

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ И РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА КОЛЛЕКТИВНОГО ЦИКЛА ФЛОТАЦИИ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ

АЛГЕБРАИСТОВА Н.К., ПРОКОПЬЕВ И.В., МАРКОВА А.С., КОЛОТУШКИН Д.М.

Аннотация

Показана перспективность применения приёма снятия свинцовой головки в безреагентном режиме флотации свинцово-цинковой руды: возможно извлечь более 40% металла в продукт с содержанием свинца ~34,5%. Для камерного продукта «галенитовой головки» предложена технологическая схема и реагентный режим коллективного цикла флотации

Схема обеспечивает низкие потери свинца и цинка с хвостами коллективного цикла (6,25 и 9,12% соответственно) и благоприятные условия для селекции коллективного концентрата.

Ключевые слова

Флотационный метод обогащения, свинцово-цинковая руда, прямая селективная схема, коллективно-селективная схема, свинцовая головка, реагенты-собиратели, технологические показатели обогащения.

Реферат

Объект исследования - свинцово-цинковая сульфидная руда с преобладающим содержанием свинца. В настоящее время фабрика, перерабатывающая исследуемую руду, работает по прямой селективной схеме, с использованием цинката натрия для депрессии сфалерита и, как следствие, недостаточно высоким извлечением металлов в одноимённые концентраты: свинца ~83-84%, цинка ~55-60%.

Цель исследований – разработка эффективной схемы и реагентного режима флотации, обеспечивающая минимальные потери металлов с хвостами.

Для изучения флотационных свойств руды была реализована схема, когда режим флотации первых минут был без собирателя, последующие операции предусматривали дробную подачу бутилового ксантогената и пенообразователя Т-92.

Результаты исследований показали перспективность применения приёма снятия свинцовой головки в безреагентном режиме. При отсутствии реагента-собирателя в первые 6 минут флотации за счёт природной гидрофобности галенита, возможно извлечь более 40% металла в продукт с содержанием свинца ~34,5%. После снятия «галенитовой головки» в камерном продукте остаётся ~93% цинка. Отношение содержаний свинца и цинка в этом продукте 1:1, что благоприятно для использования коллективно-селективной схемы.

С целью снижения расхода реагентов и интенсификации процесса флотации исследованы реагенты фирмы Cytec Industries: Aero 400, Aero 5745 и Aero 8045, индивидуально и в сочетании с ксантогенатом. Выявлены оптимальные соотношения реагентов-собирателей, отмечен синергетический эффект сочетания реагентов.

Выявлена зависимость потерь металлов с хвостами от расхода аполярного собирателя (машинного масла).

Определено, что сочетание Aero 5745-ксантогенат бутиловый при соотношении расходов 1:1 обеспечивает заметный рост технологических показателей обогащения.

Показано, что добавка машинного масла в процесс флотации позволяет снизить потери металлов с хвостами на 1,5-2 %.

Предложена технологическая схема и реагентный режим коллективного цикла флотации. Схема обеспечивает благоприятные условия для селекции коллективного концентрата и низкие потери свинца и цинка с хвостами коллективного цикла (6,25 и 9,12% соответственно).

Статья

Введение

Выбор технологической схемы обогащения свинцово-цинковых руд определяется вкрапленностью ценных минералов, наличием активированных разновидностей сфалерита и пирита. Крупновкрапленные свинцовые сульфидные руды обогащают по схемам, включающим измельчение с межстадиальной флотацией галенита и последующую прямую селективную флотацию свинца и цинка. Недостатком прямых селективных схем является большой фронт флотационных машин и измельчительного оборудования, высокий расход реагентов [1-3].

Объект исследования – свинцово-цинковая руда Горевского месторождения.

Цель наших исследований – разработка новой эффективной схемы и реагентного режима флотации.

В настоящее время фабрика работает по прямой селективной схеме, с использованием цинката натрия для депрессии сфалерита и, как следствие, недостаточно высоким извлечением металлов в одноимённые концентраты: свинца ~83-84%, цинка ~55-60%.

Минералогия руды Горевского месторождения сравнительно проста. На месторождении наиболее важной в промышленном отношении является галенит-пирротин-сфалеритовая ассоциация. Главные рудные минералы здесь – сфалерит, галенит и пирротин. Кроме того, отмечаются халькопирит, теннантит, буланжерит, джемсонит, бурнонит, арсенопирит, марказит. Вмещающей средой для галенит-пирротин-сфалеритовой ассоциации являются, главным образом, окварцованные сидеритовые и кварц-карбонатные породы.

Минералогический анализ исследуемой пробы показал*, что материал пробы, в основном, представлен обломками серого цвета размером 5-15 см без видимой сульфидной рудной минерализации. Из сульфидов отмечается пирит, пирротин, галенит и сфалерит. Размеры индивидуальных выделений сульфидов не превышают 1 мм, протяжённость прожилков достигает нескольких см. Галенит является главным рудным минералом пробы. В рудных образцах он образует пятна, линзочки, полоски, прожилки и неравномерную вкрапленность с размерами до 1–2 мм. Галенит проявляется в самостоятельных выделениях, но чаще в сростках со сфалеритом и пирротином.

*Анализ выполнял Самородский П.Н.

Химический состав руды представлен в таблице 1. Как видно, основными петрогенными компонентами в руде являются SiO_2 и FeO , содержание которых в руде 38,62 и 20,73% соответственно.

Таблица 1 - Химический состав руды

Массовые доли в процентах			
Компонент	Массовая доля	Компонент	Массовая доля
Pb	4,5	Fe	2,09
Zn	2,2	CaO	1,40
S	4,27	MgO	0,99
SiO_2	38,62	MnO	1,55
TiO_2	0,12	P_2O_5	0,11
Al_2O_3	2,08	K_2O	0,43
FeO	20,73	Na_2O	0,17
Fe_2O_3	1,70	CO_2	13,30

Учитывая неблагоприятное соотношение содержаний свинца и цинка в руде (содержание свинца в несколько раз выше), а также природную флотоактивность галенита, возникла идея извлечь в голове технологической схемы галенитовую «головку» в режиме без гидрофобизатора, затем реализовать коллективный цикл флотации с использованием новых сочетаний реагентов-собираелей.

Методы исследования. Экспериментальная часть

Исследования¹ проводили на механических флотационных машинах, тонина помола соответствовала содержанию кл. -0,074 мм – 85%, используемые реагенты имели марку «ХЧ».

Для изучения флотационных свойств руды была реализована схема, когда режим флотации первых минут был без собирателя, последующие операции предусматривали дробную подачу бутилового ксантогената и Т-92. Схема и полученные технологические показатели представлены на рисунке 1.

Результаты исследований показывают, что при отсутствии реагента-собираеля в первые 6 минут флотации за счёт природной гидрофобности галенита возможно извлечь более 40% металла в продукт с содержанием свинца ~34,5%. Содержание цинка в данном продукте находится на уровне содержания его в исходной руде, а извлечение - пропорционально выходу.

Преобладание флотационной активности свинцовых минералов над цинковыми заметно и после подачи в камеру первых 15 г/т бутилового ксантогената. Последующее увеличение расхода ксантогената приводит к росту извлечения цинка в пенный продукт.

¹ Технологические исследования проводились при участии Тумакова В.М.

Следует отметить, что активатор сфалерита (медный купорос) подавался только в последний приём флотации, прирост извлечения цинка составил ~30,5%. Основное количество цинка перешло в пенный продукт флотации без активации сфалерита. Потери с хвостами флотации – свинца ~6%, цинка ~4%.

Анализ распределения потерь металлов с хвостами показал, что по классам крупности +50 мкм и -50 мкм потери пропорциональны выходам. Фазовый анализ хвостов (см. таблицу 2) свидетельствует, что ~ 27% от общих потерь свинца приходится на плюмбоярозит, ~ 56,7% на галенит и ~ 16,2% теряется в форме англезита и церуссита.

Таблица 2 – Фазовый состав руды и хвостов флотации

Минерал	Распределение, %	
	руда	хвосты
Галенит	85,1	56,8
Англезит	2,9	8,1
Церуссит	4,6	8,1
Плюмбоярозит	7,4	27,0
Всего	100,0	100,0

В пробе отмечено наличие двух генераций сфалерита: раннего (железистого) и позднего (маложелезистого). Характерны выделения сфалерита труднофлотируемого, с максимальной зафиксированной железистостью (марматит).

После снятия «галенитовой головки» в камерном продукте остаётся ~ 59% свинца и ~93% цинка. Отношение содержаний свинца и цинка в этом продукте 1:1, что благоприятно для использования коллективно-селективной схемы.

Коллективно-селективные схемы флотации более экономичны (меньше расход электроэнергии, реагентов), но в технологическом плане имеют недостаток: перед циклом селекции необходимо десорбировать с поверхности сульфидов реагенты, дозированные в коллективном цикле.

Процесс десорбции проходит тем эффективнее, чем меньше расход реагентов был в коллективном цикле и чем меньше прочность их закрепления на поверхности минералов.

С целью снижения расхода реагентов и интенсификации процесса флотации используют сочетания реагентов.

Интенсифицировать флотацию сульфидов возможно с применением гетероорганических соединений нефти в качестве дополнительного собирателя [4], ксантогенатов, дитиофосфатов и тионокарбаматов [5-12], бутилового ксантогената и тиациланилида [13].

Синергетический эффект сочетания собирателей широко используется в практике обогащения полиметаллических руд, что снижает общее потребление реагентов [14-16].

При исследовании мы испытывали реагенты фирмы Cytec Industries: Aero 400, Aero 5745 и Aero 8045, а также, в качестве добавки к собирателям, - аполярный собиратель.

Реагент Aero 400 – это меркаптобензтиазол натрия. В состав Aero 5745 входит модифицированный тиокарбамат 40-70%, изобутанол 3-7%, 2-этилгексанол 30-50%. Aero 8045 – смесь, которая включает натриевую соль меркаптобензотиазола 10-20%, ди(втор-бутил)дитиофосфат натрия 1-5%, диизобутилдитиофосфат натрия 5-10%, диизобутилмоностиофосфат натрия 10-30%.

С каждым исследуемым реагентом были реализованы серии опытов для определения влияния соотношений Aero:ксантогенат бутиловый на извлечение металлов в коллективный концентрат. Схема опытов включала одну основную операцию со временем флотации три минуты. Тонина помола соответствовала 85% класса -0,074 мм. В измельчение дозировали соду, как регулятор среды (1000 г/т), медный купорос - для активации сфалерита (100 г/т), сернистый натрий – как сульфидизатор сульфидов, поверхность которых окислилась в процессе хранения и измельчения руды (100 г/т). Общий расход собирателей составлял 100 г/т, долю новых изучаемых реагентов изменяли от 0 до 1 с шагом 0,25. Учитывая зависимость извлечения металлов от выхода пенного продукта и то, что дитиофосфаты обладают пенообразующими свойствами, при оценке результатов исследований за функцию отклика приняли критерий оптимизации (E). Численное значение этого показателя определяли как:

$$E = \varepsilon_{Pb} + \varepsilon_{Zn} - \gamma_{пп} \quad (1)$$

где ε_{Pb} и ε_{Zn} – извлечение свинца и цинка в пенный продукт соответственно, %;

$\gamma_{пп}$ – выход пенного продукта, %.

Результаты исследования и их обсуждение

Как видно из рисунка 2, в заданном диапазоне расходов при увеличении доли реагентов Aero 400 и Aero 8045 в сочетании происходит снижение извлечений металлов, т.е. данные реагенты не следует рассматривать как перспективные для использования в коллективном цикле флотации.

Сочетание Aero 5745-ксантогенат бутиловый при соотношении расходов 1:1 обеспечивает заметный рост технологических показателей обогащения, наблюдается синергетический эффект взаимодействия: общий расход реагентов одинаков, но при соотношении расходов 1:1 прирост значения критерия оптимизации составляет 6% в сравнении с режимом, когда дозируется один ксантогенат.

Отсутствие отечественного производства Aero 5745 и высокая цена реагента ставят под сомнение быстрое внедрение в промышленность предлагаемого реагентного режима.

Альтернативой Aero 5745 могут быть аполярные реагенты - углеводородные продукты разгонки нефти.

Нами были выполнены исследования по изучению влияния добавок к бутиловому ксантогенату машинного масла. Масло дозировали в мельницу, расход его варьировали от 0 до 162,5 г/т, флотацию проводили в одну основную операцию с реагентным режимом предыдущей серии опытов. Влияние расхода машинного масла на технологические показатели флотации показаны на рисунке 3.

Как следует из результатов, добавка в процесс ~100-130 г/т машинного масла обеспечивает снижение потерь металлов с хвостами на 1,5-2% (прирост значения критерия оптимизации на 5-6%), т.е., показатели сопоставимы с результатами, которые получены при использовании сочетания Aero-ксантогенат.

На основании выполненных исследований предложена технологическая схема (рисунок 4) и реагентный режим коллективного цикла флотации. Полученные технологические показатели сведены в таблицу 3.

Таблица 3 - Технологические показатели обогащения

Технологические показатели в процентах

Продукты	Выход	Содержание		Извлечение	
		свинец	цинк	свинец	цинк
Pb-головка	5,38	34,5	3,1	40,61	7,38
Коллективный концентрат	26,03	9,33	7,25	53,14	83,50
Хвосты	68,59	0,41	0,3	6,25	9,12
Исходная руда	100,0	4,57	2,26	100,0	100,0

Схема обеспечивает низкие потери свинца и цинка с хвостами коллективного цикла (6,25 и 9,12% соответственно) и благоприятные условия для селекции коллективного концентрата.

Выводы:

- показана возможность перевода в пенный продукт более 40% свинца в режиме флотации без собирателя, используя природную гидрофобность галенита;
- определено оптимальное сочетание ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей для коллективного цикла. Установлено оптимальное соотношение собирателей, при котором достигнуто высокое извлечение свинца и цинка в коллективный концентрат;
- добавка аполярного собирателя (машинного масла) к гетерополярному собирателю (бутиловому ксантогенату) обеспечивает снижение потерь металлов с хвостами на 1,5-2%;
- предложена технологическая схема и реагентный режим коллективного цикла флотации. Схема обеспечивает низкие потери свинца и цинка с хвостами

коллективного цикла (6,25 и 9,12% соответственно) и благоприятные условия для селекции коллективного концентрата

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения: учебник для вузов / А. А. Абрамов. – Москва : Изд-во Московского государственного горного университета, изд-во «Горная книга», «Мир горной книги», 2008. – 710 с.
2. Тихонов О. Н. Теория и практика комплексной переработки полезных ископаемых в странах Азии, Африки и Латинской Америки : учебное пособие для вузов / О. Н. Тихонов, Ю. П. Назаров. – Москва : Недра, 1989. – 300 с.
3. Прокопьев, И.В. Подготовка коллективных концентратов предприятий цветной металлургии к циклу селекции / И. В. Прокопьев, Н. К. Алгебраистова, А. С. Маркова, А. В. Развязная // Сборник докладов VII Международного Конгресса Цветные металлы Сибири 2015. С. 136-138
4. Кузина, З. П. Интенсификация флотации свинцово-цинковых руд с применением гетероорганических соединений нефти в качестве дополнительного собирателя : диссертация кандидата технических наук : 05.15.08 / Кузина Зоя Павловна. – Красноярск, 1999 – 152 с.
5. Игнаткина, В. А. К поиску режимов селективной флотации сульфидных руд на основе сочетания собирателей различных классов соединений / В. А. Игнаткина, В. А. Бочаров, Б. Т. Тубденова (Пуцундукова) // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010, №1. – С. 97-104.
6. Пат. 2425720 Российская Федерация. Способ селективного выделения медных минералов в концентраты при обогащении медно-цинковых пиритсодержащих руд / А. М. Кокорин, Н. В. Лучков, А. О. Смирнов. заявл. 21.12.2009 ; опубл. 10.08.2011.
7. Игнаткина, В. А. Исследования селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматом / В. А. Игнаткина, В. А. Бочаров, Б. Т. Тубденова (Пуцундукова), Д. А. Алексейчук // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010, №3. – С. 105-115.
8. Ignatkina, V. A. Combinations of different-class collectors in selective sulphide-ore flotation / V. A. Ignatkina, V. A. Bocharov, B. T. Tubdenova (Puntsukova) // Journal of Mining Science, Springer New York. – 2010. – vol. 46. No. 1. – pp. 82-88.
9. Ignatkina, V. A. Analysis of selectivity of thionocarbamate combinations with butyl xanthate and dithiophosphate / V. A. Ignatkina, V. A. Bocharov, B. T. Tubdenova (Puntsukova), D. A. Alekseychuk // Journal of Mining Science, Springer New York – 2010. – vol. 46. No. 3. – pp. 324-332.
10. Панькин, А.В. Применение комбинированных схем флотационного обогащения свинцово-цинковых руд с флотоактивным пиритом / А.В. Панькин, Б.Б. Смайлов, А.Б. Смайлова, Д.В. Шехиров // IX Конгресс обогатителей стран СНГ : Сборник материалов. Том II / МИСиС - Москва, 2013. С. 57 – 58.
11. Jianhua Chen. Computational simulation of adsorption and thermodynamic study of xanthate, dithiophosphate and dithiocarbamate on galena and pyrite surfaces / Jianhua Chen, Lihong Lan, Ye Chen // Minerals Engineering 46 - 47, 2013. P - 136–143.
12. Milena Kostović. Multi-criteria decision making for collector selection in the flotation of lead–zinc sulfide ore / Milena Kostović, Zoran Gligorić // Minerals Engineering 74, 2015. P. 142 – 149.
13. Algebraistova, N. K. Agglomeration flocculation as a gold extraction method from anthropogenic deposits / N. K. Algebraistova, A. V. Makshanin // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, Krasnoyarsk – 2011, № 3. – p. 283-295
14. Longhua Xu. Synergistic effect of mixed cationic/anionic collectors on flotation and adsorption of muscovite / Xu Longhua, Hu Yuehua, Tian Jia // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects, 2015

15. Игнаткина, В. А. Селективное повышение флотоактивности сульфидов цветных металлов с использованием сочетаний сульфгидрильных собирателей / В. А. Игнаткина, В. А. Бочаров, Ф. О. Милович, П. Г. Иванова, Л. С. Хачатрян // Обогащение руд. – 2015, №3. – С. 18-24.
16. Pedain Klaus-Ulrich. Synergistic effects of environmentally friendly collectors in the preconcentration step of a double float process on sedimentary phosphate ore / Klaus-Ulrich Pedain, Jacques Bezuidenhout, Gunter Lipowsky // Procedia Engineering, - 2014.
– vol. 83. – pp. 139 – 147.

Подрисуночные подписи

Рис. 1. Качественно – количественная схема флотации при дробной подаче реагентов

Рис. 2. Зависимость критерия оптимизации от доли новых реагентов в сочетании

Рис. 3. Влияние расхода машинного масла на технологические показатели коллективного цикла флотации

Рис. 4. Рекомендуемая принципиальная технологическая схема обогащения руды

DEVELOPMENT OF FLOW SHEET AND REACTANT TREATMENT FOR LEAD-ZINC ORE COLLECTIVE FLOTATION

ALGEBRAISTOVA N.K., PROKOPYEV I.V., MARKOVA. A. S., KOLOTUSHKIN D.M.

Abstract

The study subject is lead-zinc sulphide ore with a predominant content of lead. Concentrating mill operates direct selective scheme, using sodium zincate for depression sphalerite. As a result, low recovery of metals in concentrates of the same name: ~ 83-84% of lead, zinc ~ 55-60%.

The purpose of research - to develop an effective processing flowsheet that provides minimal loss of metal with tails.

The potential of removing of primary lead concentrate in nonchemical mode is demonstrated.

In the absence of collecting agent for the first 6 minutes of flotation due to natural hydrophobic properties of galena it is possible to recover more than 40% of the metal into the product with a lead content of ~ 34.5%. After the removal of primary galena concentrate there is ~93% of zinc in the flotation tail. Lead and zinc ratio in this product is 1:1, which is favorable for the use of bulk-differential flow sheet.

There have been studied Cytec Industries reagents: Aero 400; Aero 5745 and Aero 8045 as well as an additive to collecting agents - apolar reagent. It was determined that the combination of Aero 5745-butyl xanthate at a ratio of reagent consumption of 1:1 provides marked increase of process parameters of ore dressing; synergistic interaction effect is observed.

It was determined that the addition of engine oil in the flotation to reduce metal losses with tails by 1.5-2%.

The flowsheet and reagent regime cycle of collective flotation was proposed. The scheme provides conducive conditions for the breeding of bulk concentrate and low losses of lead and zinc with tails of collective cycle (6.25 and 9.12% respectively).

Key words: flotation method of ore dressing, lead-zinc ore, bulk-differential flowsheet, straight selective floatation, primary lead concentrate, collecting agents, process parameters of ore dressing.

Сведения об авторах:

1. Алгебраистова Наталья Константиновна – Сибирский Федеральный Университет, Институт цветных металлов и материаловедения, кафедра Обогащения полезных ископаемых, профессор, кандидат технических наук, доцент.
РФ, г. Красноярск, ул. Красноярский рабочий 95, algebraistova@mail.ru, 89135122549
2. Прокопьев Иван Владимирович – Сибирский Федеральный Университет, Институт цветных металлов и материаловедения, кафедра Обогащения полезных ископаемых, аспирант.
РФ, г. Красноярск, ул. Красноярский рабочий 95, prokopiev.iv@yandex.ru, 89832681169
3. Маркова Анна Сергеевна – Сибирский Федеральный Университет, Институт цветных металлов и материаловедения, кафедра Обогащения полезных ископаемых, аспирант.
РФ, г. Красноярск, ул. Красноярский рабочий 95, markova-anya@mail.ru, 89061919213
4. Колотушкин Денис Михайлович - Сибирский Федеральный Университет, Институт цветных металлов и материаловедения, кафедра Обогащения полезных ископаемых, аспирант.
РФ, г. Красноярск, ул. Красноярский рабочий 95, denisss911@mail.ru, 89233785740