во-первых, необходимость тщательной отмывки хвостов молибденовой флотации от собирателя, сернистого натрия и продуктов его разложения, иногда с использованием цинкового купороса для понижения остаточной концентрации сульфидных и гидроксильных ионов в пульпе, оказывающих депрессирующее действие на флотацию минералов висмута. Во-вторых, наличие в черновом концентрате большого количества ксантогената, предопределяющего повышенный расход цианида (до 4,2 кг/т продукта) (Курсакова, 1970).

а



б

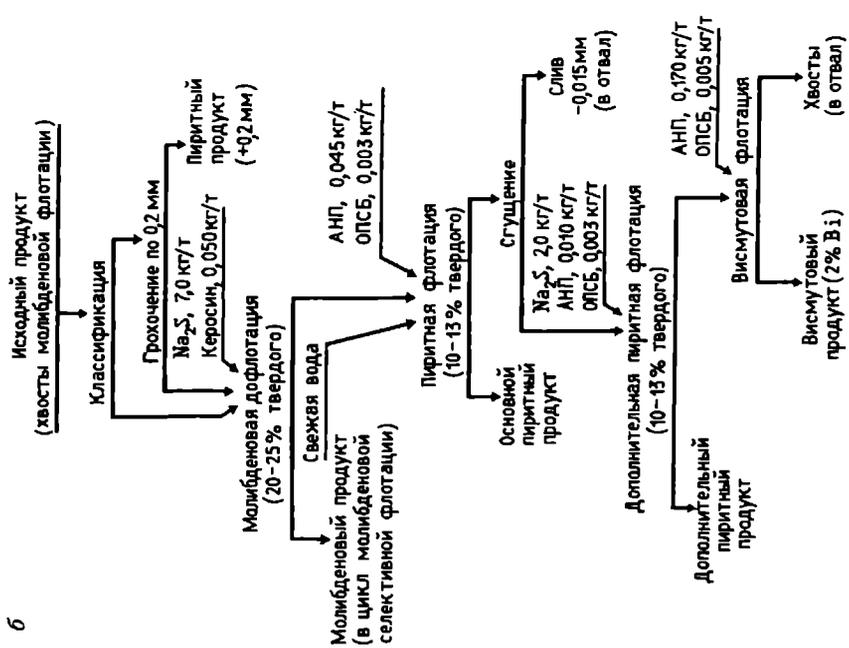


Рис. 12.5. Технологические схемы флотационного выделения висмутовых минералов из хвостов молибденовой флотации по «цианидной» (а) и «бесцианидной» (б) технологии

Селективная флотация хвостов молибденовой флотации с получением отдельного висмутового продукта может быть осуществлена, если использовать различия во флотиремости минералов висмута и других металлов катионным собирателем в среде сернистого натрия (см. рис. 12.2—12.4).

Установлено (Курсакова, 1968, 1970), что если в хвосты селективной молибденовой флотации, осуществляемой в среде сернистого натрия при рН около 12, загружать катионный собиратель (например, первичный алифатический амин АНП), то при определенном его расходе (100—150 г/т) можно эффективно сфлотировать пирит, причем висмутовые, свинцовые и другие минералы остаются в камерном продукте. На этом основании была разработана «бесцианидная» технология извлечения висмутовых минералов из хвостов молибденовой селективной флотации (рис. 12.5, б), позволяющая успешно разделять пирит и висмутовые минералы при соотношении их в продукте примерно 1000 : 1 (Курсакова, 1970). Она выгодно отличается от «цианидной» технологии (см. рис. 12.5, а) отсутствием операций сгущения и фильтрации, исключением цианида, сокращением общего расхода реагентов.

Процесс селективной флотации с применением катионных собирателей наиболее эффективно протекает при наличии на фабрике системы автоматического контроля и регулирования расхода сернистого натрия, так как селективность процесса разделения зависит от наличия в пульпе определенной концентрации собирателя (4—6 мг/л) и сульфидных ионов (1—2,3 г/л), остаточная концентрация которых в исходном продукте (хвостах молибденовой флотации) изменяется от 0,3 до 2 г/л (Абрамов и Курсакова, 1973).

Применение «бесцианидной» технологии позволяет получать товарные висмутовые продукты из пиритных концентратов с содержанием висмута, составляющим сотые доли процента, при степени концентрации висмута примерно 40 % и извлечении его от операции разделения около 70 %.

Разработанная технология может быть применена также для селекции медно-висмутовых флотационных концентратов.

Рис. 12.6. Технологические схемы разделения черновых коллективных медно-висмутовых концентратов по «цианидной» (а) и «бесцианидной» (б) технологии

Сопоставление технологических схем разделения их по «цианидной» и «бесцианидной» технологии (рис. 12.6) показывает, что они почти не различаются по числу операций, сложности реагентных режимов и обеспечивают близкие показатели разделения медно-висмутовых концентратов (Курсакова, 1968). Однако следует учитывать, что применение «бесцианидной» технологии для селекции коллективных сульфидных концентратов, не содержащих молибденит, не всегда может оказаться экономически выгодным из-за большого расхода сернистого натрия, необходимого для создания соответствующего рН среды. И наоборот, в схемах обогащения молибденово-висмутовых руд применение ее целесообразно, так как утилизация сернистого натрия, оставшегося в хвостах молибденовой селекции, позволяет получать высокие технологические показатели при минимальном расходе реагентов, а следовательно, и при минимальных затратах, поскольку большую часть эксплуатационных расходов (64 %) по «бесцианидной» технологии составляет стоимость реагентов. В том числе стоимость сернистого натрия (58 %) (Курсакова, 1970).

Селективную флотацию висмутовых и свинцовых минералов из полиметаллических руд или хвостов молибденовой флотации проводят обычно с ксантогенатами при депрессии всех других сульфидных минералов цианидами в щелочной среде (Митрофанов, 1967; Шоршер, 1965).

Например, на Тырнаузской фабрике после выделения молибдена в хвостах, являющихся медным концентратом, остаются халькопирит, висмутин и галенит, задепрессированные сернистым натрием. После обезвоживания и доизмельчения песковой фракции хвостов с содой (0,3 кг/т) и цианидом (1 кг/т) путем флотации можно получить свинцово-висмутовый концентрат. По данным лабораторных испытаний, он содержит около 28 % висмута, 33 % свинца и 2 % меди при извлечении висмута 64 %, а свинца — 91,5 %. Извлечение меди в медный концентрат составляло при этом 99,8 % от операции (Митрофанов, 1967; Шоршер, 1965).

Висмутин трудно отделить от галенита. При повышенном содержании висмута в свинцовом концентрате его направляют в специальную плавку для получения висмутистого свинца, из которого висмут выделяют электролизом при последующем рафинировании свинца (Фишман и Соболев, 1961).

При обогащении мышьяково-висмутовых руд, содержащих в ряде случаев минералы никеля и кобальта, при тонком взаимопроращении минералов получают коллективный сульфидный концентрат. Флотацию в промышленных условиях проводят при рН 6—6,5 с применением амилового ксантогената, фозокрезола В, жидкого стекла и сернистого натрия. Селективным собирателем висмутина является циклогексилдитиокарбамат.

Разделить висмутово-арсенопиритные продукты можно флотацией, применяя в качестве подавителя арсенопирита перманганат калия (до 2 кг/т) при рН 7,5—9 (Клебанов и др., 1974).

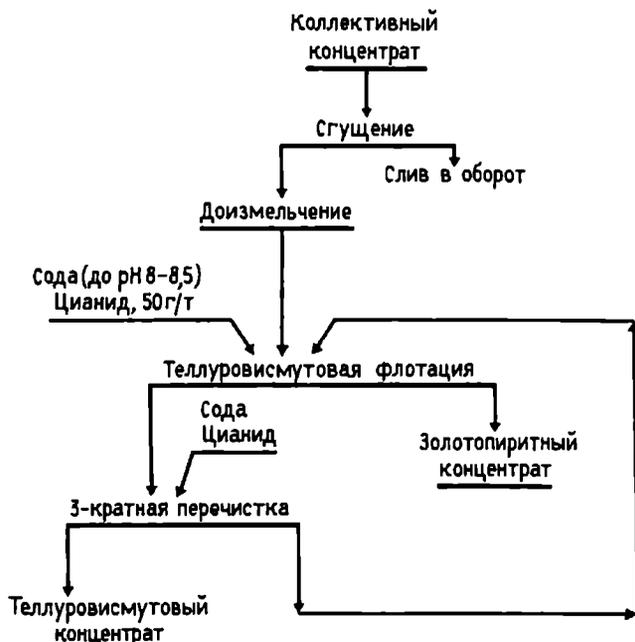


Рис. 12.7. Принципиальная схема селективной флотации минералов теллура и висмута из коллективного золотопиритного концентрата

В некоторых золотых рудах теллур и висмут присутствуют главным образом в виде самостоятельных минералов — тетрадимина и висмутина. В условиях коллективной флотации теллур и висмут достаточно полно переходят в золотопиритные концентраты, однако при цианировании или обжиге последних они практически теряются. Извлечение теллура и висмута из коллективного концентрата в отдельный продукт можно осуществлять селективной флотацией по принципиальной схеме, изображенной на рис. 12.7. Отделение теллура и висмута от золотоносного пирита и свободного золота основано на депрессии последних цианидом в содовой среде.

12.4. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ

С целью повышения извлечения висмута, а также улучшения комплексности использования сырья переработку висмутсодержащих руд сложного состава целесообразно вести по комбинированной флотационно-гидрометаллургической схеме.

Выделение в цикле обогащения низкосортных висмутсодержащих промпродуктов с последующей их гидрометаллургической переработкой по схеме, изображенной на рис. 12.8, обеспечивает получение высококачественных товарных висмутовых продуктов — цементного висмута или азотно-кислой соли, близкой по составу к продукции химической промышленности.

Выщелачивание висмута осуществляется раствором соляной кислоты (50 г/л) при $T : Ж = 1 : 2$ в течение 8 ч при температуре 70—95 °С. Выделение висмута из растворов производится или цементацией железным скрапом, или методом экстракции (с табаном). Извлечение висмута по гидрометаллургическому циклу составляет 93—97 % и 62—85 % от руды [92]. Из нерастворимого остатка гидрометаллургического цикла флотационным путем выделяется кондиционный медный концентрат, хвосты флотации являются пиритным концентратом (см. рис. 12.8).

На фабрике «Ля Корн» молибденово-висмутовый концентрат обрабатывается соляной кислотой при подогреве. Раствор выщелоченного висмута идет на получение оксида молибдена (Дуденков и др., 1969).

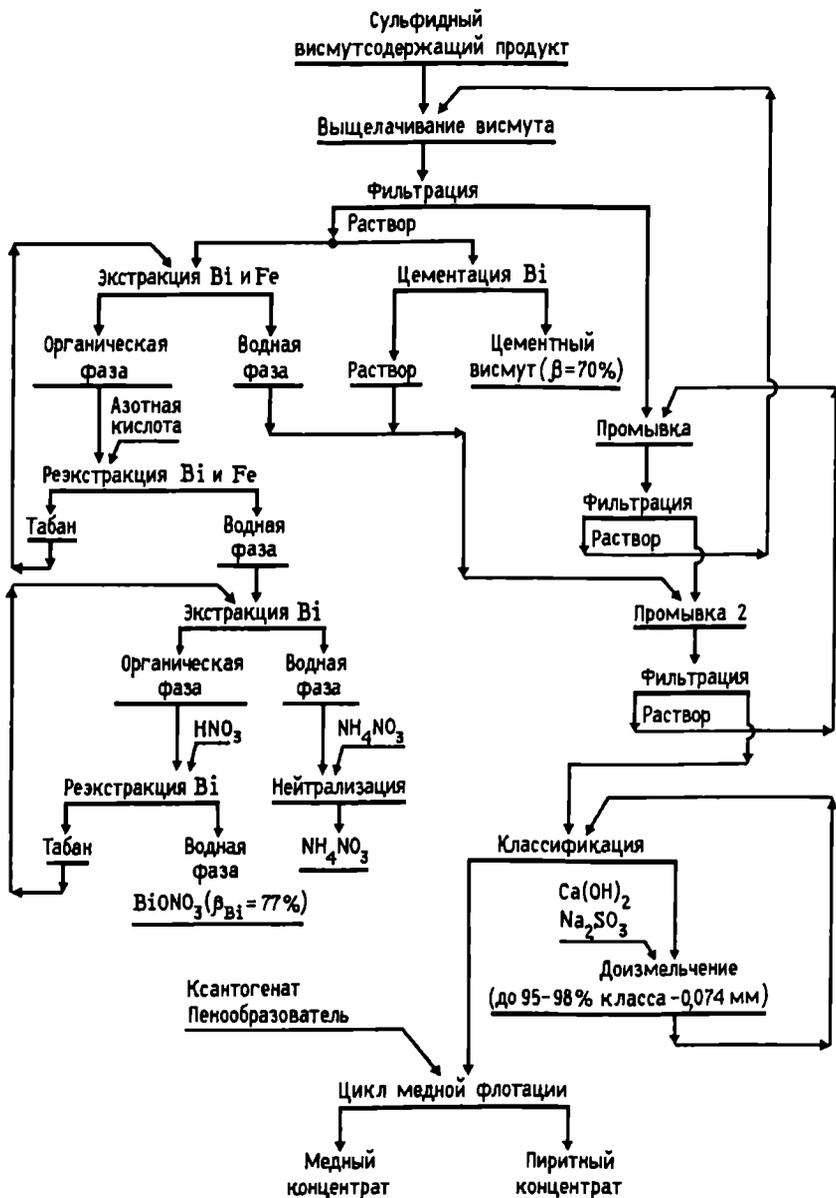


Рис. 12.8. Комбинированная схема переработки сульфидных висмутосодержащих продуктов

СУРЬМЯНЫЕ, РТУТНЫЕ И МЫШЬЯКОВЫЕ РУДЫ

13.1

Минеральный и вещественный
состав руд

13.2

Флотационные свойства минералов
сурьмы, ртути и мышьяка

13.3

Схемы и режимы обогащения

13.4

Флотационная переработка ступицы

ГЛАВА 13

13.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ РУД

Основными промышленными минералами в рудах являются киноварь HgS , антимонит Sb_2S_3 и арсенопирит FeAsS . Другие сульфиды сурьмы (буланжерит $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$, тетраэдрит Cu_3SbS_3 , семсейит $\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$, плагионит $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{17}$, кермезит $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ и др.) и мышьяка (реальгар AsS , аурипигмент As_2S_3 , леллингит FeAs_2 , аллемонит AsSb , энаргит Cu_3AsS_4 , теннантит Cu_3AsS_3 и др.) имеют подчиненное значение.

Различные соединения сульфидов мышьяка, сурьмы и ртути порождают большое число типов руд: от монометаллических (например, ртутных) до комплексных, часто содержащих золото, серебро, сульфиды цветных металлов (свинца, цинка и др.), флюорит и другие полезные минералы. Вмещающие породы представлены кварцем, карбонатом, сложными алюмосиликатами, иногда углистым веществом и другими минералами.

В настоящее время сурьму и ртуть извлекают из весьма разнообразных по составу и технологическим свойствам сурьмяных, ртутных, сурьмяно-ртутных, сурьмяно-золотых, сурьмяно-мышьяковых, сурьмяно-ртутно-флюоритовых и других типов руд, характеризующихся весьма сложным вещественным составом и значительным числом минералов, подлежащих извлечению. При переработке некоторых из них стоимость извлекаемых благородных металлов значительно превышает стоимость, например, сурьмяных и мышьяковых концентратов.

Сурьмяные концентраты должны содержать не менее 30 % сурьмы и не более 0,25 % мышьяка (Фишман и Соболев, 1957).

Мышьяк является вредной примесью не только при переработке сурьмяных концентратов, но и при возгонке ртути из руд и концентратов, плавке свинцовых концентратов, гидрометаллургической переработке цинковых концентратов, цианировании золотосодержащих руд и в других процессах. Поэтому мышьяксодержащие минералы концентрируют в отдельном продукте. При наличии в золотосурьмяно-мышьяковых рудах золотоносного арсенопирита и сульфидных минералов железа их обогащают с выделением золотомышьякового концентрата,

а на некоторых предприятиях (для увеличения извлечения золота) — и золотопиритного концентрата, который затем подвергают дополнительной переработке (Зеленов, 1978).

В отличие от большинства руд цветных металлов, требующих предварительного обогащения, ртутные руды благодаря относительной простоте и невысокой стоимости металлургического передела можно перерабатывать без обогащения даже при малом содержании в них ртути. Поэтому в настоящее время обогащению методами гравитации, флотогравитации и флотации подвергают либо бедные ртутные руды, содержащие менее 0,1 % ртути, либо руду, добытую из отвалов прошлых лет, переработка которой ранее являлась нерентабельной. Предварительному флотационному обогащению подвергают также мягкие, очень влажные или содержащие много пыли бедные ртутные руды. При этом обеспечиваются более высокое извлечение металлов, лучшие условия труда и организация производства.

Трудности обогащения сурьмяных, ртутных и мышьяковых руд обусловлены их переменным составом, наличием не извлекаемых в условиях принятых на фабриках режимов флотации окисленных минералов сурьмы (стибиконита, валентинита, гидроромеита и др.), большим количеством минеральных форм каждого металла и близостью флотационных свойств разделяемых минералов сурьмы, ртути и мышьяка.

13.2. ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ СУРЬМЫ, РТУТИ И МЫШЬЯКА

Основной промышленный минерал ртути — киноварь — обычно легко флотируется без предварительной активации, в присутствии ксантогенатов и аэрофлотов, образующих с катионами ртути на поверхности минерала труднорастворимые соединения. Оптимальные значения рН флотации находятся в пределах 6—7,8 (Справочник по обогащению руд; Эйгелес, 1964). Загрузки сернистого натрия, приводящего к разрушению сорбционного слоя собирателя на поверхности киновари, вызывают депрессию ее флотации. Известь и цианид, подавляя флотацию пирита и других сульфидов железа, не снижают извлечения киновари. Обладая совершенной спайностью и труд-

но окисляясь кислородом воздуха, киноварь может быть сфлотирована в присутствии пенообразователя и углеводородного масла (Митрофанов, 1967; Эйгелес, 1964).

Наиболее распространенные мышьяковые минералы — арсенопирит и леллингит — по своим флотационным свойствам близки к пириту, но отличаются от него более легкой окисляемостью. Как и пирит, они активируются солями меди, хорошо флотируются сульфгидрильными собирателями в кислой среде и депрессируются щелочами и цианидом. Причем небольшое предварительное окисление их поверхности усиливает чувствительность минералов к депрессирующему действию цианида, щелочи и углекислого аммония (Митрофанов, 1967). В содовой среде пирит флотируется лучше, чем арсенопирит; максимальная селективность их разделения наблюдается при рН около 8. Арсенопирит можно также селективно депрессировать известью в присутствии аммонийных солей, в частности роданистого аммония (до 13 кг/т) или перманганата в содовой среде (Митрофанов, 1967; Справочник по обогащению руд).

Сульфиды мышьяка (реальгар, аурипигмент) и сурьмы (антимонит), не содержащие в составе своих кристаллических решеток катионов тяжелых металлов, сульфгидрильными собирателями не флотируются. В то же время, обладая, как и киноварь, совершенной спайностью и не затронутые процессами окисления, они хорошо флотируются с пенообразователями или углеводородами в нейтральной и кислой среде. Так, эффективная флотация антимонита *n*-гексоловым спиртом наблюдается при добавках серной кислоты (Плаксин и Шукакидзе, 1960), известно также активирующее действие азотной и соляной кислот. Успешную флотацию антимонита в кислой среде объясняют (Дерягин и Шукакидзе, 1960) очисткой поверхности минерала от неизбежных загрязнений и оксидов, а также влиянием концентрации водородных ионов на электрокинетический потенциал антимонита. Поэтому процесс флотации антимонита очень чувствителен к изменению рН флотационной пульпы: при повышении рН более 7—9 флотируемость минерала резко падает (Попова и др., 1972).

Без предварительной активации солями тяжелых металлов антимонит в промышленных условиях флотируется также аполлярными собирателями типа углеводородных нейтральных ма-

сел, например нефтью, мазутом, сланцевой смолой и продуктами перегонки торфа при расходе их 0,4—1,4 кг/т (Справочник по обогащению руд).

За последние годы исследователями предложен ряд новых реагентов, применение которых исключает предварительную активацию минерала катионами тяжелых металлов. Представителями таких реагентов являются поверхностно-активные вещества типа ОП-10 и ОП-7 (смеси алкилфенолов, обработанных оксидом этилена), «выравнивателя А» (продукта конденсации оксида этилена с высшими жирными спиртами, в остатке которых находится положительно заряженный атом азота), ОС-20 (смеси полигликолевых эфиров высших жирных спиртов).

Для практически полного извлечения антимонита концентрация этих реагентов не должна превышать 60 мг/л. Применение их способствует активной флотации не только минералов сурьмы, но и ртути.

Диксантогенид также хорошо флотирует неактивированный антимонит. По данным З.А. Зинченко, при концентрации бутилового диксантогенида в пульпе 75 мг/л извлечение антимонита составляет 90 %. Неактивированный антимонит флотируется и с сульфгидрильными собирателями, если содержит примеси свинца и меди. Методом ЭПР показано (Соложенкин и Зинченко, 1985), что в таких случаях при флотации антимонита с дитиокарбаматом, дитиофосфатом, ксантогенатом на поверхности минерала кроме дитиокарбамата, дитиофосфата, ксантогената сурьмы образуются также соответствующие продукты двухвалентной меди (при использовании дитиокарбамата) или смеси одновалентной и двухвалентной меди (при использовании ксантогената и дитиофосфата). При этом между флотируемостью минерала и концентрацией примеси меди в нем наблюдается довольно тесная зависимость (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Наиболее эффективная флотация сульфидов сурьмы и ртути с сульфгидрильными собирателями наблюдается после предварительной активации их солями тяжелых металлов (рис. 13.1). Чаще всего для активации используются соли меди и свинца. Они резко активируют флотацию антимонита (см. рис. 13.1, кривые 2, 3) и в меньшей степени — флотацию аурипигмента.

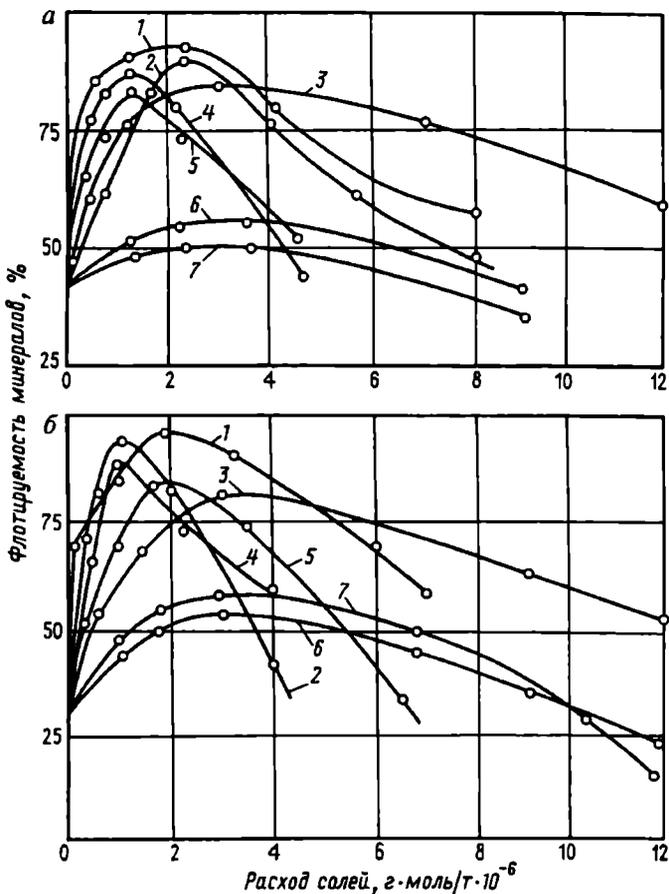


Рис. 13.1. Влияние катионов кадмия (1), свинца (2), меди (3), ртути (4), серебра (5), никеля (6), кобальта (7) на флотуемость киновари (а) и антимонита (б) [по данным Соложенкина и Зинченко (1985)]

Повышенный расход солей тяжелых металлов приводит к снижению флотуемости минералов из-за связывания ксантогената в соответствующие ксантогенаты металлов (см. рис. 13.1). Разрушение ксантогенатов меди в объеме пульпы добавками цианида (до 30 г/т) при использовании медного купороса усиливает активацию антимонита. Взаимодействие катионов тяжелых металлов, например, с поверхностью антимонита происходит по реакции замещения (13.1)

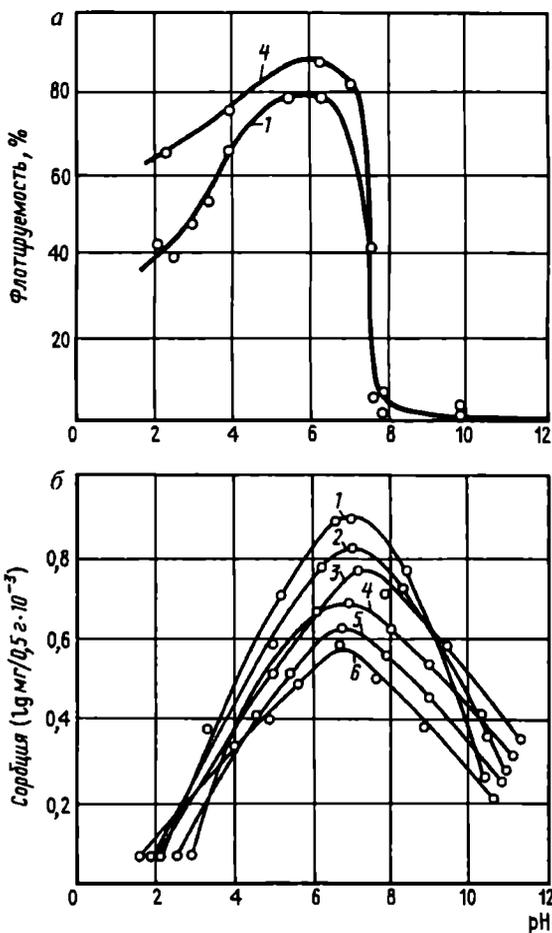


Рис. 13.2. Влияние pH на флоттируемость минералов (а) и сорбцию на их поверхности ксантогената (б) при активации киновари (1—3) и антимонита (4—6) свинцом (1, 4), ртутью (2, 5) и медью (3, 6)



и определяется скоростью диффузии и глубиной проникновения активирующих ионов в поверхностные слои минерала. Ионные радиусы катионов Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ близки радиусам ионов сурьмы и ртути и они могут изоморфно замещать друг друга в кристаллической решетке (Соложенкин и Зинченко, 1985).

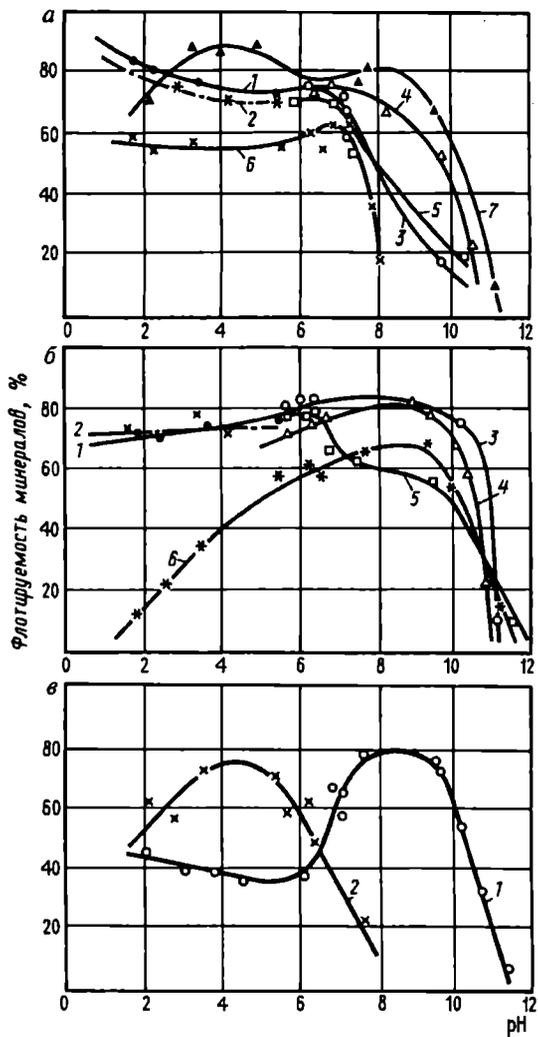


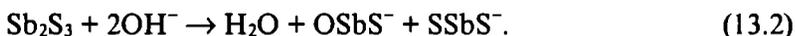
Рис. 13.3. Влияние pH на флотуемость буланжерита (а), семсейита (б), плагнионита и кермесита (в) в присутствии различных собирателей и модификаторов среды:

а — модификаторы: HCl (1, 6, 7), H₂SO₄ (2), NaOH (3, 6, 7), Na₂CO₃ (4), Ca(OH)₂ (5); собиратели: диэтилдитиофосфат (1—5), сосновое масло (6), этиловый ксантогенат (7); б — модификаторы: HCl (1, 6), H₂SO₄ (2), NaOH (3, 6), Na₂CO₃ (4), Ca(OH)₂ (5); собиратели: этиловый ксантогенат (1—5), α-тиопиколлин-О-толуидин (6); в — модификаторы: HCl и NaOH; собиратели: этиловый ксантогенат при флотации плагнионита (1), бутиловый ксантогенат при флотации кермесита (2) [по данным Соложенкина и Зинченко (1985)]

Предварительная активация увеличивает количество сорбированного ксантогената на поверхности антимонита и практически не оказывает влияния на поглощение собирателя киноварью. Эффект гидрофобизации возрастает с удлинением углеводородной цепи собирателя. Применение изоамилового ксантогената или смеси бутилового и амилового ксантогенатов улучшает показатели флотации. Наиболее активным из дитиофосфатов является дигексилдитиофосфат, а из всех сульфгидрильных собирателей при флотации антимонита — диэтилдитиокарбамат, гексаметилендитиокарбамат натрия. Показана также более высокая по сравнению с ксантогенатами эффективность применения собирателей Z-200, ИТК, ИЗ-1 (Попова и др., 1972).

Максимальная флотируемость киновари и антимонита и сорбция собирателя на их поверхности при активации солями тяжелых металлов наблюдаются при рН 5—7 (рис. 13.2).

Снижение извлечения минералов при меньших значениях рН можно связать с разложением ксантогената в кислой среде, а при больших — с растворением поверхности минералов в щелочной среде с образованием сульфо- и окисульфосолей, например, по реакции:



Сурьмяные и мышьяковые минералы, содержащие в своей кристаллической решетке катионы свинца (буланжерит, семсейит) или меди (тетраэдрит, теннаитит, энаргит), при флотации с сульфгидрильными собирателями не требуют предварительной активации.

Наилучшая флотируемость буланжерита с диэтилдитиофосфатом наблюдается при рН менее 7, с этиловым ксантогенатом — при рН 3—9, а с сосновым маслом (как и при флотации антимонита) — в кислой среде (рис. 13.3, а).

Максимальная флотируемость семсейита (рис. 13.3, б) и плагионита (рис. 13.3, в) этиловым ксантогенатом, а также семсейита α -тиопиколин-*O*-толуидином (рис. 13.3, б, кривая б) наблюдается в слабощелочной среде, создаваемой едким натром и содой. В известковой среде падение извлечения при флотации буланжерита и семсейита начинается при меньших значениях

pH, чем с другими щелочными реагентами, что можно связать с дополнительным влиянием кальцийсодержащих ионов на поверхностные свойства минералов (Абрамов, 1978).

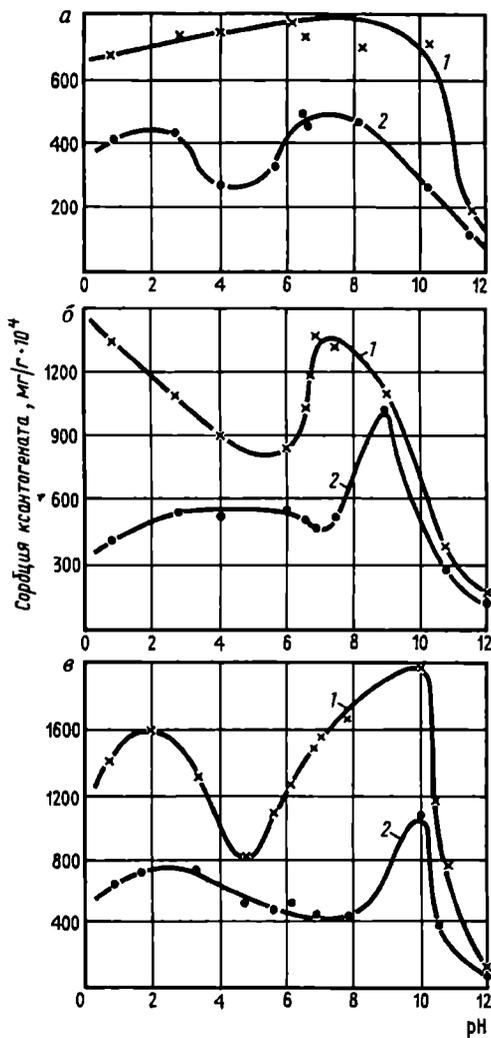


Рис. 13.4. Влияние pH на сорбцию ксантогената на поверхности буланжерита (а), семсейита (б), плагинита (в) при концентрации собирателя в пульпе 25 мг/л (1) и 10 мг/л (2) [по данным Соложенкина и Зинченко (1985)]

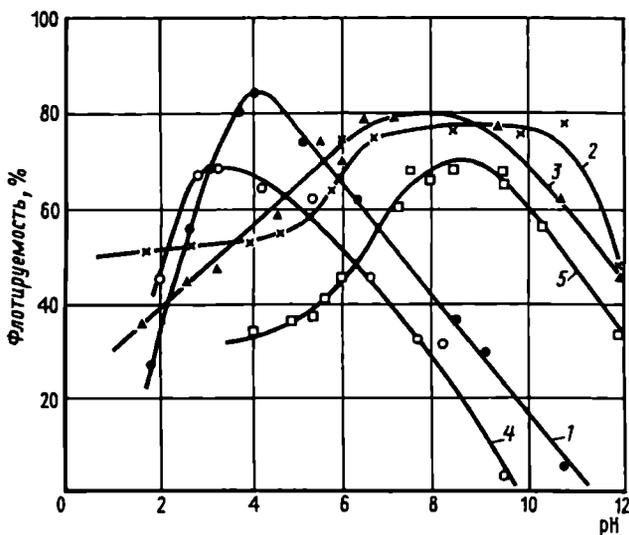


Рис. 13.5. Влияние pH на флотацируемость антимонита (1, 4), буланжерита (2), плагинита (3), стибиконита (5) *n*-диэтиламинофенилмеркурацетатом (1—3, 5) и бутиловым ксантогенатом (4) [по данным Соложенкина и Зинченко (1985)]

Оксисульфид сурьмы наиболее эффективно флотируется бутиловым ксантогенатом, как и антимонит, в кислой среде при значениях pH 3—6 (рис. 13.3, в, кривая 2), отвечающих максимальной адсорбции ксантогената на его поверхности.

Закономерности изменения флотацируемости минералов и сорбции собирателя на их поверхности (рис. 13.4) имеют одинаковый характер. Наблюдаемое при некоторых концентрациях собирателя повышение его сорбции в кислой среде объясняют очисткой поверхности минералов от окисленных пленок в этих условиях. Соли тяжелых металлов незначительно изменяют величину сорбции ксантогената на минералах, что подтверждает нецелесообразность использования их для активации сложных сульфидов сурьмы.

Результаты изучения флотации сурьмяных минералов *n*-диэтиламинофенилмеркурацетатом в зависимости от pH показали, что оптимальная область флотации буланжерита и плагинита находится в широком диапазоне pH, равном 6—11 — для буланжерита и 6—10 — для плагинита (рис. 13.5). В отличие от сложных сульфидов сурьмы, максимальная флотацируе-

мость антимонита данным реагентом (4 мг/л), как и бутиловым ксантогенатом (10 мг/л) после активации минерала нитратом свинца (10 мг/л), наблюдается в кислой среде (рис. 13.5, кривые 1, 4). Стибиконит более эффективно флотируется в слабощелочной среде (рН 7—10). Флотируемость бертьерита ($\text{FeS} \times \text{Sb}_2\text{S}_3$), иногда встречающегося в рудах, близка к флотируемости пирита (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Активация поверхности минералов катионами тяжелых металлов нивелирует флотационные свойства антимонита и киновари и вызывает значительные трудности при их разделении. Однако обладающий более высокой по сравнению с киноварью окисляемостью антимонит может быть задепрессирован при загрузке окислителей.

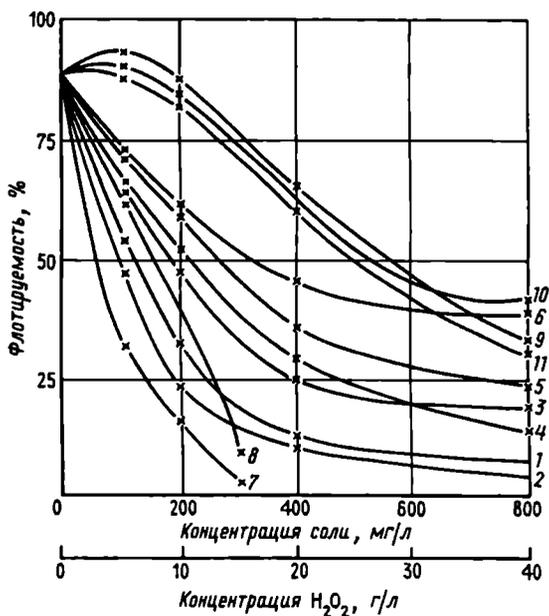


Рис. 13.6. Влияние модификаторов H_2O_2 (1, 10), NaClO_3 (2), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (4), KNO_2 (5), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (6), $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (7, 11), CaOCl (8, 9) на флотируемость антимонита крупностью $-0,074$ мм ксантогенатом (50 мг/л) и сосновым маслом после активации минерала азотно-кислым свинцом (14 мг/л) и подачи модификатора перед собирателем (1—8) и после собирателя (9—11)

Подача окислителей (перекиси водорода, смеси перекиси водорода с двухромово-кислым калием, хлорной извести, марганцово-кислого калия, двухромово-кислого калия и других модификаторов) перед собирателем и воздействие окислителей на поверхность минерала, обработанную им, приводит к резкому снижению флотуемости антимонита (рис. 13.6), почти не влияя на флотуемость киновари.

Результаты разделения смеси антимонита и киновари перекисью водорода при различном их соотношении приведены на рис. 13.7.

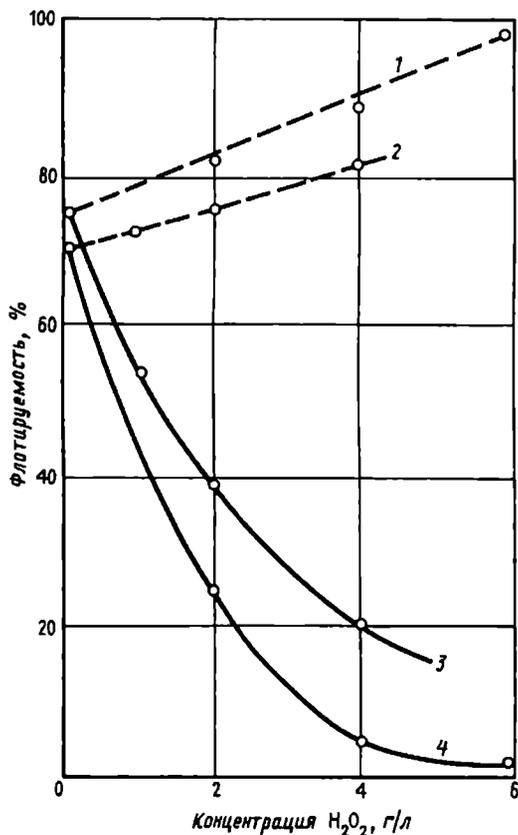


Рис. 13.7. Влияние перекиси водорода на флотацию киновари (1, 2) и антимонита (3, 4) из их смесей с соотношением киновари и антимонита 1 : 1, (1, 3) и 1 : 24 (2, 4)

Особенно эффективно депрессируется антимонит смесью бихромата калия и пергидроля. В этих случаях ИК-спектроскопией установлено наличие на поверхности антимонита характеристических полос в области 760 см^{-1} , связанных с образованием Sb_2O_3 . Изменений на поверхности киновари при этом не обнаружено (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Окисление поверхности и сульфгидрильного собирателя бихроматом калия приводит также к депрессии флотации сложных сульфидов сурьмы: буланжерита и семсейита (рис. 13.8, кривые 1, 1'), тогда как перекись водорода не оказывает заметного влияния на их флотуруемость (рис. 13.8, кривые 2, 2').

Активным депрессором антимонита и сложных сульфидов сурьмы является сернистый натрий (Попова и др., 1972; Соложенкин и Зинченко, 1985).

Резкое уменьшение плотности сорбции ксантогената с увеличением концентрации сульфидных ионов в пульпе вызывает подавление флотации минералов (рис. 13.8, кривые 3, 3').

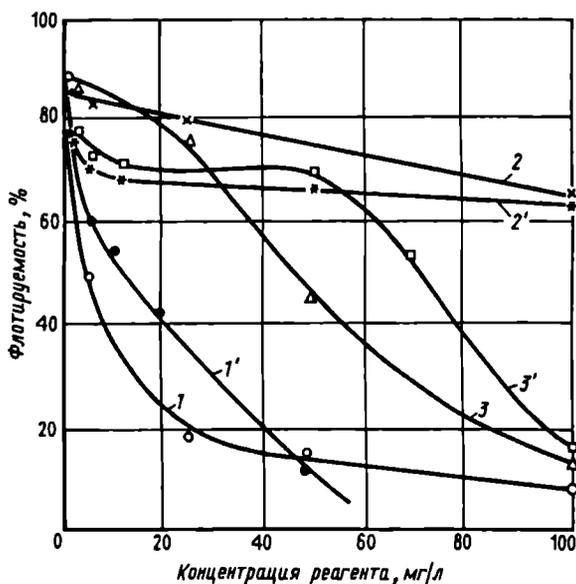


Рис. 13.8. Влияние концентрации бихромата (1, 1'), перекиси водорода (2, 2') и сернистого натрия (3, 3') на флотуемость буланжерита (1—3) и семсейита (1'—3') этиловым ксантогенатом (10 мг/л) [по данным Соложенкина и Зинченко (1985)]

Сернистый натрий (в нейтральной и щелочной средах), бихромат калия (особенно в кислой среде) и декстрин являются сильными депрессорами основного минерала сурьмы — антимонита. Иногда вместо декстрина используется крахмал.

Цианид является депрессором для активированных солями меди сульфидов сурьмы и мышьяка, причем в большей степени для арсенопирита, чем для антимонита. Эффективная депрессия антимонита цианидом наблюдается лишь при рН около 8 (Справочник по обогащению руд).

13.3. СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ОБОГАЩЕНИЯ

Селективная флотация сульфидных руд, содержащих минералы мышьяка, сурьмы и ртути, осуществляется обычно с применением сульфгидрильных собирателей по коллективно-селективной схеме. При селективной флотации используют различия в критических значениях рН и концентрациях цианида, различную окисляемость минералов, а также способность антимонита и реальгара адсорбировать органические депрессоры типа крахмала.

Флотационное отделение основного мышьякового минерала — арсенопирита — от других сульфидов является одной из задач при обогащении полиметаллических и золотосодержащих руд.

При флотации полиметаллических руд в присутствии цианидов арсенопирит остается в хвостах вместе с пиритом. Для разделения их используется различие в скорости и продуктах окисления поверхности этих минералов. В качестве окислителей применяют кислород воздуха (аэрацию), перманганат, хромат, хлорную известь и другие реагенты-окислители (Митрофанов, 1967).

Так, на Дарасунской фабрике, перерабатывающей полиметаллические золотосодержащие руды, арсенопирит выделяют из коллективного медно-свинцово-пиритно-арсенопиритного концентрата, который подвергают аэрации в течение 2 ч при загрузке 5 кг/т концентрата пиролозита в виде суспензии (крупностью $-0,074$ мм) и 1,7 кг/т активированного угля для поглощения избытка органических реагентов. После такой подготовки 84 % арсенопирита остается в хвостах флотации, а

остальные сульфиды на 85—89 % переходят в коллективный медно-свинцово-пиритный концентрат. Перефлотация данного концентрата в присутствии извести (7—8 кг/т) и сернистого натрия (50 г/т) позволяет задепрессировать пирит и получить коллективный медно-свинцовый концентрат с содержанием 8,7 % свинца и 18 % меди при извлечении их от операции соответственно 92 и 96,5 %. Следует отметить, что в известковой среде арсенопирит на 98 % может быть задепрессирован уже при загрузке 2 кг перманганата (Митрофанов, 1967).

На фабрике «Мариетта» (США) при переработке руды, содержащей галенит, золото, пирит и арсенопирит, депрессия флотации арсенопирита достигается загрузкой перманганата (0,025 кг/т) в перечистку золотосодержащего свинцового концентрата.

С целью повышения селективности при флотации сульфидов и самородных металлов рекомендуется вместо сульфгидрильных собирателей применять алифатические эфиры изоникотиновой или никотиновой кислоты (Зеленов, 1978). В полупромышленных условиях эфир изоникотиновой кислоты по сравнению с бутиловым ксантогенатом позволил получить из золотомедно-мышьяковой руды концентрат, более богатый по основным металлам и вдвое беднее по мышьяку, а при флотации золотополиметаллической руды — улучшить качество медно-свинцового концентрата и повысить извлечение в него меди и золота (Филимонов и др., 1975).

В первичных золотомышьяковых рудах, содержащих от 1—2 до 10—12 % арсенопирита, а также пирит и иногда пирротин, значительная часть золота обычно представлена тонкодисперсными частицами, включенными в сульфидные минералы. Такие руды подвергают, как правило, коллективной флотации с получением золотомышьяковых или золотомышьяково-пиритных концентратов и отвальных хвостов. Если последние получить не удастся, то их цианируют или цианируют всю руду, а золотосодержащие сульфиды флотируют из хвостов цианирования (Зеленов, 1978).

Коллективную флотацию проводят в содовой среде (рН 8,5—8,8). Используемый в качестве активаторов сульфидов железа медный купорос подают обычно в контрольную флотацию. Извлечение золота и мышьяка иногда существенно возрастает при увеличении длительности предварительного перемешивания пульпы с собирателем до 20—30 мин (Зеленов, 1978).

Разделение коллективного концентрата с получением золотосодержащего пиритного и мышьякового концентратов производят, если золото из них будет извлекаться разными методами или необходимо получить высококачественный по мышьяку концентрат. Получение одного золотопиритного концентрата возможно, если хвосты флотации получают отвальными по золоту, а мышьяк не представляет промышленного интереса или золото из хвостов флотации, в отличие от золота в пиритном концентрате, можно извлечь цианированием.

При разделении коллективных золотопиритно-арсенопиритных концентратов и кеков цианистых заводов примерно того же состава депрессию арсенопирита осуществляют загрузками извести или окислением в известковой среде кислородом воздуха, пиролюзитом, перманганатом калия. Избыточный расход реагентов-окислителей или чрезмерно длительный контакт их с пульпой снижают эффективность депрессии арсенопирита.

Возникающие трудности при флотации шламистых и углистых золотомышьяковых руд преодолеваются обесшламливанием руды или продуктов ее обогащения, селективной флотацией углистых шламов одним пенообразователем перед сульфидной флотацией, подавлением флотации шламов органическими реагентами в слабокислой среде, разделением измельченной руды на пески и шламы и последующей обработкой реагентами только песковой флотации (Россовский и др., 1974).

Антимонит из сурьмяных руд может хорошо извлекаться с помощью карбоновых кислот, сланцевых продуктов, различных углеводородов, аэрофлота (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Недостатками применения реагентов типа сланцевой смолы являются относительно большой расход их и плохая диспергация, сопровождаемая выносом реагента из процесса с пенным продуктом флотации (Дуденков и др., 1969). В значительной мере поэтому в настоящее время все фабрики бывшего СССР работают с применением ксантогенатов при флотации сурьмяных минералов.

Буланжерит и другие сложные минералы сурьмы — халькостибнит, тетраэдрит, барьерит (например, на фабрике «Марчисон» хорошо (на 92—95 %) флотируют с ксантогенатом (до 200 г/т) и терпениолом (100 г/т) при pH 8 без предварительной активации (Митрофанов, 1967). Антимонит флотируют ксантогенатами после активации его медным купоросом (до 0,75 кг/т)

или солями свинца. Активация антимонита и буланжерита медным купоросом лучше проходит в кислой или нейтральной среде (при рН 4,0—7,5).

Флотация руд, содержащих от 1 до 4 % сурьмы, после их измельчения до $-0,3$ мм и обработки медным купоросом в слабокислой среде, создаваемой серной кислотой, позволяет получать на фабриках Восточной Тюрингии высококачественные сурьмяные концентраты с содержанием в них 62,2—62,8 % сурьмы, 0,07—0,28 % мышьяка, 4,2—5,5 % диоксида кремния (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Предварительная активация антимонита медным купоросом используется также на фабриках «Турхей» (Турция) и «Йеллоу Пайн» (США). Для депрессии породы в перечистные операции на фабрике «Турхей» подается жидкое стекло, а для депрессии пирита на фабрике «Джинли Кайя» (Турция) — небольшие загрузки извести или соды (до 0,3 кг/т) в слив классификатора и цианида (до 0,25 кг/т) в первую камеру флотационной машины.

На фабриках Австралии и бывшего СССР для активации антимонита чаще используют уксусно- или азотно-кислый свинец. На Кадамжайской и Терексайской фабриках азотно-кислый свинец (150 г/т) подают в цикл измельчения, бутиловый ксантогенат (200—250 г/т) и ОП-10 (160 г/т) — в основную (65—75 %) и контрольную (25—35 %) флотации. Сурьмяные концентраты содержат 35—36 % сурьмы при извлечении ее 67—78 % (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Использование в отдельных операциях флотации сочетания ксантогенатов может улучшить технологические показатели обогащения. При флотации сурьмяных руд рекомендуют добавлять высокомолекулярные ксантогенаты (амиловый, гексильный и др.). Сочетание амилового ксантогената с этиловым применяют, например, на фабрике «Буяновце» (бывшей СФРЮ), где флотируют антимонит в кислой среде, создаваемой серной кислотой. Помимо ксантогенатов в качестве реагентов-собирателей применяют также дитиофосфат и древесно-дегтярное масло. Это позволяет повысить извлечение сурьмы до 95 %.

Иногда целесообразно применять сочетание не только собирателей, но и активаторов минералов сурьмы. Так, на фабриках «Столице», «Йеллоу Пайн» и «Марчисон» в цикле сурьмяной флотации используют совместно медный купорос и ук-

сусно- или азотно-кислый свинец. На фабрике «Столице» (бывшей СФРЮ), перерабатывающей руды с содержанием в них (%): 2,8—2,9 Sb; 3,9 S; 1,9 Fe; 0,6 Al₂O₃; 10—13 CaO; 2—3 MgO; 60—65 SiO₂; 0,003 Pb, во флотацию подают (г/т): медный купорос (150—200), ацетат свинца (100—150), амиловый ксантогенат (250—300), флотанол (200), сосновое масло (100) и цианид натрия (50). Извлечение сурьмы в концентрат составляет 91—93 % (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Потери сурьмы в хвостах флотации обусловлены плохой флотируемостью ее окисленных минералов: валентинита (Sb₂O₃), сервантита (Sb₂O₄), стибиконита (Sb₂O₄OH) и других оксидов, а также окисленных с поверхности сульфидных минералов сурьмы (Митрофанов, 1967). Для доизвлечения их используют повышенные расходы ксантогенатов, их смеси с углеводородными маслами, катионные реагенты (например, АНП-14) в слабокислой среде (рН 5—6), смеси омыленного таллового масла с ОП-7, ОП-10 и кубовыми остатками высших жирных кислот (Зеленов, 1978).

При благоприятной текстуре руд и тесном прорастании сульфидных и окисленных сурьмяных минералов в них сочетание только гравитационных процессов при переработке руд позволяет извлекать в концентрат крупновкрапленный антимонит и минералы окисленной сурьмы, не переизмельчая их, и получать при грубом измельчении (–2 мм) хвосты с отвальным содержанием сурьмы. Например, фабрика «Брасина» (бывшей СФРЮ) с успехом использует обогащение в тяжелых суспензиях и на концентрационных столах (рис. 13.9) при переработке руд с содержанием окисленной сурьмы до 80—85 %. Из руды, содержащей 2 % сурьмы, получают концентраты с содержанием 12—15 % сурьмы при извлечении ее до 70 % (Меркин и др., 1972).

Гравитационные и флотационные методы обогащения, как правило, не решают в настоящее время полностью проблемы извлечения из руд окисленных минералов сурьмы. В связи с этим представляют интерес работы по использованию сегрегационного способа для переработки окисленных сурьмяных руд.

Результаты испытаний, проведенных на рудах месторождения «Брасина», показали (Magunic, 1965; Stojsic et al., 1970), что сегрегационный обжиг окисленной сурьмяной руды крупностью –1,6 мм с добавками хлористого кальция (5 %) и угля (2 %) при температуре 950 °С в течение 1 ч дает возможность при

последующем флотационном обогащении с использованием ксантогената получить 10—12 %-ные сурьмяные концентраты при извлечении сурьмы 90 % (рис. 13.10). Это на 20 % больше, чем при использовании только методов обогащения (Меркин и др., 1972; Marunic, 1965; Stojic et al., 1970).

Золотосурьмяные руды содержат 1,5—2,0 г/т золота и 1—10 % сурьмы, представленной главным образом антимонитом. Неизменными спутниками являются арсенопирит и пирит, основная ценность при их извлечении — золото, связанное с этими минералами.

В процессе флотации, после стадийного измельчения руды, обусловленного хрупкостью, малой прочностью и легкой переизмельчаемостью сурьмяных минералов, получают обычно два концентрата: золотой и сурьмяный, содержащий до 60 % сурьмы (Зеленов, 1978).

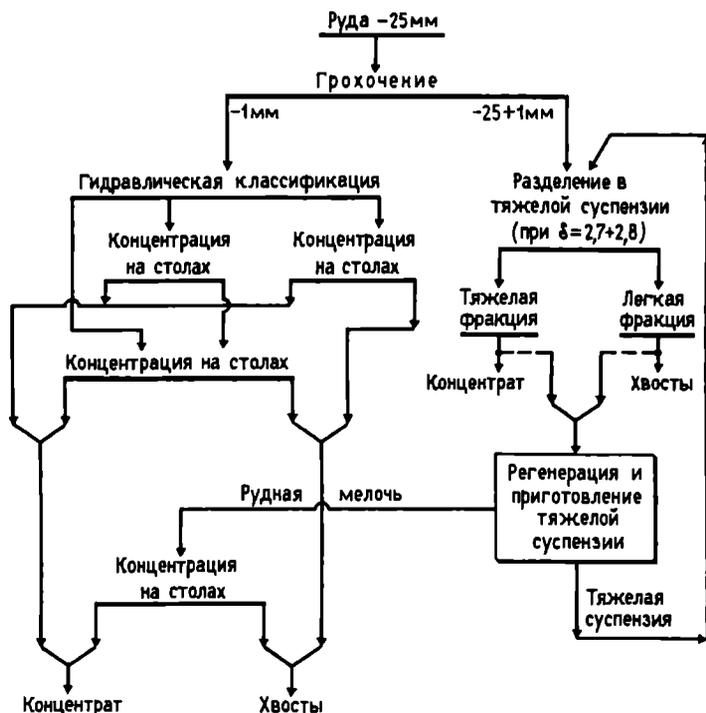


Рис. 13.9. Технологическая схема обогащения сульфидно-окисленных сурьмяных руд на фабрике «Брасина»

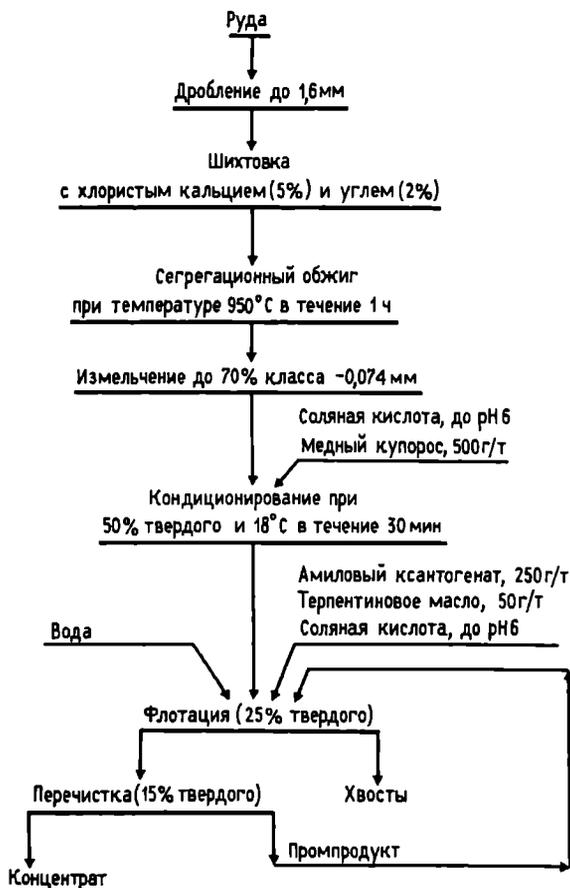


Рис. 13.10. Технологическая схема извлечения сурьмы из окисленных руд комбинированным методом (сегрегация — флотационное обогащение)

В зависимости от соотношения минеральных форм сурьмы, содержания в руде сульфидов железа, форм нахождения золота и других факторов используют схемы прямой селективной флотации и схемы с предварительной коллективной флотацией сурьмяных и золотосодержащих минералов. Наиболее широкое распространение из них в практике обогащения (например, на фабриках «Йеллоу Пайн», «Стибнит», «Пайн Крик» и др.) получила схема с предварительной коллективной флотацией сульфидов.

Коллективную флотацию проводят в нейтральной или содовой среде (рН 7—8) с использованием в качестве собирателя ксантогенатов, их смеси, а также сочетания ксантогенатов с углеводородными маслами, талловым маслом, сланцевой смолой. В качестве активатора антимонита используют медный купорос или соли свинца.

Например, на фабрике «Йеллоу Пайн» (США) при переработке комплексных руд, содержащих сурьму, мышьяк, золото, серебро и вольфрам, коллективную флотацию сульфидов проводят с загрузками каустической (0,227 кг/т) и кальцинированной (0,317 кг/т) соды (рН 8,4), изопропилового ксантогената (0,10 кг/т), уксусно-кислого свинца (0,18—0,34 кг/т) для активации антимонита и медного купороса (0,11—0,18 кг/т) для активации золотосодержащих пирита и арсенопирита. Принятый режим обеспечивает хорошее извлечение всех сульфидов в коллективный концентрат. Из хвостов сульфидной флотации загрузками реагента «Аэросоуп» (0,73 кг/т) и жидкого стекла (0,45 кг/т) получают шеелитовый концентрат, обеспечивая необходимую комплексность использования сырья.

Селекцию коллективного концентрата, получаемого при флотационном обогащении сурьяно-золотомышьяковых руд, осуществляют путем депрессии или антимонита, или золотосодержащих сульфидов железа.

Депрессию флотации антимонита при разделении коллективных концентратов достигают загрузками щелочи и сернистого натрия при рН больше 9 или бихроматом в серно-кислотной среде. Флотацию золотосодержащих сульфидов железа (пирита и арсенопирита) можно активировать небольшими добавками медного купороса, оказывающего на антимонит в щелочной среде дополнительное депрессирующее действие (Митрофанов, 1967). Метод депрессии антимонита в щелочной среде с добавками медного купороса для отделения его от золотосодержащих сульфидов используется, например, на фабрике «Йеллоу Пайн».

Если при разделении коллективного концентрата флотировался антимонит, то для депрессии золотосодержащих сульфидов железа и золота используют цианид и цинковый купорос, а для активации минералов сурьмы — соли свинца (0,2—0,5 кг/т), медный купорос, поверхностно-активные вещества (ОП-7, ОП-10, «выравниватель А» и др.). Избыточный расход цианида при депрессии пирита и арсенопирита в щелочной среде ухудшает

флотацию антимонита и вызывает увеличение необходимого расхода собирателя до 0,2 кг/т, а активатора — до 1 кг/т. Однако это в свою очередь приводит к улучшению флотуемости арсенопирита и пирита и к нарушению селективности процесса.

Для разделения коллективного сурьмяно-пиритного концентрата предложен также метод, предусматривающий сушку в естественных условиях, обработку окислителем и флотацию минералов сурьмы с получением сурьмяного золотосодержащего концентрата и пиритного продукта.

При флотации антимонита по схеме прямой селективной флотации руды извлечение из хвостов сурьмяной флотации задепрессированного арсенопирита требует повышенного расхода активатора (до 1 кг/т) и собирателя — амилового ксантогената (до 0,3 кг/т). Однако применение больших количеств собирателя отрицательно влияет на последующее цианирование золотосодержащих концентратов (Полуянов и Голиков, 1974).

Учитывая высокую флотационную активность антимонита в кислой среде, прямую селективную флотацию сурьмяных минералов из руд, не содержащих кальцита, проводят в слабокислой среде (рН 5—6) с использованием в качестве собирателя дитиофосфата, смеси ксантогенатов, диксантогенида, сланцевой смолы, углеводородных масел или одного пенообразователя, как, например, на фабрике «Запхито» (рис. 13.11).

Гораздо реже используется прямая селективная флотация золотосодержащих пирита и арсенопирита из руды ксантогенатом с добавлением медного купороса и едкого натра с последующей активацией депрессированного антимонита солями свинца и флотацией его ксантогенатом. Такую технологию применяли, например, на фабрике «Стибнит» (США), полагая, что обработка руды в цикле измельчения крепким раствором едкого натра вызывает подавление флотации стибнита, а подача медного купороса обеспечивает активацию флотации арсенопирита и пирита. После золотой (арсенопиритно-пиритной) флотации в пульпу добавляли уксусно-кислый свинец и вели флотацию стибнита.

Если руда содержит крупные включения золота или штуфы антимонита, то применение сортировки позволяет уже на стадии предконцентрации получить концентрат с содержанием сурьмы до 50 %. Еще более эффективными могут оказаться комбинированные схемы, включающие гравитационные процессы

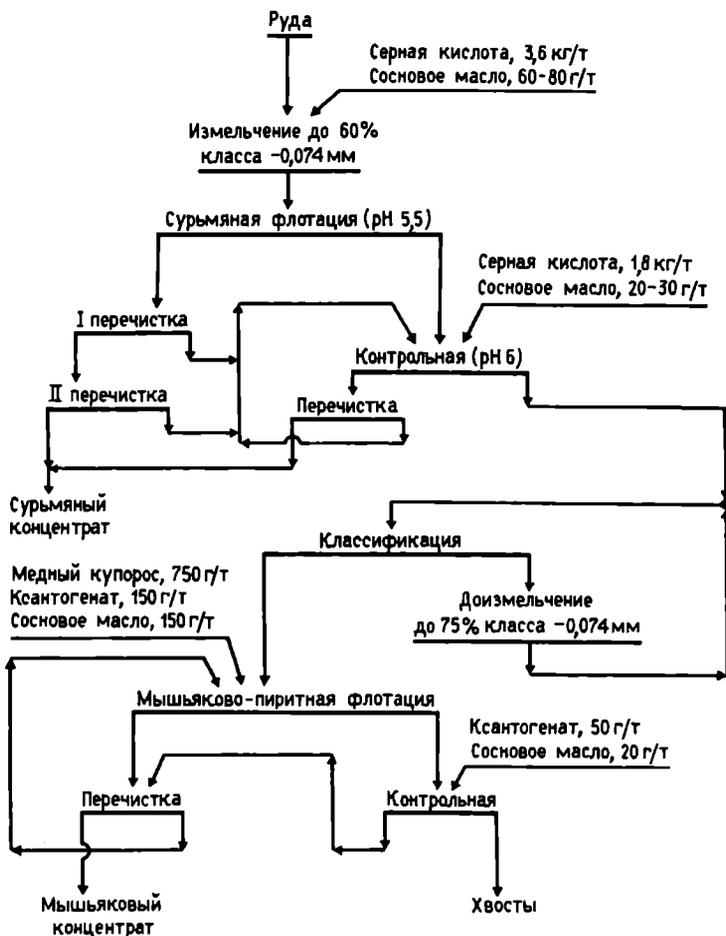


Рис. 13.11. Технологическая схема и режим обогащения сурьмяно-мышьяковой руды месторождения «Запхито»

(разделение в тяжелых суспензиях, отсадку и др.), флотацию и цианирование хвостов флотации, позволяющие с наибольшей полнотой извлекать не только сурьму, но и золото. Использование, например, такой схемы на рудах Терексайского месторождения показало возможность извлечения из них 86—89 % золота и 75 % серебра.

По комбинированным схемам работают фабрики «Лоувелд» и «Марчисон» в ЮАР. На фабрике «Лоувелд» руда из-

мельчается и поступает сначала в секцию гравитационного обогащения для извлечения свободного золота и арсенопирита. Хвосты гравитации направляют на флотацию для получения высококачественного сурьмяного концентрата, содержащего 60 % сурьмы. Концентрат гравитационной секции после перечистки на столах Джеймса амальгамируют и золото извлекают из амальгамы. В случае получения на фабрике также высококачественного мышьякового концентрата промпродукты обжигают и перерабатывают с целью извлечения из них золота. На фабрике «Марчисон» золото выделяют на столах грубого обогащения, в отсадочных и флотационных машинах (рис. 13.12).

Серебряно-медно-сурьмяные руды перерабатывают на фабриках «Силвер Саммит» и «Саншайн» (США). Руда на фабрике «Саншайн» содержит 1,13 кг/т серебра, 1 % меди, 0,9 % сурьмы и небольшую примесь сульфидов свинца. Основным ценным минералом сурьмы в руде является тетраэдрит в виде массивных включений в породе и в виде тонких включений в пирите, содержащем серебро.

Измельчение руды до 60 % класса $-0,074$ мм освобождает большую часть сульфидов из сростков с породой, но при этом значительная часть сурьмы остается в сростках с пиритом, который также флотируется для повышения извлечения серебра. Поэтому флотация осуществляется в две стадии. На первой стадии флотируются тетраэдрит и основная часть свинцовых и медных минералов. В качестве реагентов применяют аэрофлот-42 (9 г/т), метиламиловый спирт (9 г/т), сернистый натрий и цинковый купорос в соотношении 1 : 1 (4 кг/т) для подавления пирита и галенита в цикле основной флотации и перечистки грубого концентрата. Две трети (примерно 70 %) от общего расхода депрессоров подается в основную флотацию, остальная часть — в перечистные операции. Получаемый высококачественный серебряный концентрат содержит 45,3 кг/т серебра, 25 % меди, 20 % сурьмы и 2—3 % свинца.

В цикле пиритной флотации используются ксантогенат (20 кг/т) и спиртовой вспениватель (9 г/т). Концентрат после второй перечистки подвергается доизмельчению до 100 % класса $-0,044$ мм и поступает на флотацию, в результате которой получают пиритный концентрат, содержащий 2,8 кг/т серебра и 2—3 % свинца.

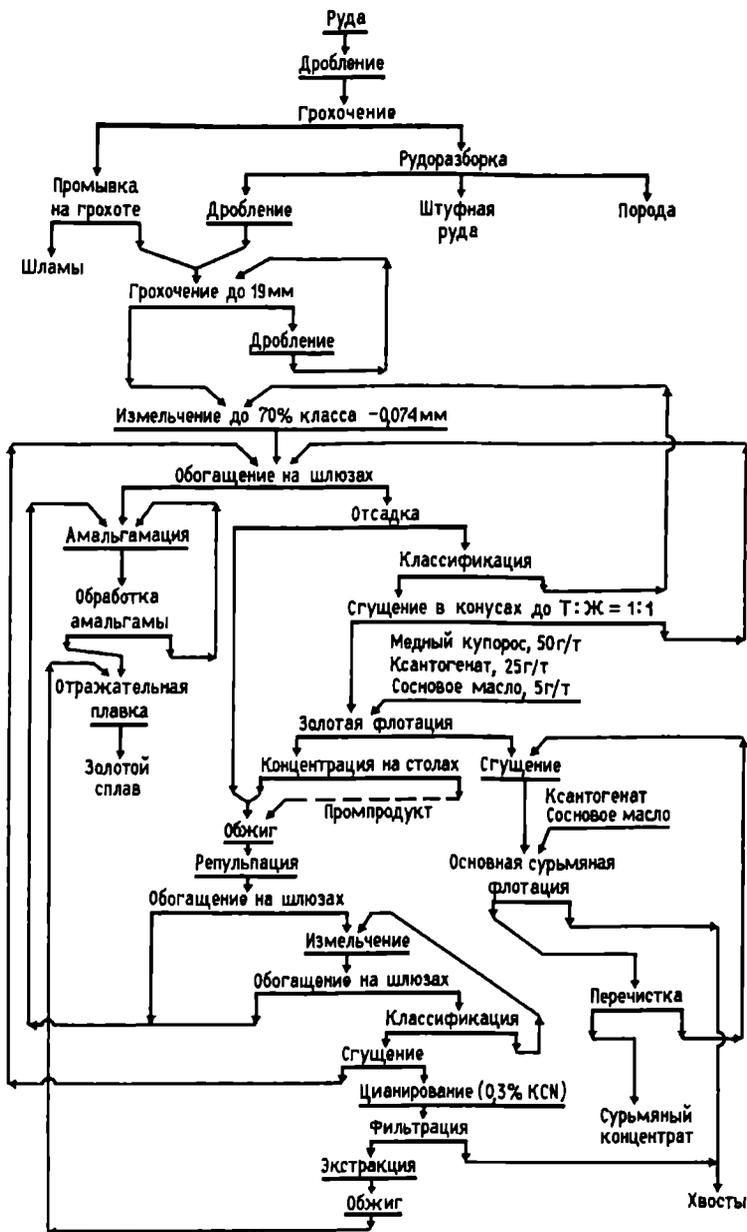


Рис. 13.12. Технологическая схема и режим обогащения на фабрике «Марчисон»

Высокосортные серебряные концентраты фабрики «Саншайн» в течение 14 ч при температуре 100 °С подвергают выщелачиванию раствором сернистого натрия, который разлагает тетраэдрит, образуя растворимый в воде триантимонит, а в нерастворимом осадке остаются серебро, медь, свинец и железо. Чистые растворы после фильтрации поступают в электролизные ванны для получения электролитической сурьмы. Промытые кеки направляют в медеплавильный цех на дальнейшую переработку для извлечения ценных компонентов.

При обогащении ртутных руд используют схемы гравитационного, флотационного и гравитационно-флотационного обогащения.

Схемы гравитационного обогащения, например на фабриках «Сульфур Бенк» (США), в Новой Зеландии (Bryant et al., 1976), включают отмывку глинистых шламов в логушере или барабанной мойке, рудоразборку или отсадку крупных классов, извлечение киновари на концентрационных столах из средних классов крупности и в гидроциклонах малого диаметра — из тонких шламов.

Гравитационно-флотационные схемы используют или для переработки ртутных руд, значительная часть ртути в которых представлена самородной (как, например, на японской фабрике «Итомуко»), или для обогащения ртутно-золотых руд (как, например, на руднике «Лос-Мантос» в Чили).

Флотацию применяют, как правило, для переработки труднообогатимых другими методами руд [например, на фабриках «Гермес» (США), «Сан-Алто» (Мексика) и др.]. При содержании в руде около 0,5 % ртути извлечение ее в концентрат превышает 90 %, а из более бедных руд — 80 %.

При флотации ртутных руд обычно используют ксантогенаты. Встречающаяся в рудах самородная ртуть флотируется несколько труднее киновари. Для пептизации лимонитовых шламов, которые отрицательно влияют на флотацию минералов ртути, можно применять жидкое стекло (до 0,75 кг/т) или органические вещества типа лигнин-сульфонатов (около 50 г/т), так как иногда киноварь легко депрессируется жидким стеклом (Справочник по обогащению руд, 1974). Известь и цианид, подавляя пирит, не снижают извлечения киновари. Оптимальные значения рН при флотации находятся в пределах 6—8. Так, на фабрике «Амиато» (Италия) флотацию руд, содержащих 1,16 % ртути, ведут при рН 7,8 амилловым ксантоге-

натом (0,1 кг/т) с добавками в перемешивающих операциях медного купороса (50 г/т), собирателя и пенообразователя с целью активации и улучшения флотуемости окисляющихся зерен киновари. В качестве депрессоров минералов породы применяют жидкое стекло и производные таннина.

Для получения богатых ртутью концентратов необходимо отделить киноварь от обычно сопровождающих ее сульфидов мышьяка: реальгара или арсенопирита.

Селекция коллективных мышьяково-ртутных концентратов, содержащих арсенопирит и киноварь, сравнительно легко достигается депрессией арсенопирита известью, не влияющей существенно на флотуемость киновари.

Гораздо сложнее отделить киноварь от реальгара, для чего используется или флотация реальгара одним пенообразователем (например, сосновым маслом), или флотация киновари при депрессии реальгара растворимым крахмалом, обработанным каустической содой (декстрином).

Трудности отделения реальгара флотацией с одним пенообразователем (сосновым маслом), например при флотации руд Хайдарканского месторождения, обусловлены тем, что киноварь при измельчении легко шламуется и образующиеся шламовые частицы ее также переходят в пенный продукт вместе с реальгаром, приводя к значительным потерям ртути в мышьяковом концентрате.

На фабрике «Амиато» разработана технология флотации реальгара с реагентом Z-200 при pH 9, создаваемым едким натром. Добавки жидкого стекла в перемешивающую операцию способствовали очистке мышьякового концентрата от киновари. Ртутный концентрат получали из хвостов реальгаровой флотации после активации киновари хлористой медью (при pH 8,4) и добавок пенообразователя F-80. Из руды, содержащей 1,32 % ртути и 2,92 % мышьяка, были получены ртутный концентрат, содержащий 26,4 % ртути и 4,95 % мышьяка при извлечении ртути 86,75 %, и мышьяковый концентрат с 58,1 % мышьяка и 3,24 % ртути при извлечении мышьяка 82 %.

Более перспективна селективная флотация, основанная на флотационном извлечении киновари и депрессии реальгара органическим реагентом, например растворимым крахмалом или декстрином. Депрессия флотации реальгара способствует окислению его поверхности в процессе измельчения руды. Однако при этом может наблюдаться довольно резкое возрастание концен-

трации сульфидных ионов в пульпе. Чтобы предотвратить их депрессирующее действие на флотацию киновари, необходима загрузка солей тяжелых металлов, вызывающая осаждение сульфидных ионов в виде труднорастворимых соединений. Наиболее предпочтительными при этом являются соли ртути (например, хлорид ртути), а наименее желательными — соли меди, избыточная загрузка которых вызывает весьма заметную активацию мышьяковых минералов, особенно арсенопирита. Избыток загружаемой соли тяжелого металла приводит к образованию в пульпе частичек ксантогената металла, вызывающих интенсивное гашение пены. Растворение их в объеме пульпы при добавке небольших количеств цианида обычно не вызывает разрушения сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен киновари и флотируемость ее не ухудшается.

При флотации ртутно-сурьмяных руд используют ксантогенаты после предварительной активации антимонита азотно-кислым свинцом или медным купоросом. Технологическая схема и режим получения ртутно-сурьмяных концентратов из руд одного из месторождений бывшего СССР приведены на рис. 13.13.

При активации антимонита медным купоросом добавки цианида значительно повышают извлечение сурьмы в концентрат по сравнению с загрузками одного медного купороса. Следует отметить также, что применение при флотации сурьмяно-ртутных руд ОП-10 вместо соснового масла позволяет повысить извлечение сурьмы и ртути и снизить удельный расход флотореагентов на тонну перерабатываемых руд.

В перерабатываемых на фабрике «Гунтцуко» (Мексика) рудах ртуть и сурьма представлены ливингстонитом (HgSb_4S_7). Флотацию его проводят в содовой среде (рН 8) с амилловым ксантогенатом (150 г/т), керосином (20 г/т) и крезоловой кислотой (75 г/т). Хвосты флотации сгущают и направляют для контрольного обогащения на концентрационный стол. Объединенный флотационно-гравитационный сурьмяно-ртутный концентрат содержит 23—30 % сурьмы и 7—11 % ртути при извлечении сурьмы до 70 % и ртути — около 90 %.

При флотации флюоритсодержащих ртутно-сурьмяных руд необходимо учитывать, что, во-первых, медный купорос активирует флюорит, способствует переходу его в ртутно-сурьмяный концентрат и поэтому в качестве активатора сурьмяных минералов в таких случаях следует применять азотнокислый свинец, который обеспечивает также стабильное и более высо-

кое извлечение флюорита в хвосты ртутно-сурьмяной флотации. Кроме того, азотно-кислый свинец активирует киноварь и с увеличением его расхода извлечение ртути в коллективный концентрат возрастает. Во-вторых, при обогащении ртутно-сурьмяно-флюоритовых руд следует избегать избыточных расходов жидкого стекла, используемого для депрессии флюорита в цикле ртутно-сурьмяной флотации. Жидкое стекло, закрепляясь на поверхности антимонита и киновари, уменьшает плотность сорбции собирателя на данных минералах и их флотиремость.

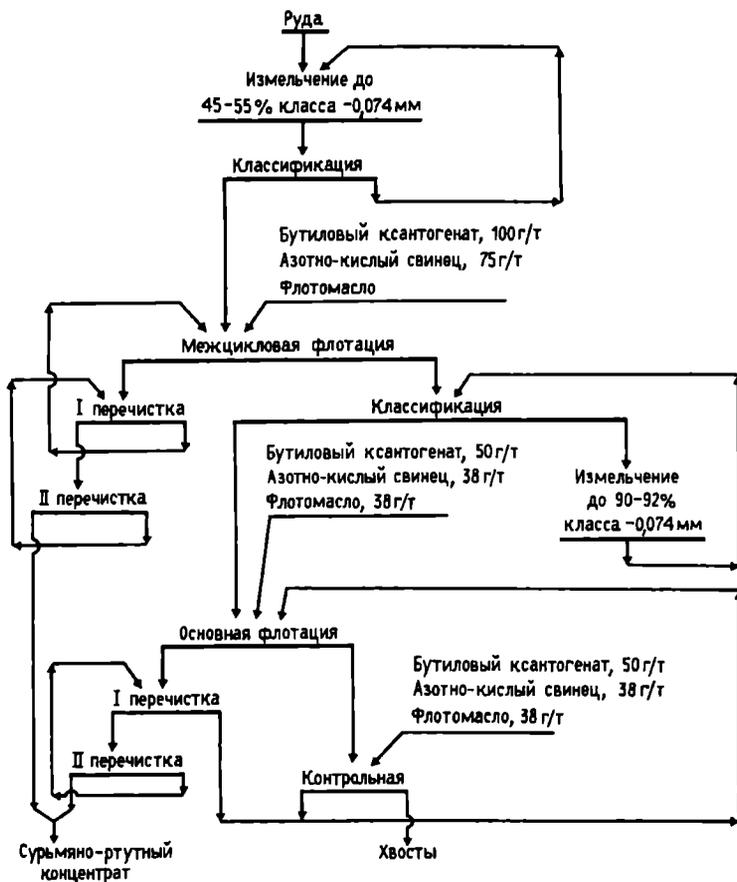


Рис. 13.13. Технологическая схема и режим обогащения ртутно-сурьмяных руд на I-й секции Джижикрутской фабрики

При совместном применении жидкого стекла и азотно-кислого свинца существенную роль во флотации играет порядок их загрузки. Ксантогенат закрепляется на поверхности киновари и антимонита более прочно и в больших количествах, если сначала подают жидкое стекло, а затем азотно-кислый свинец. Максимальное извлечение флотируемых минералов в цикле ртутно-сурьмяной флотации с бутиловым ксантогенатом достигается при значениях рН, равных 7,8—8,0, и расходе жидкого стекла около 200 г/т.

Флотационное извлечение флюорита из хвостов ртутно-сурьмяной флотации осуществляют с применением обычных реагентов: соды, оксигидрильного собирателя и жидкого стекла (рис. 13.14).

Разделение сурьмяно-ртутных концентратов основано на значительно более высокой окисляемости антимонита бихроматом по сравнению с киноварью.

Так, обработка бихроматом сурьмяно-ртутного концентрата (полученного из руд Хайдарканского месторождения) после предварительной десорбции собирателя с его поверхности сернистым натрием позволяет получать в результате разделения богатый по ртути концентрат (29,5 % ртути) с извлечением ее 90,26 % от операции (свыше 80 % от руды) при отношении в нем ртути к сурьме 1,8 : 1.

Депрессию антимонита солями хрома при разделении сурьмяно-ртутных концентратов рекомендовано проводить в присутствии серной кислоты. При этом хромат подается в цикл измельчения, а серная кислота — в контактный чан перед флотацией. При совместной подаче обоих реагентов наблюдается депрессия и киновари. Чтобы избежать этого, предложено использовать хромпик в смеси с соляной кислотой, вызывающей образование на поверхности антимонита гидрофильных окисленных соединений сурьмы при небольших (около 0,025 кг/т) расходах кислоты.

Активным реагентом-окислителем, обеспечивающим эффективную депрессию антимонита, является перекись водорода в сочетании с хромпиком, не влияющими существенно на флотацию киновари (Соложенкин и Зинченко, 1985).

Обработка ртутно-сурьмяного концентрата Джижикрутской фабрики данным сочетанием реагентов (при расходе бихромата 6,7 кг/т концентрата) позволяла получать в пенном продукте высококачественный ртутно-сурьмяный концентрат,

а в камерном — сурьмяный концентрат с низким содержанием ртути (Глембоцкий и др., 1965).

Для усиления депрессии антимонита используют сернистый натрий (0,2 кг/т) или известь (2—3 кг/т), иногда динатрийфосфат и параамидофенол.

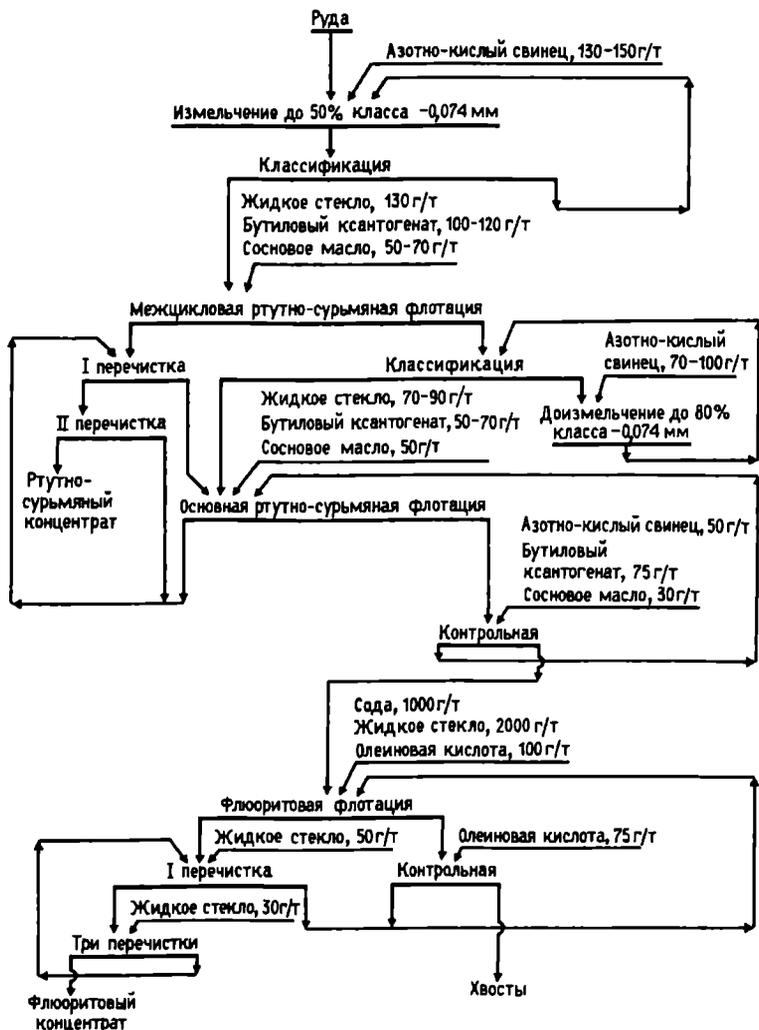


Рис. 13.14. Технологическая схема и режим обогащения ртутно-сурьмяно-флюоритовой руды Хайдарканского месторождения

Ртутные минералы обычно находятся в ассоциации не только с сурьмяными, но и с мышьяковыми. При совместном присутствии их в руде или коллективном концентрате может быть принята следующая последовательность флотации. От антимонита, арсенопирита и пирита киноварь отделяется в щелочной среде, создаваемой известью или известью в сочетании с сернистым натрием. После извлечения киновари флотируется антимонит в присутствии медного купороса. Для депрессии арсенопирита и пирита добавляются жидкое стекло (0,5 кг/т) и цианид (50—80 г/т). Депрессия антимонита цианидом наблюдается только при высоких концентрациях цианида — свыше 80 мг/л. Небольшие добавки цианида (30 г/т) после перемешивания с медным купоросом, наоборот, повышают активацию антимонита. В последнюю очередь флотируется арсенопирит, после активации его сернистым натрием. По такой схеме получают три кондиционных концентрата: ртутный, сурьмяный и мышьяковый. Ртутные концентраты содержат 10—30 % ртути при извлечении ее 75—95 %; сурьмяные — не менее 30 % сурьмы и не более 0,25 % мышьяка. В общем случае при переработке ртутно-сурьмяно-мышьяковых руд в технологических схемах их обогащения целесообразно предусматривать возможности получения богатых одноименных концентратов с одновременным выделением трудноразделяемых коллективных продуктов (концентратов), пригодных для переработки специальными методами металлургии.

13.4. ФЛОТАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТУППЫ

Ступпа — продукт конденсации газов обжиговых печей — содержит металлическую ртуть, киноварь, антимонит, окисленные минералы сурьмы, тонкие частицы породы и сажистого углерода.

Проведенными исследованиями установлена возможность флотации металлической ртути сульфидрильными собирателями при pH 5—7 и разработана технология отбивки ступпы во флотомашинах (Багдасаров и др., 1967; Зубков и Степанов, 1967).

Рекомендуемая схема флотационного обогащения ступпы приведена на рис. 13.15.

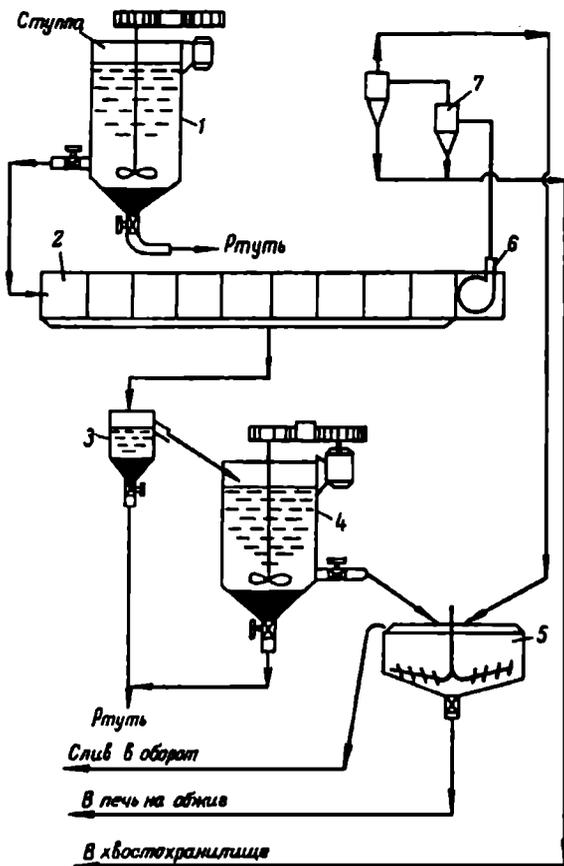


Рис. 13.15. Схема цепи аппаратов при флотационной переработке ступпы: 1, 4 — репульаторы; 2 — флотомашина; 3 — ловушка; 5 — сгуститель; 6 — блок-насос; 7 — гидроциклоны

Ступпа из репульатора 1, где происходит отбивка легко выделяемой металлической ртути, поступает на флотацию с бутиловым ксантогенатом (4—5 кг/т) и веретенным маслом (40—45 г/т) при $T : Ж = 1 : 6$. Извлечение ртути из ступпы составляет 97—98 % при содержании ртути в пенном продукте до 60 %. Повышенный расход собирателя, по сравнению с обычным его расходом при флотации полиметаллических руд, обусловлен наличием ионов тяжелых металлов в пульпе (до 570—580 мг/л), повышенным содержанием сажистого углерода

(до 8—10 %), большим содержанием тонких шламов сульфидной ртути и других сульфидов тяжелых металлов, а также сильно развитой поверхностью минералов пустой породы. Полученный концентрат проходит через ловушку 3 и собирается в приемном чане репульпатора 4, назначением которого является выделение металлической ртути из пенного продукта. Вторичной репульпацией пенного продукта флотации ступпы при $T : Ж = 4 : 1$, температуре 60 °С и перемешивании с сернистым натрием (10 кг/т) в течение 4 ч можно выделить 95—98 % металлической ртути. Остаток репульпации — киноварно-углеродистый концентрат, содержащий и некоторое количество тонкодисперсной ртути, — направляют вместе с хвостами флотации на повторный обжиг после их обесшламливания по классу 5 мкм. Флотационный метод переработки ступпы упрощает трудоемкую и вредную операцию ее отбивки. Применение разработанной технологии (см. рис. 13.15) в условиях ртутного завода позволяет увеличить коэффициент прямой отбивки ртути почти вдвое и сократить количество оборотного продукта, направляемого на обжиг, примерно в 2 раза.

Флотацию можно использовать для извлечения ртути из различных продуктов металлургического передела. Например, селективной флотацией ртути из пылей, уловленных в электрофилт্রে при производстве цинка, выделен ртутный концентрат с содержанием 40—50 % ртути при исходном содержании ртути 0,4 %. Извлечение киновари из пылей вращающихся печей методом флотации протекает также достаточно эффективно при использовании в качестве собирателей смеси этилового ксантогената с аэрофлотом или реагента ОП-10.

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 в. — № 3. — С. 11—13.

Абрамов А.А. Закономерности гидрофобизации и флотации серицитохлоритовых 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 флотиримость серицитохлоритовых сланцев // Обогащение руд. — 1964 в. — № 2. — С. 9—11.

Абрамов А.А. Влияние рН 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 в. — № 6. — С. 42—45.

Абрамов А.А. Влияние сорбции бутилового ксантогената и диксантогената 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 диксантогената при флотации пирита // Цветные металлы. — 1966 в. — № 10. — С. 10—12.

Абрамов А.А. Характер закрепления ксантогената и диксантогената и флотиримость 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 d. — № 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 в. — № 1. — С. 37—41.

Абрамов А.А. Термодинамический анализ взаимодействия ксантогената и диксантогената 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 г. — С. 323—332.
- Абрамов А.А.* Депрессия сфалерита при флотации свинцовых минералов из смешанных руд // Обогащение руд. — 1968 г. — № 3. — С. 20—22.
- Абрамов А.А.* О технологии флотации окисленных цинковых минералов с катионным собирателем // Цветная металлургия. — 1968 г. — № 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 г. — № 1—2. — С. 66—72.
- Абрамов А.А.* Необходимая концентрация ксантогената при флотации сульфидов меди // Обогащение руд. — 1970 г. — № 3. — С. 26—33.
- Абрамов А.А.* О флотационной активности форм сорбции собирателя // Труды IX IMPC. — Т. III. — Прага, 1970 г. — 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 г. — 110 с.
- Абрамов А.А.* Комбинированные схемы переработки смешанных руд цветных металлов // Сб.: Комбинированные методы при комплексной переработке минерального сырья. — М.: Наука, 1977 г. — 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 мышьяксодержащих 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 рН 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., Стацуря 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., Процупто 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., Процупто 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., Вайншиенкер 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. — С. 9—13.

Абрамов А.А., Авдохин В.М., Морозов В.В., Ненадов В.Д. Автоматическое дозирование флотационных реагентов на Зырянской 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., Подвиженский 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., Подвиженский 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., Лапина 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 рН 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., Коларанова 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 экстракционного 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 породообразующих 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., Узорец 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.И., 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., Махматов 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., Острожная 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 Агакской 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 джеккаганских 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 диксантогенами // 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 кальцита 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.

Десятов 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.: Metallургия и обогащение руд тяж. цв. мет. — М., 1989. — С. 156—163.

Джендова Щ. 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., Дзиваковская 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.

Жолишбекова 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 тока 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 флотиремости сульфидных минералов с катионами переменной валентности различными формами сульфгидрильных собирателей // Изв. вузов. Горный журнал. — 1977. — № 11. — С. 132—135.

Каковский И.А., Вершинин Е.А., Гребнев А.Н. О некоторых сульфгидрильных 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., Румянцева Т.С., Десятков 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.

Конов В.А. Флотация сульфидов. — М.: Недра, 1985. — 262 с.

Конов В.А., Конов Вяч. А. и Разумов К.А. Депрессирующее действие цинката натрия на сфалерит // Обогащение руд. — 1966. — № 1. — С. 4—9.

Конов 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., Илюшьева Г.В., Конов 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., Богданов 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 флотомашин в перемешиваемых концентратах, 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 файнштейна с использованием сернистого натрия // Цветные металлы. — 1992. — № 9. — С. 72—73.

Малахов Ю.В., Заикина В.В., Жолшибекова 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.

Механджийски В. Повышение извлечения золота и серебра при флотации руды месторождения «Елатице» с использованием карбамида / Год. Мин.-геол. унив. — София, 1991. — № 3. — С. 1—10.

Механджийски В., Джендова Щ. Улучшение флотации руды месторождения «Елатице» путем виброакустического воздействия на некоторые флотационные реагенты // Минно дело. — 1990. — № 2. — С. 15—17, 35—36.

Мещеряков Н.Ф. Кондиционирующие и флотационные аппараты и машины. — М.: Недра, 1990. — 237 с.

Мещеряков Н.Ф. и др. Промышленная флотация песков гидроциклонов в цикле измельчения — классификации // Цветные металлы. — 1995. — № 7-8. — С. 7—8.

Мещеряков Н.Ф., Сабиров Р.Х., Рец Н.И., Мещеряков 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., Мецанинова 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 переменноточковой 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., Балджинямын 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 пиротина 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 «Механообр». — Л., 1990. — С. 86—91.

Пеньковский И.В., Улитенко К.Я., Оксенгойт Е.А, Суrowsкий 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 «Механообр». — 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., Шукакидзе Н.Д. Сравнительное изучение флотуемости антимонита трех месторождений в зависимости от рН среды // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1960. — № 6. — С. 42—46.

Плаксин И.Н. и др. Влияние окисления на флотуемость и разделение сульфидных минералов // Изв. АН СССР, ОТН. — 1947. — № 4.

Подвиженский 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 флотуемость 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.

Селютина 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.

Сомасундаран 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.

Обогащительные 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., Кушников 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.

Табаконупо 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 флотлируемости сульфидных минералов кобальта // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1971. — № 5. — С. 12—17.

Тевонян М.С., Тевоян 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. исполъз. руд». — Санкт-Петербург, 1996. — 132 с.

Харлампиев Хр., Дамьянов 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.

Холунов 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.: Методи повишения 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., Каймбаев 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-обоганительный журнал. — 1936. — № 6. — С. 21—34.
- Шоршер И.Н.* Флотация церуссита и малахита. — Л.: Механобр, 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., Субашки Д., Владов И., Кунчева Н.* Основные технологические решения и проблемы при обогащении медных порфирировых 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. Обогатяване. 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 Джекзганского 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., Shtoi 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., Shtoi 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., Shtoi 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., Blae V.H., Shtoi 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., Erokin 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. Banicke 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. Proces. — 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., Chlani 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.
- Bloschke W., Mokrzycki E., Grudzinski Z., Blaschke S.A., Gawlik L.* Costs of lead and zinc sulphide ore preparation. Proc. Ist Int. Conf. Mod. Process., Beijing, 1992. — P. 1—7.

- Chmielewski T., Novak P.* Impedance characteristics of purites 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 FeSO₄ 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 флотированность 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 sulfure 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 Olympic 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 re-actifs 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 Arbieter 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 dixanthogen in the pyrite flotation. Trans. AIME. — 1968. — № 243. — P. 148—156.

Fuerstenau D.W., Herrera-Urbina R., Laskowcki 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 Forsberg 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 sulphides 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., Stojsic 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 Weis 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., Iapapas 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 флотирруемость. Zesz. nauk. G6g. 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 micell 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 Quarts 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 ones. 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 cooper-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 Sulphide 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 zakladzie 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. Between 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., Wyslouzil 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. Ist 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 Vorehandlung 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-mercaptobenzothiazole 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 polyacrylate 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.

Palsson 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 Malanjkhand, 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 flotation 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. Amminal 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 relavage du concentrate 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 fur 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 галенитом. *J. Mining and Met. Inst. Jap.* — 1987. — № 1187. — P. 29—33 (in Chinese).

Scales M. Staining 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., Zdubiewska 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.

Stojic 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 Sierrita. 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 Forsberg 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 sulfide 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 Forsberg 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 Forsberg K.S.E.* Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. *Flotation of Sulphide Minerals 1990, K.S.E. Forsberg (Editor), Int. J. Miner. Process.* — 1991. — № 33. — P. 275—290.
- Wang X.H. and Forsberg 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., Forsberg 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 Forsberg 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 Forsberg 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. Process. — 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 Arbieter 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 Forsberg 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)
«Авока» (Ирландия)
«Агаракская» (Армения)
Агаракское (Армения)
Адрасманское (Россия)
«Азналколлар» (Испания)
«Айленд Коппер» (Канада)
«Айрон Кинг» (Новая Гвинея)
«Айтик» (Швеция)
«Акенобе» (Япония)
«Акджальская» (Казахстан)
«Акджоут» (Мавритания)
Акчатауское (Казахстан)
«Алдермак» (Канада)
Алжуштрел (Португалия)
«Алмалыкская» (Узбекистан)
«Амакан» (Филиппины)
«Амиато» (Италия)
«Анаконда» (США)
«Анаконда Верингтон» (США)
«Аргайл Даймонд» (ЮАР)
«Аренас» (Италия)
«Арройо де Мантуа» (Италия)
«Артемовская» (Россия)
«Артур» (США)
«Асарел» (Болгария)
«Астарат» (Болгария)
«Ахтальская» (Россия)
«Ачисайская» (Казахстан)

«Байя Маре» (Румыния)
«Багдад» (США)
«Байкуаньшань» (Китай)
«Балмет» (Канада)
«Балхашская» (Казахстан)
«Балхашский» (Казахстан)
Балхашское (Казахстан)
«Банкрофт» (Замбия)

«Бафокенг» (ЮАР)
«Башкирская» («Сибайская»)
(Россия)
«Белоусовская» (Казахстан)
«Березовская» (Россия)
«Берг Анкас» (Намибия)
«Бетонг Бехей» (Индия)
«Блайберг» (Австрия)
«Биг Майк» (США)
«Бингхэм Каньон» (США)
«Бингхэм» (США)
«Бисби» (США)
«Блекберд» (Канада)
«Блэк» (США)
«Блэк Маунтин» (Австралия)
«Блэк Энджел» (Гренландия)
«Блюберд» (США)
Блявинское (Россия)
«Болеслав» (Польша)
«Болиден Минерал АБ» (Швеция)
«Бонг Рейндж» (Либерия)
«Бор» (Югославия)
«Бос Маунтин» (Канада)
«Боу Аззер» (Марокко)
Бощекульское (Казахстан)
«Брансуик» № 6 и 12 (Канада)
«Брасина» (СФРЮ)
«Браши Крик» (Канада)
«Бренда» (Канада)
«Британия» (Канада)
Брокен Хилл (Австралия)
«Брунсвик Майнинг энд
Смелтинг» (Австралия)
«Буггеру» (Италия)
«Бугенвиль» (Папуа — Новая Гвинея)
«Бункер Хилл» (США)
«Бучанс» (Канада)

«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)
«Джигикрутская» (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)
«Июкота» (Япония)
«Июшино» (Япония)
«Итомуку» (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)
«Каталахти» (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)
«Кристалмас» (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)
«Рутген» (Канада)
«Рэнкин» (Канада)
Садбери (Канада)
«Са Дени» (Польша)
«Сайпрус Багдад» (Кипр)
«Сайпрус Сиеррита» (Кипр)
«Сакатон» (США)
«Салаирская» (Казахстан)
«Сан-Алто» (Мексика)
«Сан-Антонио» (Италия)
«Сан-Антонио» (Филиппины)
«Сан-Висенте» (Перу)
«Сан-Георгио» (Перу)
«Сан-Даминго» (Португалия)
«Сан-Дживанни» (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)
«Сиеррита» (США)
«Силвер Белл» (США)
«Силвер Саммит» (США)
«Симокава» (Япония)
«Сипалей» (Филиппины)
Снегиревское (Казахстан)
«Сорская» (Россия)
Сорское (Россия)
«Сотиел» (Испания)
Спасское (Россия)
«Среднеуральская» (Россия)

«Стекенъок» (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)
«Гинтик» (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 Концентрейтор» (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)

Глава 7

СВИНЦОВЫЕ И СВИНЦОВО-МЕДНЫЕ РУДЫ	5
7.1. Минеральный состав. Технологические особенности руд.....	7
7.2. Действие реагентов на флотуемость минералов свинца.....	12
7.3. Схемы обогащения.....	38
7.4. Режимы флотации и разделения сульфидных минералов.....	49
7.5. Режимы флотации окисленных свинцовых минералов после предварительной сульфидизации.....	54
7.6. Режимы селективной флотации окисленных минералов свинца и меди.....	68
7.7. Режимы флотации окисленных минералов с оксигидрильными собирателями.....	71
7.8. Комбинированные схемы. Комплексность использования сырья.....	76

Глава 8

ЦИНКОВЫЕ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫЕ РУДЫ	85
8.1. Минеральный состав. Методика оценки технологических особенностей руд.....	87
8.2. Действие реагентов на флотуемость минералов.....	93
8.3. Схемы обогащения.....	123
8.4. Режимы флотации и разделения сульфидных минералов.....	145
8.5. Режимы флотации окисленных свинцовых минералов.....	154
8.6. Режимы флотации окисленных цинковых минералов.....	157
8.7. Комбинированные схемы переработки. Комплексность использования сырья.....	169

Глава 9

ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РУДЫ	173
9.1. Минеральный состав и особенности вещественного состава руд.....	175
9.2. Действие применяемых реагентов.....	179

9.3. Схемы обогащения сульфидных полиметаллических руд	187
9.4. Режимы коллективной флотации сульфидных минералов.....	194
9.5. Режимы подготовки коллективных сульфидных концентратов к разделению	205
9.6. Режимы селективной флотации	209
9.7. Режимы разделения сульфидных свинцово-медных концентратов	220
9.8. Извлечение сульфидов цинка и железа.....	236
9.9. Прямая селективная флотация сульфидных руд и коллективных концентратов	239
9.10. Повышение качества сульфидных концентратов.....	242
9.11. Комплексность использования сульфидных полиметаллических и комплексных руд.....	244
9.12. Схемы и режимы обогащения окисленных и смешанных полиметаллических руд.....	253
9.13. Комбинированные схемы переработки труднообогатимых руд	260

Глава 10

МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ РУДЫ	271
10.1. Минеральный состав и технологические особенности руд.....	273
10.2. Действие применяемых реагентов.....	276
10.3. Схемы обогащения сульфидных руд	288
10.4. Режимы коллективной флотации сульфидных минералов и доизвлечения пирротина	301
10.5. Режимы селективной флотации сульфидных минералов.....	309
10.6. Комплексность использования сульфидных медно-никелевых руд	319
10.7. Комбинированные схемы переработки окисленных руд и труднообогатимых продуктов, включающие пирометаллургические процессы.....	321

10.8. Комбинированные схемы переработки окисленных руд и труднообогатимых продуктов, включающие гидрометаллургические процессы	329
--	-----

Глава 11

КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ	339
11.1. Минеральный состав и типы руд	341
11.2. Флотуемость минералов кобальта	342
11.3. Арсенидные кобальтоникелевые и кобальтосеребряные руды	343
11.4. Сульфидные медно-кобальтовые и медно-кобальтово-пиритные руды	347
11.5. Сульфидные полиметаллические кобальтовые руды	354
11.6. Сульфидно-окисленные и арсенидно-арсенатные кобальтсодержащие руды	355

Глава 12

ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ	359
12.1. Особенности вещественного состава руд	361
12.2. Флотуемость минералов	362
12.3. Схемы и режимы обогащения	370
12.4. Комбинированные схемы переработки	381

Глава 13

СУРЬМЯНЫЕ, РТУТНЫЕ И МЫШЬЯКОВЫЕ РУДЫ	383
13.1. Минеральный и вещественный состав руд	385
13.2. Флотационные свойства минералов сурьмы, ртути и мышьяка	386
13.3. Схемы и режимы обогащения	398
13.4. Флотационная переработка ступпы	416

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	419
--------------------------------	-----

ПЕРЕЧЕНЬ ФАБРИК, РУДНИКОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ	462
--	-----

Александр Алексеевич Абрамов

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
И ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

ТОМ III

Книга 2

**Pb, Pb-Cu, Zn, Pb-Zn,
Pb-Cu-Zn, Cu-Ni, Co-, Bi-,
Sb-, Hg-содержащие руды**

Режим выпуска «стандартный»

Редактор текста *А.Н. Сытдыкова*
Компьютерная верстка и подготовка
оригинал-макета *Н.В. Гончарова*
Дизайн оформления *Е.Б. Капралова*
Зав. производством *Н.Д. Урбушкина*

*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. 29,5. Тираж 4000 экз. Заказ 456

**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

Магниеиые 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**

