МГГУ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА

Председатель

Л.А. ПУЧКОВ	*ректор МГГУ, чл.-корр. РАН*

Зам. председателя

Л.Х. ГИТИС	*директор Издательства МГГУ*

Члены редсовета

И.В. ДЕМЕНТЬЕВ	*академик РАЕН*
А.П. ДМИТРИЕВ	*академик РАЕН*
Б.А. КАРТОЗИЯ	*академик РАЕН*
М.В. КУРЛЕНЯ	*академик РАН*
В.И. ОСИПОВ	*академик РАН*
Э.М. СОКОЛОВ	*академик МАН ВШ*
К.Н. ТРУБЕЦКОЙ	*академик РАН*
В.В. ХРОНИН	*профессор*
В.А. ЧАНТУРИЯ	*академик РАН*
Е.И. ШЕМЯКИН	*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 объединением вузов Российской Федерации по образованию в области горного дела в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки дипломированных специалистов «Горное дело»

Москва
Издательство Московского государственного горного университета
2005

ТОМ III

УДК 622.132.345:625
ББК 33.4
А 16

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

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

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

Рецензенты:

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

Абрамов А.А.

А 16 Технология переработки и обогащения руд цветных металлов: Учебное пособие для вузов. В 2 кн. — М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. — Кн. 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 флотируемость 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, халькозином, 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 $Pb_5[Cl(PO_4)_3]$ и сложные фосфаты типа коркита и гинсдалита $PbAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$. Арсенаты свинца — миметезит $Pb_5[Cl(AsO_4)_3]$ 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 $Pb_5[Cl(VO_4)_3]$ 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, деклуазит, крокоит — труднофлотирумые, 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 раздельное 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 предопределяют основной метод их обогащения — флотацию. Процесс гравитации при обогащении таких руд, несмотря на высокую плотность окисленных свинцовых минералов (5,7—7,6 г/см^3), характеризуется крайне низким извлечением свинца. Он может применяться только в комбинированных гравитационно-флотационных схемах при крупной вкрапленности свинцовых минералов, особенно их трудноизвлекаемых разностей, 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.

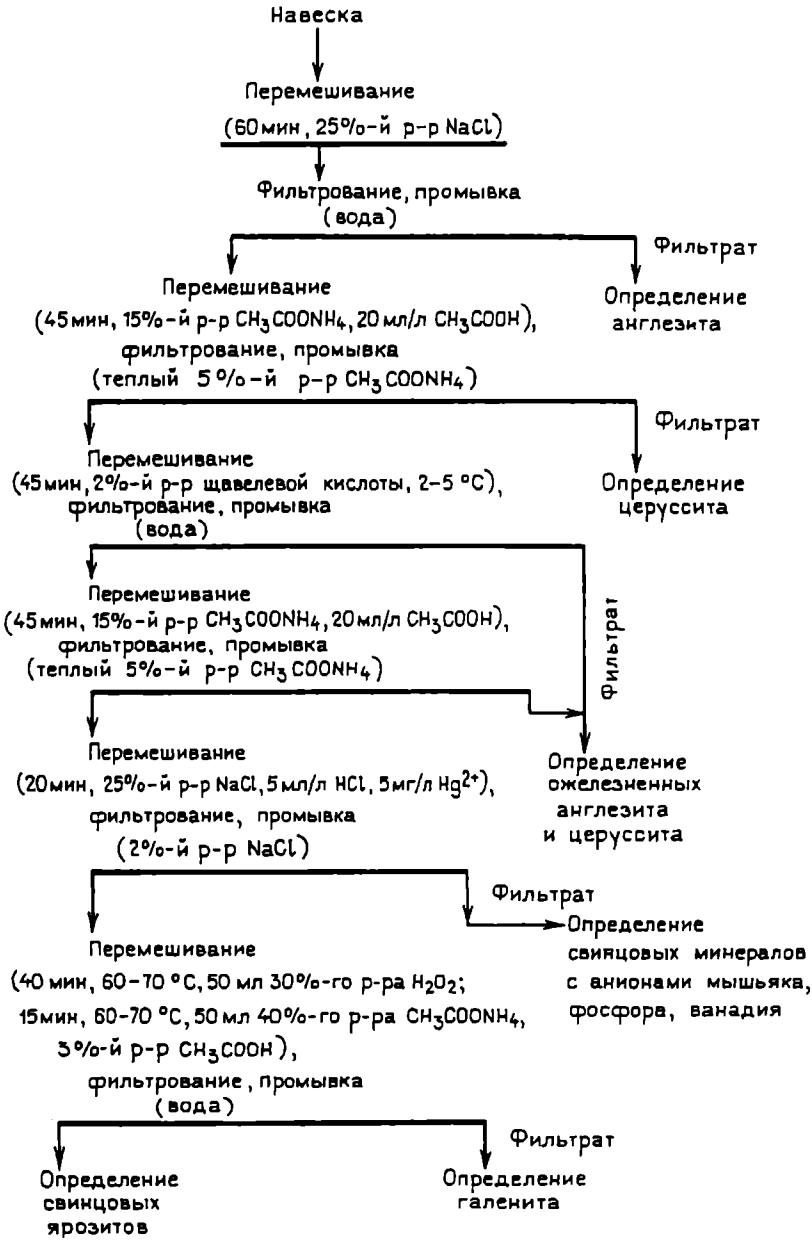


Рис. 7.1. Схема полного фазового анализа соединений свинца в окисленных и смешанных рудах и продуктах их обогащения

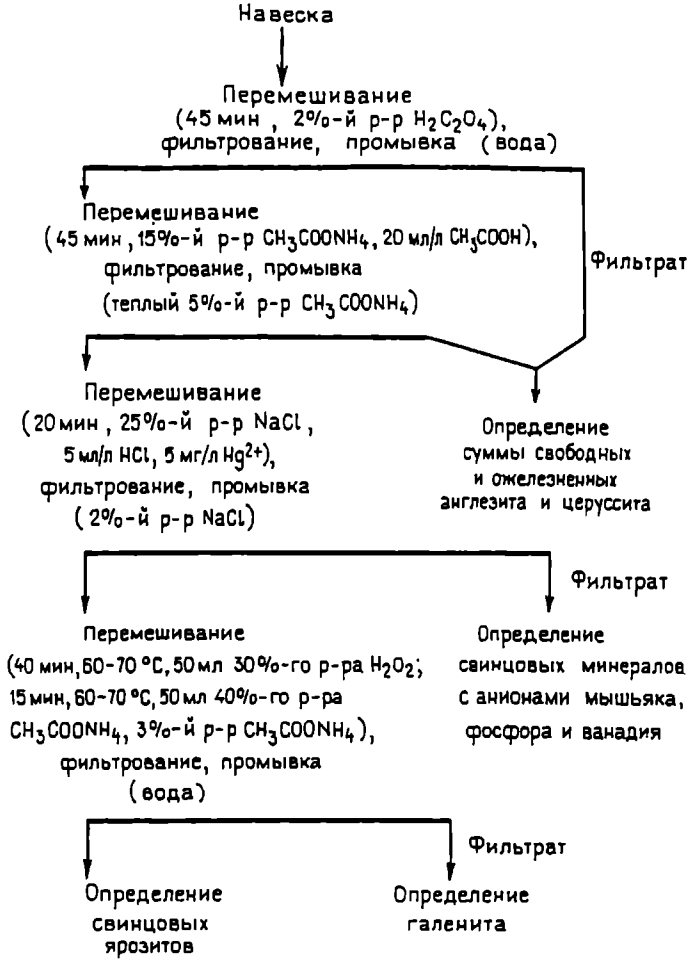


Рис. 7.2. Сокращенная схема фазового анализа соединений свинца в окисленных и смешанных рудах и продуктах их обогащения

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 $PbSO_4$ (pH более 6,74), $PbCO_3$ (pH 6,74—9,05), $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ (pH 9,06—12) и HPO_2^- (pH 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 диксантогенида — на поверхности галенита сопровождается одновременно протекающими процессами химического взаимодействия и физической сорбции (молекул диксантогенида).

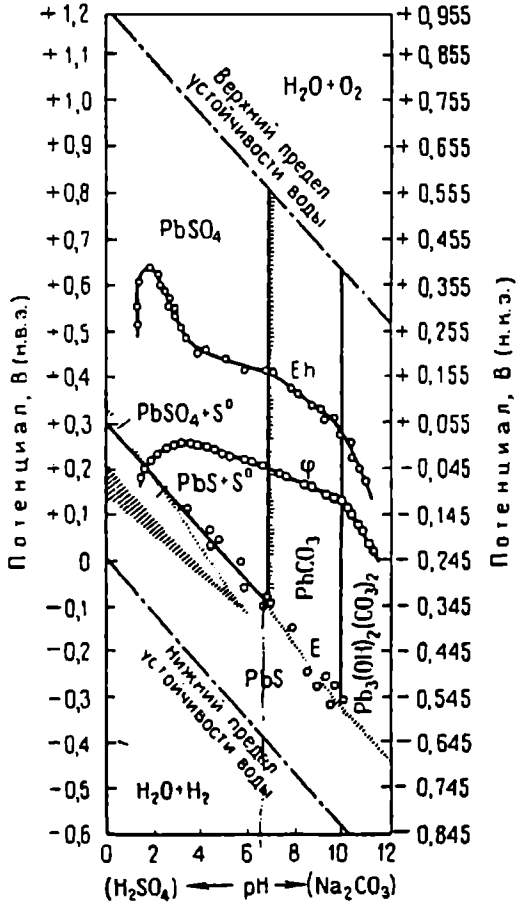


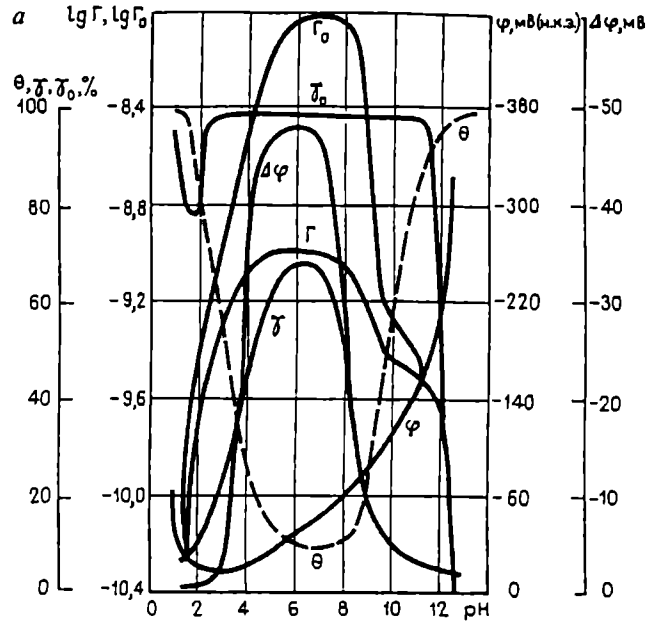
Рис. 7.3. Влияние pH и Eh-потенциала раствора на состояние поверхности галенита

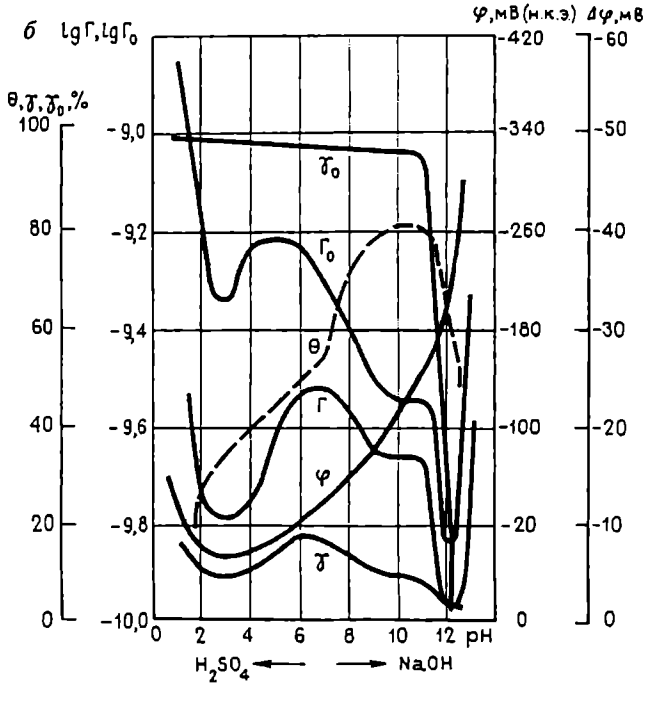
Первый монослой закрепившегося на поверхности ксантогената (с координацией между анионами металла и радикалом ксантогената 1 : 1) является хемосорбционным и представлен известным по гипотезе Д.А. Шведова (1936) сульфидоксантогенатом. Вышележащие слои адсорбированного ксантогената имеют координацию Pb : 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 pH 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 pH на электродный потенциал φ галенита в отсутствие собирателя, изменение его Δφ при постоянной исходной концентрации собирателя, а также на сорбцию $Г_0$, Г (моль/см²) бутиловых ксантогената (*а*) и диксантогенида (*б*) и флотируемость $γ_0$, 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)


а
lg Г, lg Г₀
θ, γ, γ₀, %
φ, мВ (н.к.з.)
Δφ, мВ
Г₀
γ₀
θ
Δφ
Г
γ
φ
θ
pH


б
lg Г, lg Г₀
θ, γ, γ₀, %
φ, мВ (н.к.з.)
Δφ, мВ
γ₀
Г₀
θ
Г
φ
γ
pH
H₂SO₄
NaOH

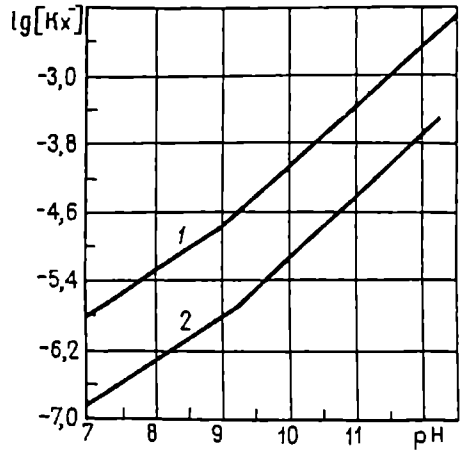


Рис. 7.5. Влияние pH на необходимую концентрацию Kx^- (моль/л) этилового (*1*) и бутилового (*2*) ксантогенатов при флотации галенитов разных месторождений

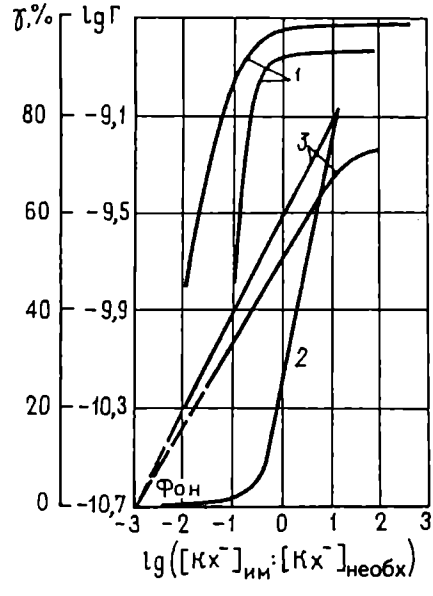


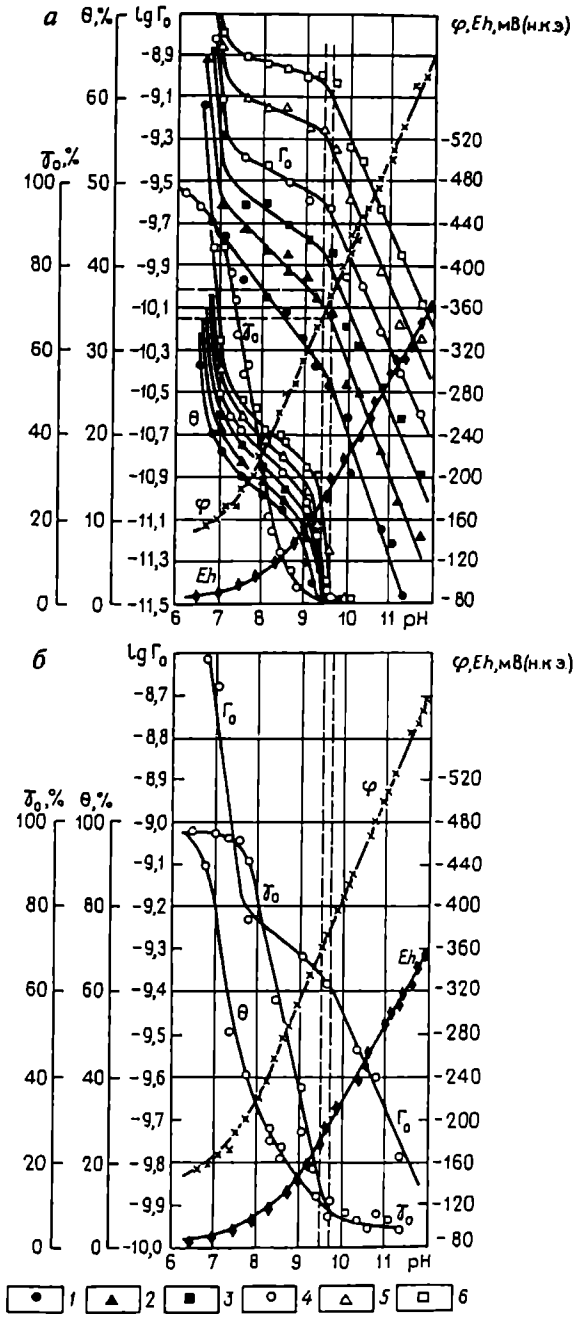
Рис. 7.6. Влияние соотношения имеющейся и необходимой концентраций ксантогената на общую плотность его сорбции Г (моль/см²) (*3*), сорбцию диксантогенида (*2*) на поверхности галенита разных месторождений и флотируемость γ минерала (*1*)

(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 b), 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 b, 1978 a), 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 диксантогенида 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 диксантогенида вызыва-


а
θ,%
lg Γ₀
φ,Eh,мВ(н.к.э)
γ₀,%
Γ₀
γ₀
θ
φ
Eh
pH
б
lg Γ₀
φ,Eh,мВ(н.к.э)
γ₀,%
θ,%
Γ₀
φ
γ₀
Eh
θ
pH
1
2
3
4
5
6

ется не только уменьшением плотности сорбции собирателя на минеральной поверхности с увеличением концентрации сульфидных ионов в растворе. Ухудшение флотируемости 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 $[Kx^-]_{необх}$ от $[S^{2-}]$:

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

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

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

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

Рис. 7.7. Влияние pH, создаваемого сернистым натрием, на электродный потенциал φ галенита, окислительно-восстановительный потенциал Eh раствора, сорбцию $Г_0$ (моль/см^2) бутилового ксантогената (*а*) и диксантогенида (*б*), долю физически сорбированного собирателя θ (% общей сорбции собирателя) и флотируемость γ_0 галенита при концентрации собирателя, мг/л:
1 — 1; *2* — 2,5; *3* — 5; *4* — 10; *5* — 25; *6* — 50

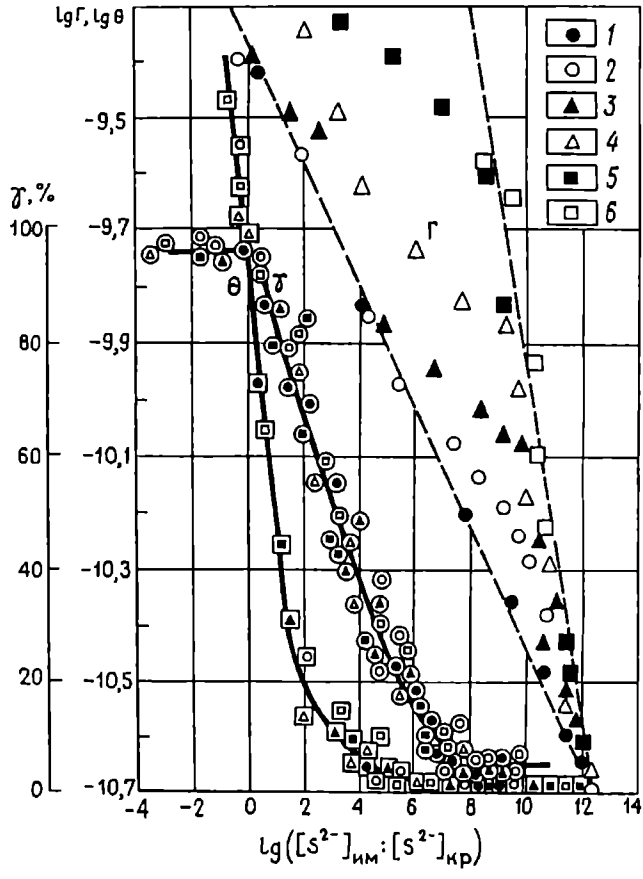


Рис. 7.8. Влияние соотношения имеющейся в растворе и критической концентраций ионов $[S^{2-}]$ на плотность сорбции «химически» закрепившегося собирателя Г (моль/см²) и физически сорбированного диксантогенида θ (моль/см²), а также на флотируемость γ галенитов месторождений «Зыряновское» и «Маджарово» 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 $[S^{2-}]_{крит}$ 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 флотируемость галенита.

Хорошая флотируемость основного окисленного минерала свинца-церуссита сульфгидрильными собирателями не обеспечивается без предварительной его сульфидизации даже при большой плотности сорбции ксантогената или диксантогенида 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 диксантогенида (Абрамов, 1969; Абрамов и др., 1969). В результате образуются смешанные покрытия собирателя, состоящие как из химически закрепившегося ксантогената, так и из физически сорбированных на нем молекул диксантогенида, 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 pH менее 9—9,5 карбонатом, а при pH 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 pH для церуссита, вульфенита, галенита и англезита, обладающих одинаковым составом соединений свинца на поверхности, также одинакова (см. рис. 7.9). Значения $[S^{2-}]$ при изменении pH от 7 до 12 уменьшаются с 10^{-23} до 10^{-17} моль/л.

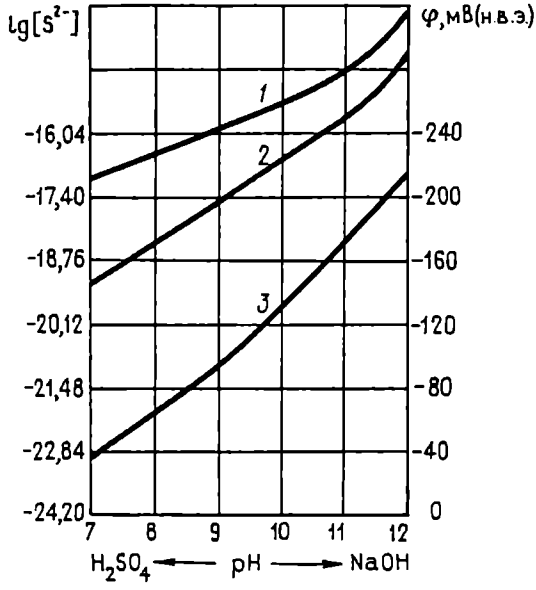


Рис. 7.9. Влияние pH на значение $[S^{2-}]$ (моль/л), обеспечивающей максимальную скорость флотации крокоита (*1*), пироморфита (*2*), первичных окисленных свинцовых минералов (церуссита, англезита, вульфенита) и галенита из окисленных и сульфидно-окисленных руд (*3*) пяти месторождений бывшего СССР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

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

где Г — 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 pH 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 pH (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).

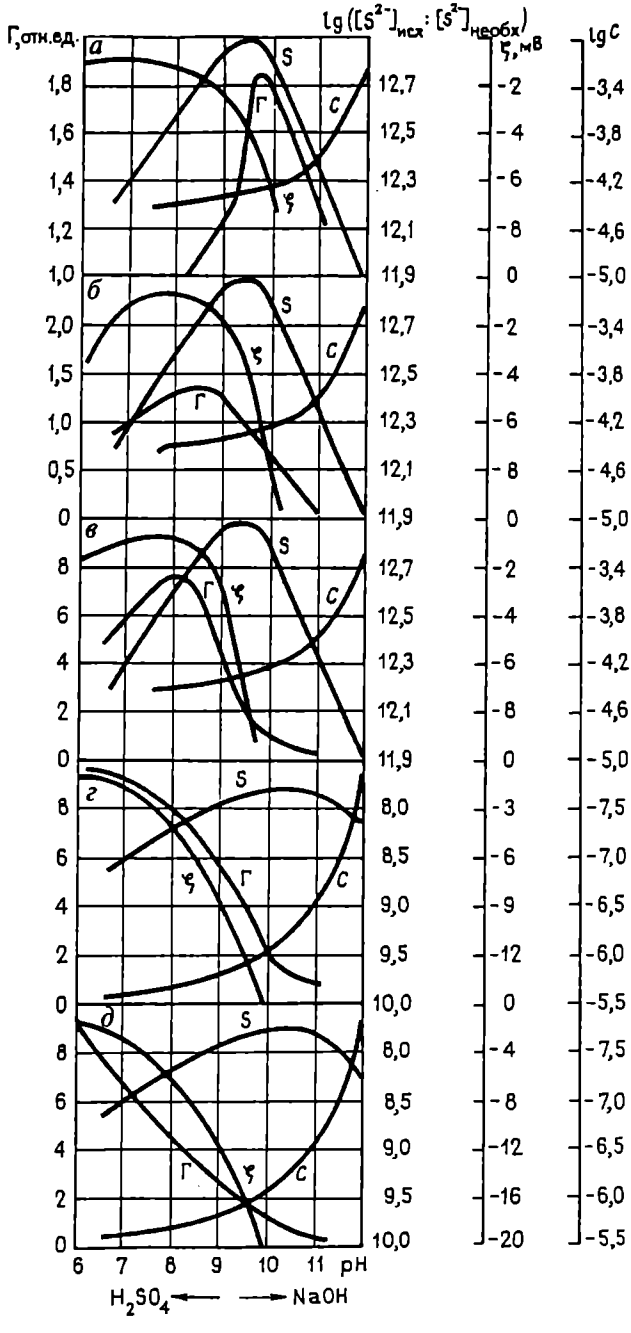
Таким же образом можно проанализировать влияние pH на плотность сорбции сульфидизатора при постоянной его концентрации в растворе (например, $8{,}35 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Для этого также найдем отношение [S] исходной концентрации сульфидных ионов (которую можно рассчитать, используя значения первой и второй констант гидролиза иона $[S^{2-}]$ и исходной концентрации сернистого натрия) к их минимально необходимой концентрации при различных значениях pH (см. рис. 7.9). Сопоставим значения [S] с экспериментальными данными по сорбции Г 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 Г. Максимальным значениям [S] при pH 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 pH 9—10 объясняется максимальной концентрацией ионов HS^- в растворе, а ее понижение при pH более 10 — образованием плюмбатов 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 pH более 10 (см. рис. 7.10, *а*), и «увод» катионов свинца с минеральной поверхности наряду с уменьшением значений S при pH 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 pH 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 pH наблюдается максимальная сорбция сульфидизатора.


Г, отн.ед.
lg([S²⁻]исх : [S²⁻]необх)
ξ, мВ
lg C
а
б
в
г
д
S
Г
C
ξ
pH
H₂SO₄ ← → NaOH

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

Уменьшение сорбции Г 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 pH раствора является основной причиной, вызывающей сдвиг максимальных значений сорбции сульфидизатора в сторону нейтральных значений pH, 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 pH, 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 $[Cl^-]$ 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 pH на плотность сорбции Г сульфидизатора, отношение S исходной и минимально необходимой концентраций сульфидных ионов, равновесную суммарную концентрацию *C* (моль/л) свинца в растворе в виде Pb^{2+}, $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$ и $HPbO_2^-$ и электрокинетический потенциал ξ поверхности окисленных свинцовых минералов:
а — церуссит; *б* — вульфенит; *в* — англезит; *г* — пироморфит; *д* — миметезит

извести — 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

$$PbCO_3 + S^{2-} + Ca^{2+} \Leftrightarrow PbS + CaCO_3, \qquad (7.4)$$

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 pH 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 pH 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 pH 8, а для остальных окисленных свинцовых минералов она возрастает с понижением pH 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 флотируемости 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 флотируемости — 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 сульфгидрильные собиратели 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 pH (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 флотируемость 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 полуколлоидного характера.

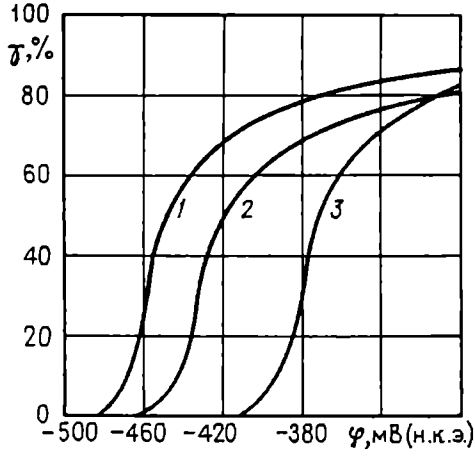


Рис. 7.11. Флотируемость свинцовых минералов при различных значениях потенциала φ сульфид-серебряного электрода (по отношению к насыщенному каломельному электроду) ($[Kx^-]$ = 20; 40; 80 мг/л):
1 — пироморфит, pH 10,2—9,8; *2* — галенит, pH 11,7—11,6; *3* — церуссит, pH 10,4—10,1

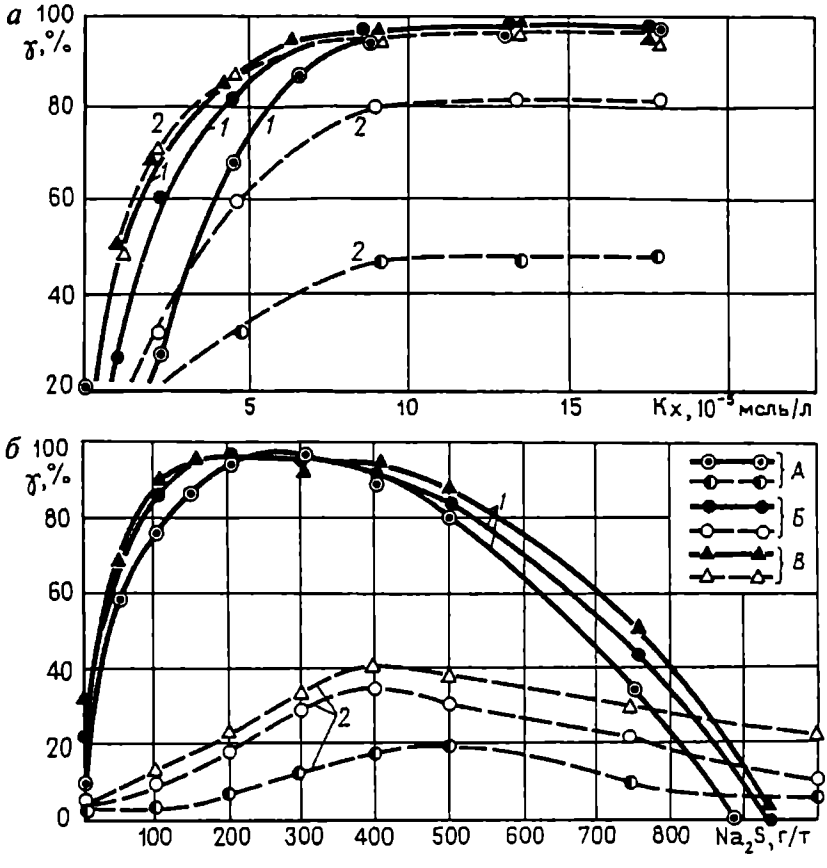


Рис. 7.12. Влияние расхода ксантогенатов (*а*) на флотируемость γ сульфидизированных церуссита (300 г/т Na_2S, 60 г/т МИБК) и малахита (500 г/т Na_2S, 200 г/т терпинеола) и расхода сернистого натрия (*б*) на флотируемость γ тех же минералов ($8{,}92 \cdot 10^{-5}$ моль/л ксантогената, 60 г/т МИБК): *А* — 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 ксантогенатов (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 флотируемость 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 флотируемость могут быть значительно повышены при любой длине аполярного радикала собирателя с помощью углеводородов 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 флотируемость малахита и их сорбция на его поверхности возрастают с увеличением длины аполярной цепи собирателя. Важной стороной положительного влияния углеводородов на флотируемость малахита при этом является также повышение

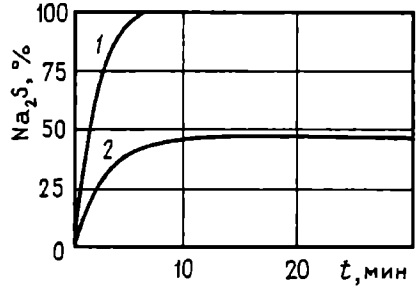


Рис. 7.13. Влияние времени *t* перемешивания на поглощение Na_2S малахитом (*1*) и церусситом (*2*) крупностью –0,074 + 0,05 мм при Т : Ж = 1 : 50 и исходной концентрации Na_2S 300 мг/л [по данным Г.А. Осолодкова (1956)]

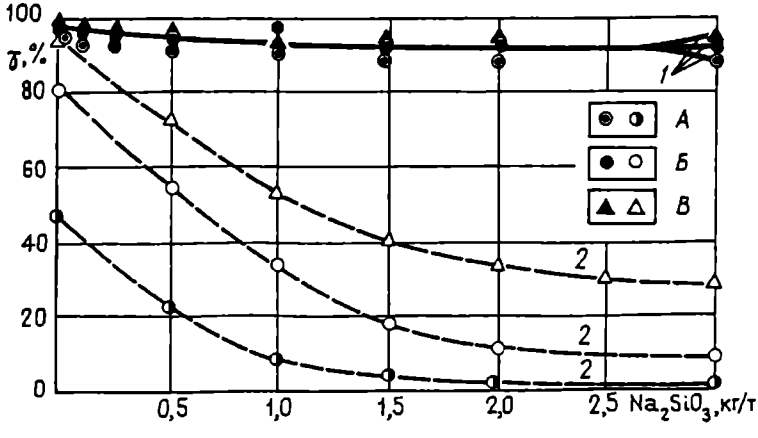


Рис. 7.14. Влияние расхода жидкого стекла на флотируемость γ минералов этиловым (*А*), бутиловым (*Б*) и изоамиловым (*В*) ксантогенатами ($8{,}92 \cdot 10^{-5}$ моль/л):
1 — церуссит (60 г/т МИБК, 300 г/т Na_2S); *2* — малахит (200 г/т терпинеола, 500 г/т Na_2S)

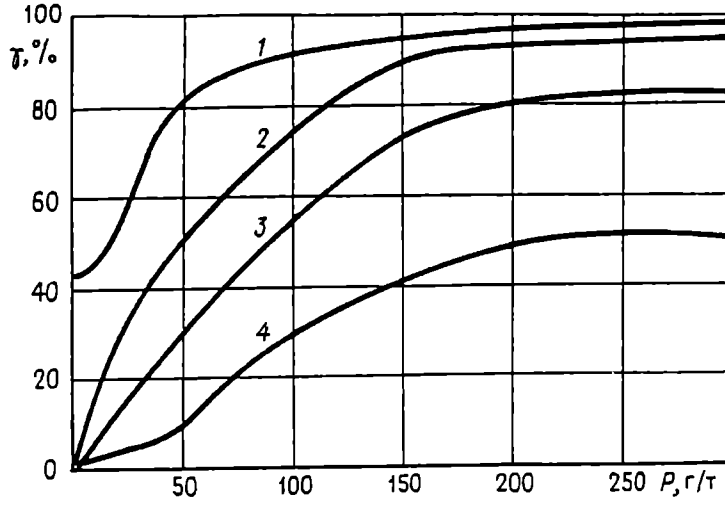


Рис. 7.15. Влияние расхода вспенивателей на флотируемость γ малахита изоамиловым (*1*, *2*), бутиловым (*3*), этиловым (*4*) ксантогенатами (8,92 × × 10^{-5} моль/л) при расходе Na_2S 500 г/т:
1 — МИБК (60 г/т) и углеводороды; *2—4* — терпинеол

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 pH 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 $Г_0$ на галените наблюдается (Абрамов, 1968 b) при pH 7,5—9,5 и при исходной концентрации олеата натрия в растворе 5 мг/л достигает плотности в 2,8 условного монослоя. Полная флотируемость гале-

нита обеспечивается уже при плотности общей сорбции олеата 0,35—0,4 условного монослоя (рис. 7.16, кривые $Г_0$ и γ_0 при pH 5,5 и 11,6).

Химическая сорбция собирателя Г вызывает сдвиг электродного потенциала галенита φ в отрицательную сторону и всегда сопровождается физической сорбцией молекул олеиновой кислоты. Доля сорбции Г олеата в виде химически закрепившегося даже в наиболее благоприятных условиях при pH 8—9 не превышает 45—47 % общей сорбции олеата $Г_0$ и резко падает за указанными пределами pH (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

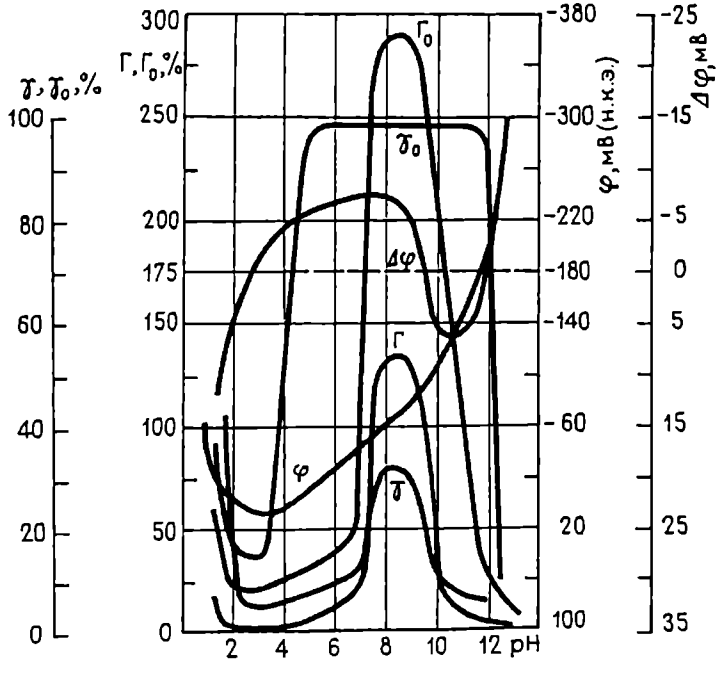


Рис. 7.16. Влияние pH на электродный потенциал галенита φ в отсутствие собирателя, изменение его Δφ при постоянной исходной концентрации олеата натрия, сорбцию $Г_0$, Г (% условного монослоя) олеата и флотируемость γ_0, γ галенита до и после удаления с его поверхности физически сорбированного собирателя (исходная концентрация олеата натрия 5 мг/л)

весьма плохую гидрофобизующую способность. Даже при плотности сорбции его, равной 1,35 условного монослоя (pH 8,5), флотируемость галенита составляет всего 32 %. Той же флотируемости 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 pH 3,7 и 12,2).

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

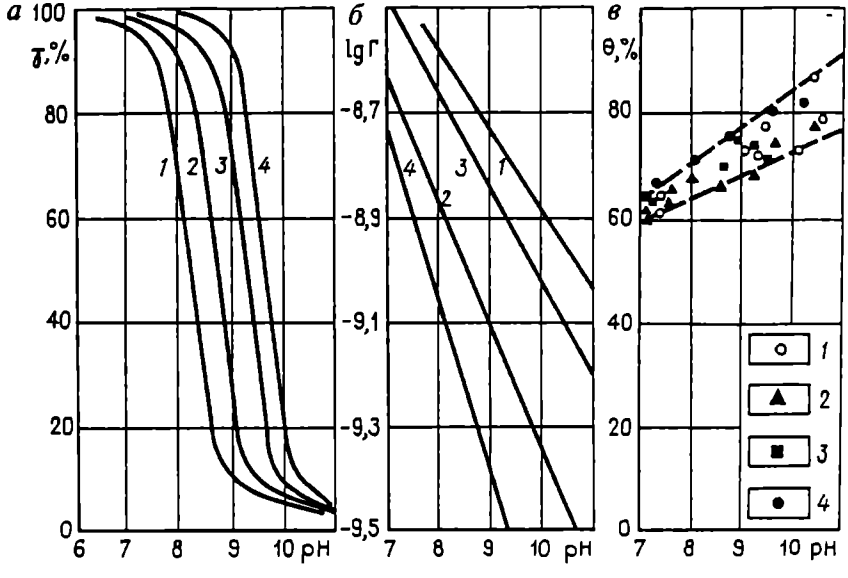


Рис. 7.17. Влияние pH, создаваемого Na_2S, на флотируемость γ галенита (*а*), общую плотность сорбции Г (моль/см²) олеата (*б*) на его поверхности и долю θ (% общей сорбции) молекул олеиновой кислоты в сорбционном слое (*в*) при различных концентрациях олеата натрия, мг/л:
1 — 5; *2* — 10; *3* — 20;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

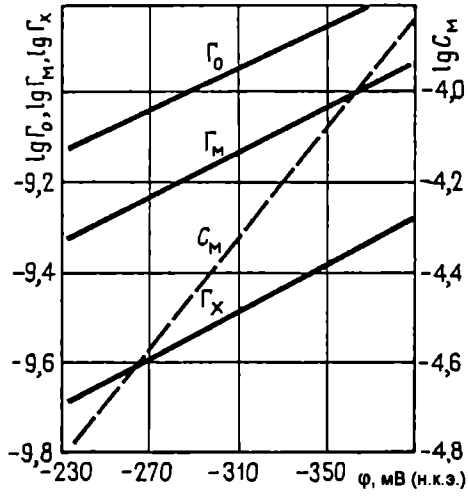


Рис. 7.18. Влияние электродного потенциала φ галенита и исходной концентрации $C_м$ (моль/л) молекул олеиновой кислоты в растворе на общую сорбцию (моль/см²) олеата $Г_0$ и сорбцию (моль/см²) в виде молекул олеиновой кислоты $Г_м$ и олеата свинца $Г_х$ при полудепрессии галенита (γ = = 50 %) в среде Na_2S

натрия в растворах, что и при флотации, свидетельствуют о логарифмической зависимости всех видов сорбции олеата от pH. Во всех случаях сорбированный олеат на 60—90 % представлен физически сорбированными молекулами олеиновой кислоты (рис. 7.17, *в*). Поддержание одной и той же флотируемости 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, обусловливают 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 ожелезненного церуссита (Абрамов, 1986).

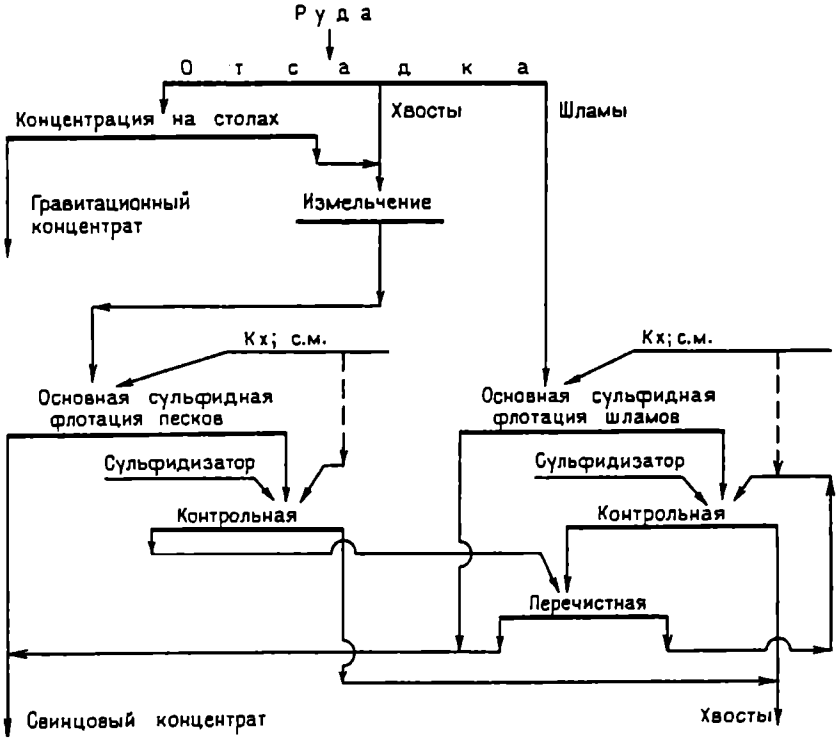


Рис. 7.19. Комбинированная гравитационно-флотационная схема обогащения

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

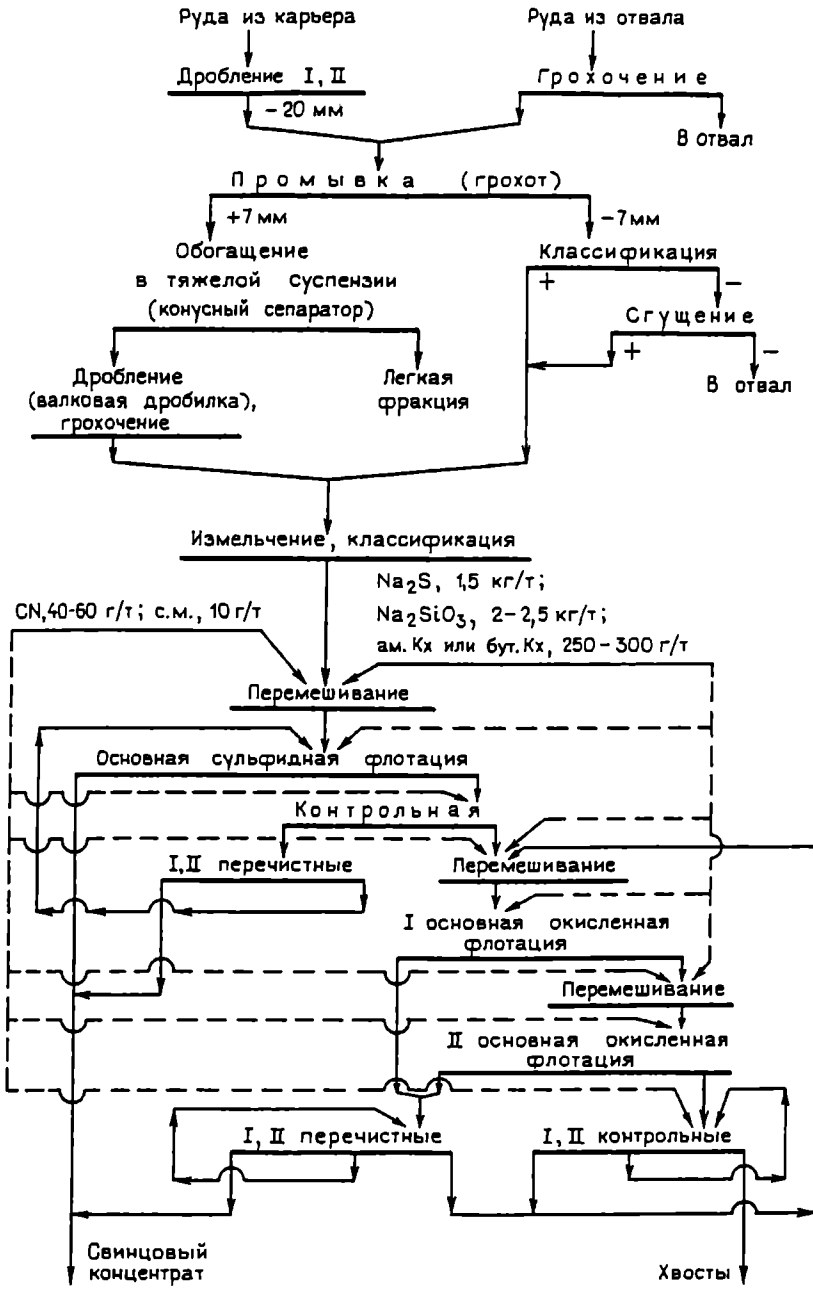


Рис. 7.20. Технологическая схема обогащения на фабрике «Меслула». Здесь и далее: CN — цианид, ам. Кх — амиловый ксантогенат

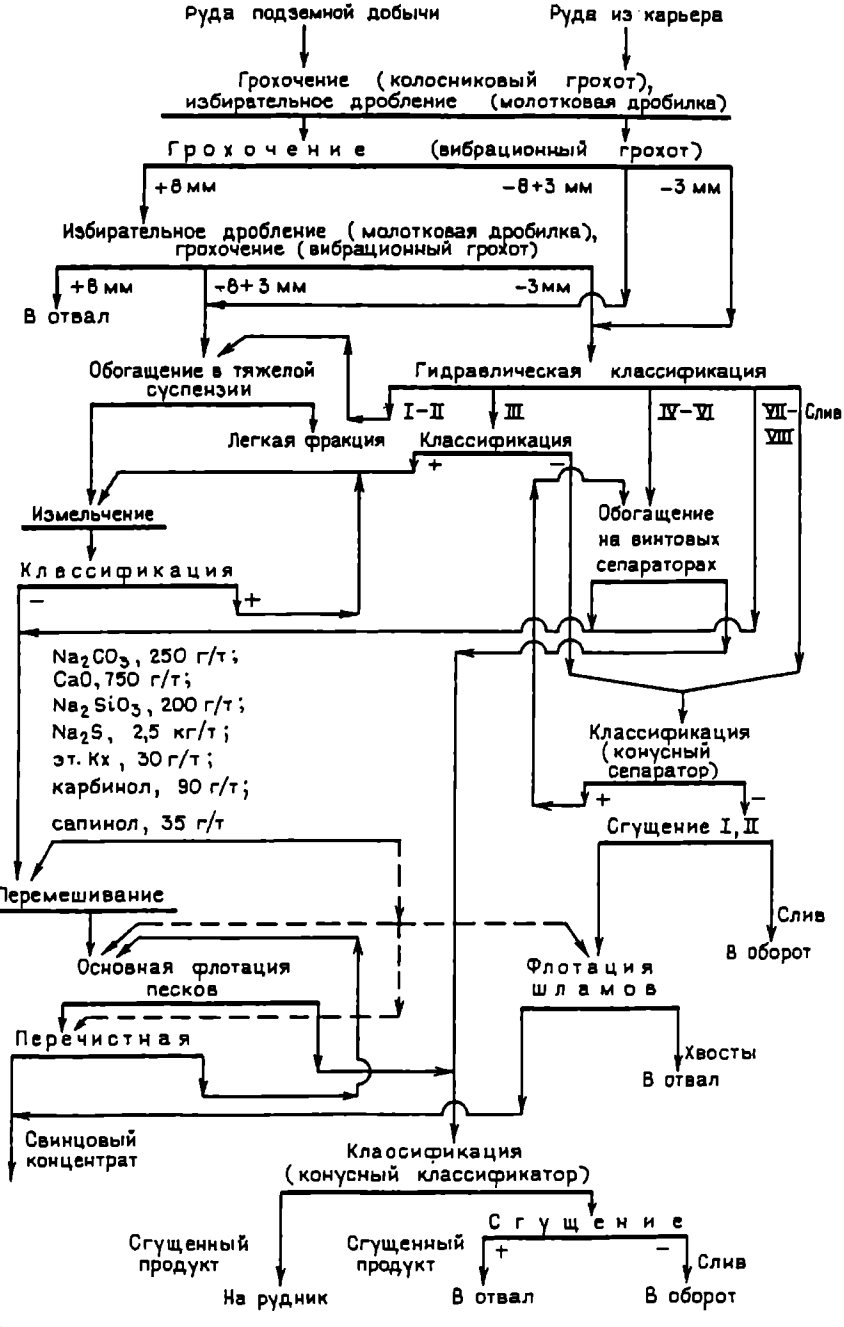


Рис. 7.21. Технологическая схема обогащения руд на фабрике «Мехерник»