

УДК 622.7

**ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА СПОСОБОВ РАЗДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ С БЛИЗКИМИ
СВОЙСТВАМИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ**

В. А. Игнаткина, В. А. Бочаров, А. А. Каюмов

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”
E-mail: woda@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Приведены аналитические данные и результаты исследований по разделению сульфидных минералов коллективных концентратов полиметаллических руд. Выбраны способы разделения минералов с близкими технологическими свойствами. Выявлены факторы, влияющие на эффективность разделения минералов упорных руд и полиметаллических концентратов. Приведены новые данные по активирующему влиянию катионов меди на флотируемость разновидностей сфалерита, галенита, пирита и пирротина и изучены факторы активирующего действия медных минералов. Изучено влияние разновидностей пирита и сульфидов цветных металлов на окисление, флотируемость и депрессию минералов.

Исследованы способы разделения полиметаллических концентратов, предусматривающие многостадийную схему флотации с извлечением разновидностей труднофлотируемых минералов в черновые концентраты и продукты с выделением их в разных циклах. Разработан и рекомендован системный режим дозирования селективных собирателей, депрессоров, модификаторов, которые обеспечивают получение лучших результатов.

Минералы, сульфиды, разновидности, гидрофильность, контрастность, технология, сульфидрильные собиратели, фракции, генезис

По многим классификациям сульфидные минералы цветных металлов и самородные металлы отнесены к группе легкофлотируемых, которые плохо смачиваются, если их поверхность не окислена. По геолого-технологическим признакам свинецсодержащие полиметаллические и медно-цинковые пиритсодержащие руды отнесены к разным технологическим типам, но по количеству содержащихся в них ценных минералов они представляют собой общую группу полиметаллических руд, а выделяемые из них коллективные концентраты являются полиминеральными. Большинство минералов полиметаллических руд имеют схожие технологические свойства. К таким минералам можно отнести сажистый ковеллин, активированные катионами меди разновидности сфалерита, корродированный пирит, пирротин, молибденит, галенит, которые имеют достаточно высокую естественную гидрофобность и часто могут быть сфлотированы одними вспенивателями или при минимальных расходах этиловым ксантогенатом и другими сульфидрильными собирателями. В [1–4] показано, что медные минералы по убывающей флотационной активности располагаются в ряду: халькозин \geq ковеллин $>$ борнит \geq тен-

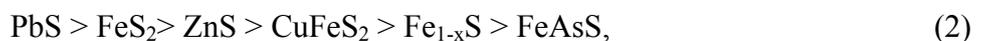
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00393).

нантит > халькопирит, а в ряду активации сфалерита (катионами меди этих минералов) они располагаются в возрастающей последовательности: халькопирит < борнит < теннантит ≤ халькозин < ковеллин [5]. Высокая степень их окисления, растворения, активирующее влияние на сфалерит, сульфиды железа и галенит, сохранение их высокой флотуемости подробно изучены в работах [1, 4–7], по результатам исследования которых предложены гипотезы о механизмах окисления, взаимодействия поверхностных соединений сульфидных минералов с флотационными реагентами и определены основные направления повышения селективности разделения минералов.

Галенит, основной промышленный минерал свинецсодержащих полиметаллических руд, является легкофлотуемым и легкодепрессирующимся минералом. Преимущественно ковалентные связи на поверхности галенита по плоскостям спайности — причина плохой смачиваемости водой. Свежий галенит легко флотуется с одним крезолом [1], если его поверхность не затронута процессом окисления или на ней отсутствуют примесные компоненты (медь, железо и другие). С учетом этих особенностей и других факторов отдельные участки поверхности галенита являются гидрофильными; минерал снижает свою флотационную активность, а в высокощелочной среде достаточно хорошо может быть задепрессированным сернистым натрием, окислителями и другими, в том числе цианидом, если на поверхности галенита могут находиться катионы, образующие более труднорастворимые комплексные соединения с катионами меди, железа, цинка в сравнении с легкорастворимыми цианидами свинца. Галенит отнесен к группе достаточно легкоокисляющихся минералов. Состав окисленных соединений на поверхности галенита зависит от pH среды: при pH > 9 образуются тиосульфаты $S_2O_3^{2-}$, возможно образование $HPbO_2^-$; в присутствии ионов CO_3^{2-} при pH < 9 может образоваться $PbCO_3$.

Депрессия галенита ионами S^{2-} и HS^- наступает при концентрации в десятки раз меньше концентрации ксантогената (теоретически). Эмпирическими исследованиями [1] показано, что критическая концентрация сернистого натрия, при которой возможна флотация сульфидов, мг/л: для галенита 0.15–0.2; для халькопирита 0.1–0.15; для сфалерита 0.05; для пирита 0.7. В работах других авторов этот диапазон значительно расширен [4–12]. При более высоких концентрациях минералы значительно снижают свою флотационную активность. По нашим данным, ковеллин, теннантит, в меньшей степени другие сульфиды меди активно депрессируются в известковой среде [5, 6] при pH ≈ 10–11.5 в присутствии сернистого натрия, при более высокой или равной концентрации, при которой подавляется пирит. Согласно результатам calorиметрических исследований разложения осадков и десорбции собирателей с поверхности сульфидов, ИК-спектроскопии осадков ксантогената свинца и поверхностных соединений, на галените отсутствуют экзотермические эффекты молекулярной формы собирателя и характеристические полосы диксантогената (1256, 472, 450 cm^{-1}) соответственно. По данным [2], активная флотация галенита улучшается при наличии на его поверхности двух форм собирателя — ионной и молекулярной.

Флотационная активность сульфидных минералов зависит от начальной скорости окисления в мономолекулярном слое поверхности минерала [1]. Относительная скорость окисления сульфидов по данным разных исследователей неодинакова вследствие неоднозначности применяемых методик и различий в особенностях состава образцов, отобранных с разных месторождений. В приведенных ниже рядах окисления одни и те же минералы окисляются неодинаково [1, 2]:



Наиболее противоречивые результаты окисления получены с галенитом. В рядах окисления минералов галенит занимает абсолютно противоположные места от первого (ряд 2) до последнего (ряд 1), в которых он имеет и наибольшую и наименьшую степень окисления. Различия в окислении галенита можно объяснить не столько применением различных методик изучения процесса окисления, сколько генетическими особенностями галенита, образцы которого отбирались из руд разных месторождений. В работах [8] показано, что образцы галенита десятков месторождений различались по физико-химическим и технологическим характеристикам. Степень неоднородности поверхности образцов галенита изменяет адсорбционную способность по отношению к собирателям и другим флотореагентам. Например, извлечение флотацией этиловым ксантогенатом галенита Текелийского месторождения составляет 66 %, а извлечение образцов галенита одного из месторождений Урала — более 98 %. По-разному проявляется активирующее или депрессирующее влияние на образцы галенита катионов тяжелых металлов сернистого натрия и других подавителей. Флотационная активность галенита, как и степень окисления, в сравнении с другими сульфидными минералами, может быть самой различной в зависимости от генезиса месторождения полиметаллических руд. Генезис определяет степень неоднородности галенита, его примесный элементный состав, характер крупности зерен и их сростковую взаимосвязь с другими минералами, степень окисленности, дефектность структуры кристаллической решетки и многие другие физико-химические параметры.

По данным [1, 2, 9, 10], галенит при флотации бутиловым ксантогенатом в присутствии тиосульфата в ряду флотации минералов занимает последнее место: $\text{CuFeS}_2 > \text{ZnS} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_2\text{S} > \text{PbS}$; извлечение галенита составляет 45 % в сравнении с другими минералами (80–95 %). С повышением концентрации тиосульфата извлечение галенита значительно снижается, а извлечение других сульфидов не изменяется. К сожалению, авторы не дают четких объяснений поведения флотиремости галенита, которая зависит в основном от генезиса, но и от технологических параметров флотации [1–5, 8].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использованы мономинеральные фракции галенита, халькопирита, сфалерита, борнита, халькозина, ковеллина, пирита, пирротина и кварца крупностью $-1 + 0.5$ мм, подготовленные по методике [1]; технологические исследования выполнены на пробах пиритных медно-цинковых и полиметаллических руд, отобранных из месторождений Уральского региона и Рудного Алтая. Навески мономинералов массой 20 г и их минеральные смеси составляли при соотношении содержаний меди, цинка, свинца, серы, имитирующих реальную массивную или вкрапленную руду. Каждый минерал истирали отдельно в агатовой ступке до содержания 60 % класса -0.074 мм; затем до флотационной крупности класса $0,074$ мм 85 % навески доизмельчали в фарфоровой мельнице. Химический состав минералов соответствовал допустимым отклонениям от стехиометрического содержания. В минералах меди содержание цинка составляло 0.1–0.3 %; в сфалерите содержание меди — 0.12–0.2 %; в пирите примеси меди и цинка — 0.02–0.03 и 0.01–0.02 % соответственно; в галените примеси: меди — 0.1 %, цинка — 1.2, железа — 0.7 %.

Кондиционирование минералов и их смесей с флотореагентами проводилось в магнитной мешалке, мельнице или флотокамере при продолжительности 3 мин.

Флотацию осуществляли в механической флотационной машине при плотности 30 % твердого. Депрессоры — соду или известь — подавали в операцию кондиционирования; последовательно агитировали с бутиловым или другими собирателями и вспенивателями; продолжительность флотации 5 мин.

Исследования по изучению флотуемости мономинералов или их смесей выполняли в механической флотомашине с объемом камеры 0.05 л, адсорбционные исследования и беспенную флотацию — в трубке Халлимонта с объемом 0.05 л [10] с предварительно подготовленными минералами. Подробное изложение применяемых методов описано в работах [13, 14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

Особое влияние на успешное разделение сульфидных минералов полиметаллических концентратов оказывает выбор типов и сочетаний селективных собирателей, действующих в узком диапазоне pH среды, от значений которых зависит развитие окислительных процессов. В работах [10, 13–17] отмечается, что разделение полиметаллических сульфидов в щелочной содовой среде более качественно наблюдается при флотации этиловым ксантогенатом, дитиофосфатами и тиокарбаматами. В последние годы при флотации сульфидов применяют разработанные на основе тиокарбаматов композиции сульфгидрильных собирателей: Берафлот разных модификаций (ОАО “Бератон”); Аэро (Сайтек); ТС; М-ТФ (МИСиС) и др. Нами определены константы скорости адсорбции компонентов сочетаний собирателей при различном соотношении их долей в смеси при сохранении общей концентрации собирателя.

В исследованиях [5, 10, 13] с применением РФЭ-спектроскопии показано, что химическое состояние серы на поверхности шлифов галенита и сфалерита представлено PbS и ZnS соответственно. Кроме того, на ИК-спектрах галенита видны слабые полосы, характерные для тиосульфатной группы. На халькопирите состояние серы выражено в модификациях в виде связей S-Fe, S-Cu, S-S и сульфатной группой, что согласуется с интенсивными полосами поглощения сульфатных групп на ИК-спектрах и свидетельствует о более высокой окисленности поверхности. На сфалерите имеются слабые характерные полосы, соответствующие сульфатной группе.

На основании полученных результатов составлен ряд окисления поверхности минералов $PbS \approx ZnS < CuFeS_2$, что предполагает необходимость использования и регулирования различий в естественной степени окисленности, создавая условия флотуемости или, наоборот, подавления флотации минералов, переводя их в пенный или камерный продукт в зависимости от конкретных признаков и задач разделения в соответствии с технологическими свойствами. Отмечается, что в щелочной среде с NaOH извлечение галенита при флотации с одним МИБК на 30 % (отн.) ниже в сравнении с нейтральной средой, а в среде известкового молока галенит плохо флотуется. При подборе сочетаний и соотношений композиций селективных сульфгидрильных собирателей извлечение галенита повышается. Эти результаты подтверждают возможность флотуемости галенита одним вспенивателем или слабым собирателем в средах, близких к нейтральной, что свидетельствует о его природной гидрофобности.

На практике при невысоком содержании пирита до 20 % галенит хорошо флотуется в нейтральной или слабощелочной содовой среде слабыми сульфгидрильными собирателями (дитиофосфат, тиокарбанилид и т. п.). Увеличение содержания пирита более 20 % вызывает необходимость для депрессии пирита применять известь, что, безусловно, связано с последующим увеличением расхода сульфгидрильного собирателя, а это приводит к снижению селективности разделения минералов. В [10] показано, что относительная адсорбция бутилового ксантогената на галените в нейтральной среде и его флотуемость изменяются симбатно, т. е. при наибольшей относительной адсорбции собирателя наблюдается максимум извлечения. Повышение концентрации собирателя не изменяет извлечение галенита, что может быть следствием неравномерной адсорбции, описываемой уравнением Фрейдлиха.

При исследовании совместного использования слабого собирателя ИТК и бутилового ксантогената установлено, что константа скорости адсорбции бутилового ксантогената не снижается в отличие от тионоккарбамата, при этом флотуемость галенита с преобладанием доли ксантогената максимальна. Увеличение доли тионоккарбамата (ИТК) в смеси с бутиловым ксантогенатом повышает константу скорости адсорбции компонентов, при этом извлечение сфалерита в свинцовый концентрат незначительно. Замена в смеси собирателей бутилового ксантогената на изобутиловый дитиофосфат повышает контрастность разделения халькопирита, галенита от сфалерита и сульфидов железа и в целом улучшает результаты разделения медно-свинцового концентрата. Применение собирателя МТ-Ф, в котором основными компонентами являются тионоккарбамат и дитиофосфат, повышает извлечение меди, свинца в коллективный концентрат в сравнении со смесью тионоккарбаматов (Аэро 9863) на 2.1 и на 5.8 % соответственно.

При наличии в пульпе катионов меди флотоактивность галенита, так же как сфалерита и пирита, повышается. Минералы меди активируют сфалерит неодинаково. В работах [9, 10] отмечается, что вторичные сульфиды меди вызывают значительную активацию галенита и сфалерита в присутствии цианида и сульфата цинка. Флотуемость сульфидов меди, цинка и свинца при содержании вторичных сульфидов меди до 10 % (отн.) зависит от генетических особенностей каждого минерала (извлечение в пределах 70–90 %). С ростом содержания вторичных минералов флотуемость сульфидов значительно повышается [4–7]. Высокая степень окисления и растворимости минералов меди колчеданных руд зависит от степени раскрытия при измельчении, крупности минеральных зерен, однородности структуры и состава поверхности, продолжительности взаимодействия с кислородом воздуха, состава жидкой фазы флотационной пульпы, значений рН среды, концентрации флотореагентов, температуры и т. д. Растворимость минералов сопровождается переходом в жидкую фазу катионов меди, железа, сульфоксидных, сульфидных и гидросернистых анионов с образованием на поверхности минералов сложных комплексных и окисленных соединений.

На рис. 1 приведена зависимость образования количества окисленных минеральных форм меди, измельченных до флотационной крупности, различных типов колчеданных медно-цинковых руд Уральского региона при различной длительности хранения на открытой площадке.

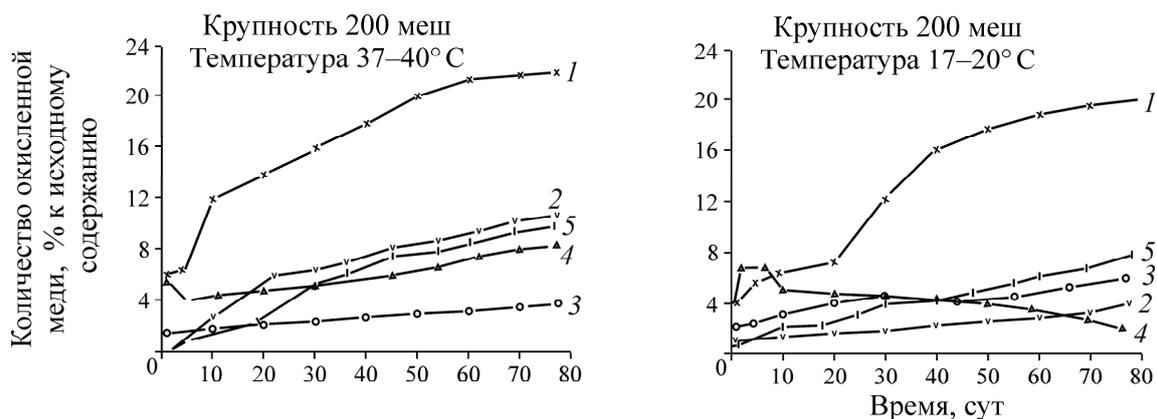


Рис. 1. Зависимость образования окисленных форм меди в пробе руды от продолжительности пребывания в воздушной среде: 1 — серно-колчеданная руда; 2 — медно-цинковая руда; 3 — медно-колчеданная руда; 4 — ковеллиновая руда; 5 — цинково-колчеданная руда

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что колчеданные руды на открытых складах окисляются достаточно интенсивно, но неодинаково. Серно-колчеданная медная руда с высоким

содержанием пирита окисляется с образованием окисленной меди в количестве, значительно большем в сравнении с медно-цинковой рудой с меньшим содержанием пирита [15].

На рис. 2 показано, что колчеданная медно-цинковая руда, пролежавшая на открытой площадке рудного отвала несколько месяцев, окисляется с увеличением окисленных форм меди в 1.5–2 раза в сравнении со свежедобытой рудой с заметным превышением доли окисленной меди в тонких классах крупности [4, 7].

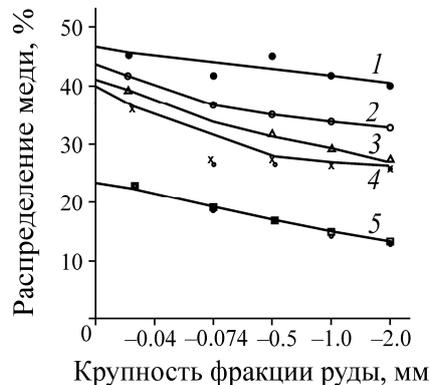


Рис. 2. Зависимость распределения сульфатной окисленной и вторичной меди по фракциям крупности от продолжительности хранения руды на открытых складах, мес: 1 — 8; 2 — 6; 3 — 4; 4 — 3; 5 — 0.5

На рис. 3 приведена концентрация меди в растворе при измельчении одного халькозина (100 г) и в смеси со сфалеритом в металлической и фарфоровой мельницах в зависимости от расхода депрессора и продолжительности. В присутствие сфалерита количество меди, перешедшее в жидкую фазу, при растворении халькозина возрастает в несколько раз.

На отечественных и зарубежных фабриках для повышения селективности флотации применяют схемы межциклового выделения вторичных минералов меди; для крупнокристаллического галенита — межцикловую гравитацию, обогащение в тяжелых суспензиях, режимы горячей флотации, промывку с целью удаления “нежелательных” ионов тяжелых металлов, обесшламливание черновых свинцовых концентратов. На рис. 4 представлены данные по количеству образующихся катионов меди в жидкой фазе пульпы при измельчении коллективного пиритного медно-цинкового концентрата, выделенного из сульфидно-окисленной пробы руды одного из месторождений Урала в зависимости от продолжительности измельчения и расхода депрессоров.

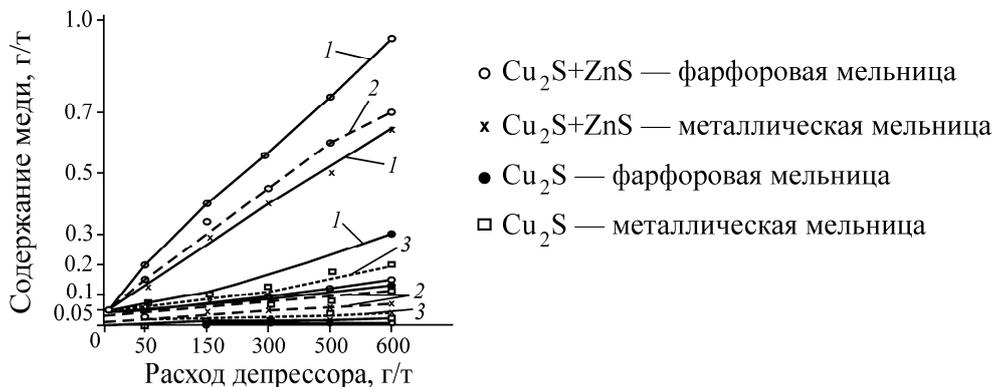


Рис. 3. Зависимость концентрации меди при измельчении 100 г халькозина от расхода депрессора и продолжительности кондиционирования, мин: 1 — 1; 2 — 20; 3 — 40

Из рис. 3, 4 видно, что с увеличением расхода депрессора при продолжительности измельчения мономинералов и коллективного концентрата содержание меди в жидкой фазе пульпы

возрастает многократно, а затем снижается, но остается достаточно высоким. Концентрация меди в растворе от расхода депрессора при различной продолжительности измельчения в металлической мельнице в присутствии сфалерита в растворе повышается на порядок.

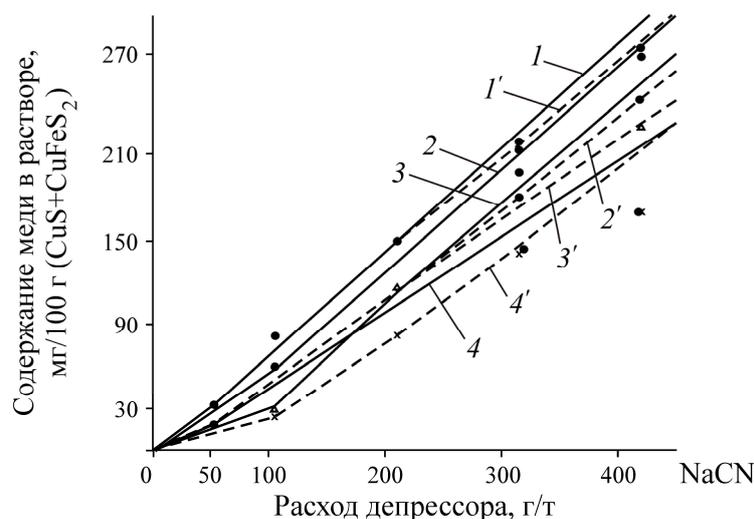


Рис. 4. Зависимость содержания меди в растворе от расхода депрессоров и продолжительности измельчения коллективного медно-цинкового концентрата, содержащего до 20 % (отн.) меди в виде вторичных сульфидных, окисленных минералов в известковой среде: 1–4 — NaCN; 1'–4' — Na₂S (+100 г/т NaCN): 1 — без измельчения (50 % класса –30 мкм); 2 — измельчение 10 мин (80 % класса –30 мкм); 3 — измельчение 20 мин (90 % класса –30 мкм); 4 — измельчение 30 мин (95 % класса –30 мкм)

Снижение концентрации меди с увеличением продолжительности измельчения происходит вследствие восстанавливающего действия железа измельчающей среды и катионов двухвалентного железа [4, 18]; в фарфоровой мельнице концентрация меди намного выше. Приведенные результаты согласуются с данными исследований других авторов о высокой степени окисления минералов сульфидных руд цветных металлов в естественных условиях и в процессах рудо- и пульпоподготовки и флотации.

На практике для снижения активации галенита и сфалерита применяют сульфид натрия, известь, соду и другие модификаторы, связывающие активизирующие ионы меди в труднорастворимые комплексы. Особенности селективной флотации пиритных полиметаллических руд или концентратов частично изучены и рассмотрены в работах [10, 13–15]. Разделение медно-свинцовых концентратов [19, 20] — одна из сложных задач в связи с разнообразием физико-химических и технологических свойств галенита и состава сопутствующих других сульфидных минералов.

Рациональное использование сочетаний депрессоров, модификаторов, селективных собирателей является одним из основных резервов повышения эффективности разделения минералов. Несмотря на высокую естественную флотуемость галенита со слабоокисленной поверхностью, его флотационные свойства в значительной степени зависят от pH среды. Извлечение галенита повышается с ростом pH в содовой щелочной среде. Применение извести смещает максимум извлечения в нейтральную и слабощелочную области. Для подавления флотации галенита при разделении медно-свинцового концентрата применяют сульфосоли, такие как диоксид серы, сульфит, тиосульфат натрия, сернистую кислоту; иногда с использованием добавок бихромата, солей тяжелых металлов, реже хлорной извести, сернистого натрия и др. Соли хрома образуют на поверхности галенита труднорастворимые хроматы свинца; лучшая депрессия отмечена в нейтральных средах; для депрессии галенита также применяют фосфаты. Для разделения гале-

нита и вторичных минералов меди разработан способ с использованием смеси цианида и сульфата цинка в соотношении, при котором образуется цинк-цианистый коллоидный комплекс $Zn(CN)_4^{2-}$, гидрофилизующий и подавляющий флотацию сульфидов меди и цинка [20].

Выполнены исследования и получены новые данные по разделению свинецсодержащих минералов от сульфидов меди, цинка и пирита полиметаллических руд ряда новых месторождений Алтая, Забайкалья и других регионов РФ. Полиметаллические руды новых месторождений РФ — упорные и труднообогатимые. Среди них особый интерес представляют свинецсодержащие руды Рубцовского, Степного, Таловского, Корбалихинского, Озерного, Холодненского и колчеданные медно-цинковые Гайского, Учалинского и других месторождений. По текстурно-структурным особенностям, неравномерной вкрапленности, характеру взаимных сростков, примесным компонентам, минеральному и фазовому составу, широкому диапазону крупности от наноразмерных включений до крупных свободных зерен и полиминеральных ассоциаций руды полиметаллических месторождений имеют различные генетические характеристики по отдельным технологическим признакам. В мировой практике для разделения минералов полиметаллических руд применяют различные варианты коллективно-селективных схем флотации и реже прямую селективную флотацию. По некоторым технологическим признакам свинецсодержащие руды сопоставимы с пиритными медно-цинковыми: по степени окисленности, характеру вкрапленности, спектру крупности зерен минералов, разновидностям пирита и сфалерита. Основными различиями свинецсодержащих руд в сравнении с медно-цинковыми являются: меньшее содержание пирита, пирротина, блеклых руд, активированного сфалерита, более высокое содержание свободного самородного золота, разный состав примесных компонентов в минералах и рудах. Свинецсодержащие руды содержат, %: свинец — 0.8–4.5; цинк — 3.0–7.5; медь — 0.7–4.5; из которых вторичная и окисленная медь — 10–20; окисленные минералы свинца и цинка — до 30 и более. Неблагоприятные факторы для флотации — преобладание легкоплавающих породных минералов и углистых сланцев; повышенный цинковый модуль до 5 ед.

Исследованы разные варианты схем и режимов по коллективно-селективной флотации с проведением медно-свинцовой флотации с депрессией сфалерита и пирита сульфитом (тиосульфатом) натрия в сочетании с цинковым купоросом в содовой среде (pH = 8.5–9.2). Разделение медно-свинцового концентрата ведется в известковой среде в режиме десорбции собирателя сернистым натрием и активированным углем с депрессией галенита сульфитом (тиосульфатом), иногда в сочетании с железным купоросом [11]. Активное селективное выделение галенита и селективность разделения улучшается в содовой среде [10, 13, 21]. На основе изучения гранулометрического и минерального состава руды и продуктов обогащения, а также учитывая неравномерность раскрытия одних разновидностей, последовательного выделения других минералов, лучшие результаты получены по схеме с выделением гравитацией крупнокристаллического галенита из слива рудной мельницы и флотацией части сульфидов меди (в основном вторичных) из слива классификации первой стадии рудного измельчения. После второй стадии измельчения в содовой среде проводится медно-свинцовая флотация в отработанном бесцианидном режиме депрессии сфалерита, пирита, а затем цинковая флотация.

Известно, что разделение медно-свинцового концентрата представляет самую сложную проблему, при решении которой в мировой практике флотации применяются разные схемы и режимы, основанные на подавлении флотации сульфидов меди или на депрессии галенита. На фабриках СССР использовали способы селективной флотации с различными сочетаниями сульфосолей. Свинцово-цинковые руды с более благоприятным составом и текстурно-структурными характеристиками (руды ОАО “Дальполиметалл”) перерабатывают по схеме прямой се-

лективной флотации с использованием многофункционального короткоцепочечного органического реагента ДМДК (диметилдитиокарбамат) депрессора сфалерита и активатора флотации серебра вместо цианида с получением высоких результатов. Для более сложных руд Озерного, Новоширокинского, Павловского и других вновь разведанных месторождений разделение свинцовых и цинковых минералов сопряжено с рядом технологических трудностей и особенностей. Основные из них: наличие окисленных минералов, неравномерная тонкая вкрапленность, часто колломорфные сульфидные структуры пирита, галенита с широким спектром крупности до 0.005 мм и менее, наличие взаимных сростков в пирите и других минералах галенита, который практически не раскрывается и не извлекается при флотации в готовый концентрат. Большая часть галенита распределяется в продукты флотации в соответствии с извлечением преобладающего флотоактивного минерала (пирита, сфалерита, сульфидов меди). В разработанной МИСиС технологической схеме флотации свинцово-цинковых руд предусмотрены: выделение в межцикловой операции черного свинцового концентрата с максимально возможным извлечением в него свободного галенита и ассоциации с ним серебра; коллективная свинцово-цинковая флотация; цинковая флотация неактивированного сфалерита с доводочными операциями черновых концентратов. В общий свинцово-цинковый продукт извлекается до 90 % свинца, до 30 % цинка, до 80 % серебра. Низкокачественный свинцовый концентрат, а в лучшем случае серебряный свинцово-цинковый продукт, целесообразно перерабатывать по гидрометаллургической технологии. В низкокачественный цинковый концентрат в зависимости от цинкового модуля извлечение цинка может быть 60–80 %.

Анализируя и обобщая результаты исследований, следует отметить, что частичное решение проблемы разделения полиметаллических руд и концентратов возможно:

Во-первых, применением многостадийных схем измельчения, с последовательным раскрытием минералов, с межцикловым выделением части зерен минералов свинца, меди в операциях измельчения и полной коллективно-селективной флотации с доводкой черновых концентратов. Последовательное измельчение и выделение раскрытых минералов снизит вероятность переизмельчения, образование вторичных шламов и повысит селективность разделения.

Однако полного раскрытия тонких сростковых ассоциаций достичь практически невозможно, какая-то часть взаимных потерь в сростках и в свободных тонких зернах в разноименных концентратах и продуктах будет неизбежной. Применение более селективных собирателей, чем бутиловый ксантогенат, снижает выход и содержание флотоактивного корродированного пирита в Cu-Pb концентрате.

Исследованы сочетания БКх, Берафлота 3035 и других слабых собирателей в разном соотношении. Показано, что применение в межцикловой флотации и селекции коллективного концентрата этилового ксантогената, а в цинковой рудной флотации Берафлота 3035 в сочетании с бутиловым ксантогенатом снижает потери свинца в цинковом концентрате и потери цинка с отвальными хвостами. Применение одного бутилового ксантогената в коллективной флотации обеспечивает достаточно высокий уровень извлечения свинца и цинка. С увеличением доли слабого собирателя в смеси извлечение свинца и цинка снижается, а с одним Берафлотом 3035 извлечение меньше в 2 раза в сравнении с ксантогенатом. В цинковой рудной флотации, наоборот, с увеличением доли сильного собирателя извлечение цинка повышается с 30 до 70 %.

На рис. 5 представлены результаты опытов на пробе Cu-Pb-Zn руды по схеме частичной коллективно-селективной флотации с различными собирателями (смеси тионоксидов — ТС-2000 и Аэро-9863; смесь тионоксидов и дитиофосфата — М-ТФ; дитиофосфинаты —

А-3416) в отработанном технологическом режиме предприятия ОАО “СибПолиметалл”. Все исследованные собиратели обеспечивают достаточно высокий уровень извлечения минералов в селективные концентраты с хорошим индексом селективности.

Результаты опытов по влиянию модификаторов на флотируемость сфалерита в коллективной свинцово-цинковой и цинковой флотации приведены на рис. 6. В коллективную флотацию подавали сульфат цинка (в рудную мельницу ДМДК) для депрессии сфалерита; в цинковую флотацию — сульфат железа для подавления флотации галенита. Показано, что цинковый купорос в коллективной флотации депрессирует (при расходе 100 г/т) как сфалерит, так и галенит. В нулевом опыте без модификатора с одним сульфатом меди, бутиловым ксантогенатом галенит и сфалерит удовлетворительно извлекаются; более высокие извлечения свинца и цинка получены с ДМДК.

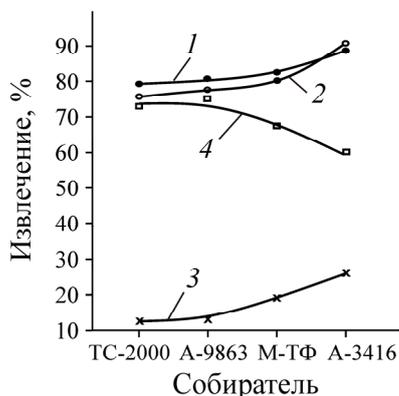


Рис. 5. Результаты флотации минералов Cu-Pb-Zn руды с различными собирателями. Извлечение в коллективный Cu-Pb концентрат: 1 — Cu; 2 — Pb; 3 — Zn; извлечение в цинковый продукт: 4 — Zn

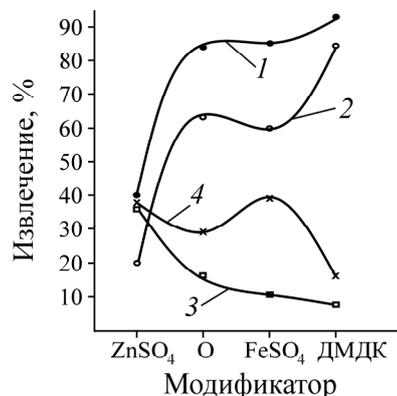


Рис. 6. Результаты опытов с применением модификаторов в схеме Pb-Zn коллективный цикл — цинковая флотация. Извлечение в коллективный Cu-Pb концентрат: 1 — Pb; 2 — Zn; извлечение в цинковый продукт: 3 — Pb; 4 — Zn

В цинковой флотации из хвостов коллективного цикла с сульфатом цинка галенит и сфалерит остаются задепрессированными. С сульфатом железа и ДМДК извлечение свинца и цинка в цинковой флотации соответствует балансу распределения металлов между коллективным концентратом и цинковым продуктом.

На рис. 7. показана кинетика адсорбции собирателей на минералах. Из кинетических кривых видно, что наименьшая скорость адсорбции у изобутилового дитиофосфата на пирите. Кинетические константы адсорбции для бутилового ксантогената на пирите и халькопирите имеют близкие значения. Низкая константа скорости адсорбции изобутилового дитиофосфата на пирите обуславливает большие различия во флотации пирита и халькопирита.

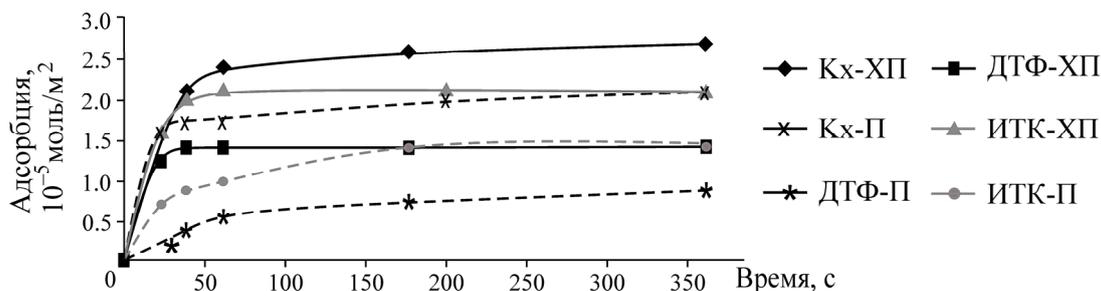


Рис. 7. Кинетика адсорбции собирателей на халькопирите (ХП) и пирите (П) при температуре 25°С

Полученные результаты и разработанные эффективные режимы депрессии пирита и селекции минералов меди, свинца и цинка в оптимальных рН с использованием селективных собирателей позволили облегчить задачу разделения минералов [18, 22 – 24].

Во-вторых, для разделения медно-свинцовых концентратов трудноразрешимой задачей является наличие в них вторичных сульфидов и окисленных минералов меди, активирующих галенит, сфалерит и корродированные разновидности пирита. Кроме того, повышенное содержание изоморфного железа в сфалерите и тонкодисперсный пирит в галените значительно влияют на флотоактивность минералов, затрудняют получение высококачественных цинкового и свинцового концентратов. Примесные изоморфные компоненты или свободные тонкие зерна других минералов в виде тонкодисперсных полиметаллических сростков в галените и сфалерите снижают содержание основного металла в минерале на 5 – 10 % в сравнении со стехиометрическим, что ухудшает условия разделения, а для повышения качества концентратов необходимо применять доводочные операции с выделением пиритного медно-цинкового продукта.

В-третьих, сфалерит и галенит в большинстве типов руд находятся в виде различных минералов, их минеральных модификаций как легкофлотируемых с высокой флотоактивностью, так и труднофлотируемых и легко- или труднодепрессуруемых, что предполагает необходимость применения рациональных способов фракционного выделения в разных циклах схемы в виде сфлотированных в концентрат минералов или задепрессированных минералов с выделением их в камерный продукт. С целью улучшения результатов разделения сульфидных минералов полиметаллических концентратов выполнены исследования фракционного выделения разновидностей галенита, сфалерита, сульфидов меди и сульфидов железа, результаты которых частично приведены в [14, 16, 22]. Анализ полученных данных показал, что снижение активации и флотируемости сфалерита, галенита и усиление депрессии пирита является одной из сложных задач получения качественного медного концентрата при разделении полиминеральных концентратов. Проблема последующего разделения минералов свинца, цинка с депрессией пирита осложняется активирующим действием минералов меди, которые в известковой среде ($\text{pH} > 9-10$) достаточно активно окисляются и растворяются. Образующиеся при этом свободные катионы меди и гидроксидные пленки налипают в виде коллоидных соединений или простых сульфидов на сфалерите, галените и пирите. Плотность покрытия сфалерита образованными катионами меди и соединениями зависит от значений рН, концентрации модификаторов, продолжительности контакта и других факторов [1, 5].

При минимальном количестве меди на поверхности ранее неактивированного сфалерита в пределах $1 \text{ мг/г} \cdot 10^2$ при рН 6.4 извлечение составляет 60 %; при увеличении рН до 10 извлечение сфалерита снижается до 45 %. С ростом количества меди на сфалерите $> 3 \text{ мг/г} \cdot 10^2$ извлечение практически не изменяется при рН 6.4 – 10.0 и составляет 40 – 60 % соответственно. Полученные результаты при кондиционировании сфалерита в присутствии халькозина или ковеллина сопоставимы с данными в работе [1], извлечение сфалерита в зависимости от значений рН изменяется от 45 до 80 %. Более высокая флотируемость природоактивированного сфалерита в сравнении с неактивированными образцами объясняется различным генезисом сфалерита и условиями эксперимента [1]. Отмечено, что для активной флотации сфалерита достаточно плотности покрытия поверхности медной пленки в 50 % условного монослоя; дальнейшее увеличение плотности не влияет на извлечение минерала, но зависит от рН [1].

Для снижения активации сфалерита катионами меди на практике применяют сернистый натрий, часто в сочетании с цинковым купоросом, или цианид, связывающие катионы меди в более труднорастворимые соединения в сравнении с гидроксидом меди. Если применяют цианид, то таковыми соединениями могут быть $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^2$ [11, 17].

В случае использования сернистого натрия совместно с сульфатом цинка (при наличии в пульпе солей тяжелых металлов меди, железа, цинка) в слабощелочном растворе катионы меди поглощаются комплексными коллоидными вновь образованными сульфидами цинка и железа. В известковой среде поглотителями катионов меди являются также гидроксиды цинка $Zn(OH)_2$ и гидроксиды поливалентной меди. Активация галенита в присутствии вторичных минералов халькозина и ковеллина изучалась в работах [11, 19, 20]; разработан способ депрессии медных сульфидов в содовой среде с использованием цианида и цинкового купороса, образующих при стехиометрическом соотношении комплекс $(ZnCN_4)^{2-}$. При разделении минералов свинцово-медных концентратов использован режим с сульфитом натрия и железным купоросом с добавкой серной кислоты [25]. В Болгарии применили способ депрессии сульфидов меди гипосульфитом натрия и железным купоросом [26]. В этих смесях депрессирующими анионами при разделении свинцово-медных минералов являются сульфидные S^{2-} и тиосульфатные ионы $S_2O_3^{2-}$, которые в значительном количестве образуются при окислении пирита и других сульфидных минералов в известково-щелочных средах ($pH > 10$) [4, 7]. Показано, что депрессия сульфитом натрия зависит от состава и количества катионов тяжелых металлов. Если в режиме использовано сочетание сульфита с катионами железа, то подавляется в основном флотация галенита и сфалерита, а в режиме с сочетанием катионов меди — флотация всех сульфидов. Более устойчивая селективная депрессия галенита наблюдается при сочетании тиосульфата и медного купороса [2, 9].

Механизм депрессии сульфоксидными соединениями заключается в снижении степени окисления поверхности сульфидных минералов за счет: восстановления ими окислителя (кислорода, трехвалентного железа); восстановления окисленной поверхности минералов; образования на депрессируемых сульфидах (сфалерит, галенит и др.) гидрофильных соединений; восстановления части диксантогенида до ксантогенатных ионов и в конечном итоге — снижение флотируемости сульфидов [7–10].

На рис. 8 приведены данные о влиянии тиосульфата на флотируемость галенита и других сульфидных минералов, из которого видно, что при умеренных расходах тиосульфата галенит депрессируется, при этом другие сульфидные минералы сохраняют флотоактивность, особенно в кислых и нейтральных средах, что согласуется с результатами [1, 4, 9, 10, 24, 27–30]. На рис. 9 представлен один из вариантов технологической схемы разделения минералов полиметаллических упорных сульфидно-окисленных руд, разработанной по результатам исследований на мономинералах и на рудном материале проб различных месторождений с учетом технологических особенностей разновидностей минералов.

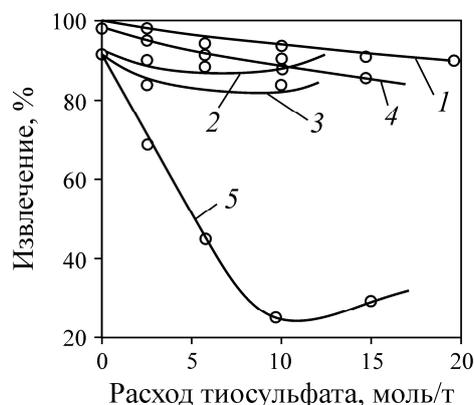


Рис. 8. Флотируемость сульфидов: халькопирита (1), халькозина (2), пирита (3), сфалерита (4), галенита (5) в присутствии сульфата меди при pH 5.8–6.0 бутиловым ксантогенатом (18 г/т) и изоамиловым спиртом (50 г/т)

регатных форм (галенит, сфалерит) в присутствии катионов меди, — главная причина высокой флотоактивности этих минералов при флотации медных минералов. Вследствие этого галенит (реже сфалерит) “размазывается” по операциям флотации и извлекается в соответствии с выходом продуктов, а переизмельченный корродированный пирит активно флотируется во всех циклах флотации, увеличивая циркуляцию промпродуктов и снижая показатели селективности.

Предложены схемы и технологический режим разделения минералов с выделением легкофлотируемых, легкодепрессуемых, а также труднофлотируемых, трудноразделяемых минеральных разновидностей в отдельные фракционные продукты в разных циклах технологической схемы в соответствии с генетическими особенностями этих минералов и созданными оптимальными условиями, основанными на сочетании депрессоров, модификаторов, pH среды, селективных собирателей с оптимальными соотношениями компонентов в разных операциях флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митрофанов С. И. Селективная флотация. — М.: Недра, 1967. — 583 с.
2. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. — М.: Горная книга, 2008. — Т. IV. — 707 с.
3. Авдохин В. М., Абрамов А. А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. — М.: Недра, 1989. — 232 с.
4. Бочаров В. А., Игнаткина В. А. Технология обогащения полезных ископаемых. — М.: Руда и Металлы, 2007. — Т. 1. — 470 с.
5. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Особенности флотации разновидностей сульфидов меди и сфалерита колчеданных руд // Горн. журн. — 2014. — № 12. — С. 75–79.
6. Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Каюмов А. А. Флотационное обогащение блеклых руд // ФТПРПИ. — 2015. — № 3. — С. 130–137.
7. Бочаров В. А., Рыскин М. Я. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов. — М.: Недра, 1993. — 305 с.
8. Глембоцкий В. А., Дмитриева Г. М. Влияние генезиса минералов на их флотационные свойства. — М.: Наука, 1965. — 108 с.
9. Голиков А. А. Взаимодействие собирателей на поверхности сульфидов // Цв. металлы. — 1990. — № 11. — С. 11–15.
10. Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Дьячков Ф. Г. Повышение контрастности флотационных свойств сульфидов цветных металлов полиметаллических руд с использованием сульфгидрильных собирателей различных структур // ФТПРПИ. — 2014. — № 6. — С. 161–170.
11. Богданов О. С., Максимов И. С., Поднек А. К. и др. Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1990. — 435 с.
12. Вершинин Е. А., Филимонов В. И. О совместном действии сернистого натрия и сульфита натрия при флотации халькопирита, сфалерита и пирита // Цв. металлургия. — 1968. — № 11. — С. 15–18.
13. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Выбор сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов цветных металлов из упорных руд // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2015. — № 1. — С. 3–10.
14. Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Дьячков Ф. Г. Исследование собирательных свойств диизобутилового дитиофосфата при флотации сульфидных минералов из колчеданных руд // ФТПРПИ. — 2013. — № 5. — С. 138–146.
15. Нестерова Л. И., Федорова М. Н. Факторы вещественного состава руд Учалинского месторождения, определяющих технологические свойства // Труды института “Уралмеханообр”. — Свердловск, 1958. — Вып. 3. — С. 45–49.

16. **Бочаров В. А., Игнаткина В. А.** К вопросу изучения влияния генетических особенностей разновидностей пирита и его структурных ассоциаций на контрастные и технологические свойства // Цв. металлы. — 2014. — № 8. — С. 20–27.
17. **Кабачник М. И.** Химия фосфорорганических соединений. Т. 1. — М.: Наука, 2008. — 459 с.
18. **Lui G., Zhong H., and Dai T.** Investigation of the selective of ethoxycarbametes during the flotation of copper sulfides mineral and metallurgical proc., 2008, Vol. 25, No 1. — P. 19–24.
19. **Бочаров В. А., Игнаткина В. А.** О роли железа и его содержание в процессах обогащения сульфидных руд цветных и благородных металлов // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2007. — № 5. — С. 4–12.
20. **Конев В. А.** Флотация сульфидов. — М.: Недра, 1985. — 285 с.
21. **Еропкин Ю. И.** Обогащение орудененных песчаников. — СПб: Наука, 1999. — 160 с.
22. **Козлова И. П.** Особенности технологии обогащения полиметаллических руд на Рубцовской обогатительной фабрике // Материалы конф. “Создание высокотехнологических производств на предприятии “ГМК”. — Екатеринбург, 2013. — С. 35–37.
23. **Каковский И. А., Комков В. Д.** Исследование флотационных свойств дитиофосфатов // Изв. вузов. Горн. журн. — 1970. — № 11. — С. 181–186.
24. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А.** Схемы флотации сульфидов цветных металлов на основе использования сочетания селективных собирателей // Горн. журн. — 2010. — № 2. — С. 58–64.
25. **Бакинов К. Г.** Методы разделения свинцово-медных концентратов // Обогащение руд. — 1962. — № 5. — С. 16–22.
26. **Гросман Л. И., Хаджиев П. Г.** Депрессия сульфидных минералов продуктами взаимодействия $ZnSO_4$ и Na_2CO_3 // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1966. — № 3. — С. 25–32.
27. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Милович Ф. О. и др.** Новые подходы к изучению механизма действия сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов // Сб. материалов Конгресса обогатителей стран СНГ. — М.: МИСиС, 2015. — Т. II. — С. 475–482.
28. **Филимонов В. И., Вершинин Е. А., Бочаров В. А.** О влиянии сульфита натрия при бесцианидной флотации сульфидных минералов в реакциях окисления // Цв. металлы. — 1968. — № 7. — С. 15–17.
29. **Brion D.** Photoelectron spectroscopic study of the surface degradation of pyrite (FeS_2), chalcopyrite ($CuFeS_2$), sphalerite (ZnS) and galena (PbS) in air and water. Applied surface science, 1980, Vol. 5. — p. 133.
30. **Абрамов А. А.** Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. — Т. III, кн. 1; — Т. III, кн. 2. — М.: Изд. МГГУ, 2005. — 575 с.; 2006. — 472 с.

Поступила в редакцию 15/02 2016