Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ

Доктор техн. наук К. А. РАЗУМОВ,
канд. техн. наук В. А. КОНЕВ
(Ленинградский горный ин-т)

При обогащении полезных ископаемых в ряде случаев существенные изменения технологического процесса происходят вследствие взаимного влияния разделяемых минералов. Например, в практике работы обогатительных фабрик, перерабатывающих богатые полиметаллические сульфидные руды (Золотушинская, Белоусовская, Березовская и др.), периодически снижается флотационная активность галенита. Это наблюдается как в циклах медно-свинцовой флотации, так и при разделении медно-свинцового концентрата. Ухудшение показателей обогащения часто связано с временем года и наиболее сильно проявляется в летний период [7]. В отдельных случаях полностью нарушается селективность процесса, в результате чего предприятие перестает выпускать кондиционные концентраты [2].

В рудах названных месторождений основные металлы преимущественно представлены: свинец-галенитом, цинк-сфалеритом, медь-халькопиритом, а также борнитом, халькозином и ковеллином. Характерно сравнительно высокое для такого типа руд содержание всех сульфидных минералов и особенно пирита, который в руде составляет 25—30%, а в коллективном концентрате обычно превышает 50%.

Как правило, операциям флотации предшествует достаточно тонкое измельчение руды или коллективного концентрата, в результате чего значительно увеличивается поверхность сульфидных минералов. Сульфиды подвергаются окислению.

При этом интенсивно поглощается кислород, растворенный в жидкой фазе пульпы. По известной гипотезе Д. А. Шведова прочное закрепление ксантогената на сульфидной поверхности возможно только при определенной оптимальной степени ее окисления. Не окисленная сульфидная поверхность термодинамически исключает возможность образования на минерале ксантогената металла. Наоборот, чрезмерное окисление хотя и допускает хемосорбционное закрепление собирателя, но образующиеся соединения удерживаются поверхностью непрочно. В том и в другом случае снижается флотируемость сульфидных минералов.

Растет содержание в пульпе сульфоксидных соединений, являющихся продуктами окисления сульфидных минералов. Экспериментально доказано [1], что наиболее интенсивному окислению подвергается пирит.

Увеличивается концентрация катионов тяжелых металлов в водной фазе. Тяжелые металлы практически всегда в том или ином количестве содержатся во флотационной пульпе. Повышение их содержания в данном случае обусловлено тем, что переход аниона серы с поверхности сульфидных минералов в раствор в виде различных сульфоксидных анионов облегчает выщелачивание катиона кристаллической решетки.

Совместное действие сульфоксидных анионов и катионов тяжелых металлов проявляется в подавлении флотации сульфидов: во-первых, катионы тяжелых металлов (в первую очередь железа [3]) в сочетании с сульфитными и тиосульфатными анионами подавляют флотацию галенита, сфалерита и пирита, а, во-вторых, совместное действие катиона меди и сульфоксидных анионов депрессирует все сульфиды, за исключением природно гидрофобных [4]. В итоге флотационную способность сохраняет лишь халькопирит, на поверхности которого возможно окисление сорбировавшихся сульфоксидных соединений до сульфатных за счет переменной валентности катиона меди кристаллической решетки [5].

Если усиление депрессии сфалерита и пирита, а также сохранение хорошей флотируемости халькопирита, отвечает требованиям медно-свинцового цикла флотации, то депрессирующее действие образующихся соединений на галенит является вредным и требует разработки специальных мероприятий для его устранения.

Точку зрения о механизме частичной депрессии галенита подтверждает практика работы отечественных и зарубежных фабрик. Можно привести примеры, когда депрессия галенита частично или полностью достигалась за счет образующихся в рудной пульпе сульфоксидных соединений тяжелых металлов.

Фабрика Сан-Франциско (США) использовала сернистую кислоту для подавления флотации галенита. Чтобы избежать коррозии оборудования, камеры флотационных машин делали бетонными, а блоки гуммированными. Однако это привело к срыву депрессии галенита, поскольку оказалось, что катионы железа, выделяющиеся при коррозии оборудования, являются неотъемлемой частью депрессирующих соединений.

На Березовской фабрике в промышленных условиях был освоен процесс бесцианового разделения медно-свинцового концентрата. В процесс вместо обычно применяемых реагентов (сернокислое железо, сульфит или тиосульфат натрия и сернокислое железо [3]) в этом случае подавалась только серная кислота. Остальные составные части депрессора в необходимом количестве присутствовали в рудной пульпе в результате частичного окисления и растворения поверхностных соединений.

На Лениногорской фабрике жидкая фаза пульпы в медно-свинцовом разделении проанализирована на содержание различных форм сульфоксидных соединений. Оказалось, что сверх дозируемого в процесс сульфита натрия в промышленной пульпе содержится значительное количество ионов $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}, образующихся в результате окисления сульфидных минералов.

Институт Механобр предложил медно-сульфитное разделение коллективных молибденитсодержащих концентратов [4] производить с одним медным купоросом, используя предварительную окислительную пропарку сульфидного концентрата с известью для получения в пульпе необходимой концентрации сульфоксидных ионов.

Частичная депрессия галенита в цикле медно-свинцовой флотации за счет воздействия сульфоксидных соединений в сочетании с катионами тяжелых металлов также подтверждается данными практики работы вышеназванных обогатительных фабрик.

Извлечение свинца в медно-свинцовый концентрат особенно снижается в теплое время года. В то же время процесс депрессии галенита с использованием сульфоксидов [3], по механизму аналогичный рассматриваемому, наиболее эффективен при подогреве пульпы. На Лениногорской фабрике материал подогревается в контактном чане на протяжении всего времени агитации свинцово-медного концентрата с сульфитом (тиосульфатом) натрия и железным купоросом, так как с повышением температуры интенсифицируется процесс окисления сульфидов, что позволяет поддерживать концентрацию необходимых для депрессии ионов на более высоком уровне или снизить расход реагентов.

На Золотушинской фабрике установлено [2], что дозировка небольших количеств сернистого натрия в цикл медно-свинцовой флотации для связывания катионов тяжелых металлов ухудшает флотируемость сульфидов, и в первую очередь галенита. Вероятно, это объясняется тем, что положительный эффект от связывания катионов тяжелых металлов в этом случае перекрывается отрицательным влиянием образующихся при окислении сернистого натрия сульфоксидных соединений.

Длительное наблюдение за процессом медно-свинцовой флотации в условиях Золотушинской фабрики показывает, что снижение извлечения свинца связано с поступлением на фабрику повышенного количества медно-колчеданных руд, которые характеризуются наиболее высоким содержанием вторичных сульфидов меди и пирита. В отдельных случаях процесс селекции нарушается даже при отсутствии вторичных минералов меди. Причина заключается в том, что для пирита Золотушинского месторождения (в первую очередь в медно-колчеданных типах руд) характерна низкая степень его окисления в месторождении. При горных работах в шахте на участках медно-колчеданных руд наблюдали воспламенение рудной пыли при продувке шпуров сжатым воздухом. При измельчении руды, содержащей повышенное количество такого пирита, резко увеличивается минеральная поверхность, и особенно интенсивно поглощается кислород вследствие окисления сульфидов. Пирит, как наиболее богатый серой и железом сульфид, а также интенсивно поглощающий кислород минерал [1], является основным поставщиком сульфоксидных соединений и катионов железа в жидкую фазу.

Нами определена * концентрация растворенного кислорода в технической воде Белоусовской фабрики и в сливе гидроциклонов мельниц, доизмельчающих коллективный концентрат (табл. 1). Использовалась методика определения кислорода в водах, содержащих Fe^{2+}, NO_2^- и органические вещества [8].

Экспериментальные данные показали, что содержание кислорода в поступающей на флотацию пульпе по сравнению с содержанием его в фабричной воде снижается в 2—2,5 раза. Это указывает на достаточно интенсивный процесс окисления сульфидных минералов в промышленных условиях.

Достоверность механизма частичной депрессии галенита может быть проверена и непосредственно во флотационном процессе. Напри-

---

* В проведении экспериментов участвовал В. Г. Кочнев.

мер, имеются сведения [10] о способности гидроксокомплексов цинка поглощать из раствора ионы, образовавшиеся вследствие окисления и растворения сульфидных минералов. Известно также, что повышение окислительной способности растворенного в воде кислорода достигается повышением pH среды и содействует более полному окислению сульфитных и тиосульфатных ионов до сульфатных [9]. Можно полагать, что реакции окисления в жидкой фазе будут опережать аналогичный процесс на поверхности сульфидов из-за ограниченного числа соответствующих центров на минерале. Одновременно повышение pH приводит к осаждению катионов тяжелых металлов в виде труднорастворимых гидроокисей.

Таблица 1

Результаты определения концентрации растворенного кислорода в технической воде и сливе мельниц до измельчения коллективного концентрата

Место отбора пробы	Концентрация кислорода, *мг/л*
Техническая вода	15,40
	14,20
	14,45
	14,03
	14,15
Слив гидроциклона мельницы № 5	5,73
	5,66
	5,73
Слив гидроциклона мельницы № 6	6,73
	7,16
	6,60

Таким образом, можно ожидать, что использование в качестве депрессора высокощелочных гидроксокомплексов цинка (цинкатов) будет повышать извлечение галенита в пенный продукт.

Соответствующие лабораторные и промышленные испытания цинкатов [6] проводились на Белоусовской обогатительной фабрике*.

Таблица 2

Технологические показатели работы Белоусовской обогатительной фабрики по существующей и цинкатной технологиям за периоды генерального опробования

Продукт	Содержание, %			Извлечение, %			Суммарное извлечение в концентраты, %
	меди	свинца	цинка	меди	свинца	цинка	
Концентрат медный	26,08 * / 27,50	2,29 / 1,88	8,37 / 8,18	78,87 / 78,46	5,73 / 4,36	6,26 / 5,58	240,27 / 242,28
Концентрат свинцовый	2,64 / 2,82	61,78 / 60,07	11,48 / 12,28	4,04 / 4,66	78,93 / 80,67	4,39 / 4,87	
Концентрат цинковый	1,65 / 1,57	1,52 / 1,42	49,93 / 52,33	11,03 / 10,44	8,42 / 7,63	82,47 / 83,15	
Хвосты	0,12 / 0,13	0,17 / 0,18	0,56 / 0,53	6,06 / 6,44	6,92 / 7,38	6,88 / 6,40	

* В числителе данные по существующей, в знаменателе по цинкатной технологии.

В медно-свинцовом цикле флотации цинковый купорос был заменен цинкатом, а расход цианида снижен в три раза. В результате pH среды повысилось с 7,2—7,8 до 9,6—10,0. При цинкатном варианте технологии суммарное извлечение металлов в одноименные концентраты оказалось выше на 2,01% (табл. 2), причем основной прирост извлечений действительно получен за счет свинца (+1,74%).

* В испытаниях участвовали работники предприятия К. Г. Егоров, Т. Ф. Агеева, В. И. Кузьмин, Н. С. Чеканов и др.

114115

В заключение можно отметить, что с точки зрения устойчивости и эффективности процесса флотации не целесообразно использование в качестве реагентов сульфидных, тиосульфатных и сульфитных соединений, поскольку эти же вещества образуются в пульпе в разных количествах в зависимости от переменного состава и свойств руд, поступающих в обогащение. Если процессом флотации предусматривается извлечение галенита в пенный продукт, то применение сульфоксидов нежелательно и вследствие их депрессирующего действия. Сказанное не противоречит практике флотации, но указывает на принципиальную возможность дальнейшего совершенствования технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочаров В. А., Голиков А. А. Об окислении сульфидных минералов при измельчении. «Цветные металлы», 1967, № 7.
2. Конев В. А., Корнаков И. П. Особенности и трудности обогащения руд Золотушинского месторождения. «Цветные металлы», 1968, № 4.
3. Конев А. С., Бакинов К. Г. Способ разделения свинцово-медных концентратов. Авт. свид. № 112218. Бюлл. изобретений № 3, 1958.
4. Конева-Стрельская Л. А. Медно-сульфитный способ разделения коллективных молибденитсодержащих концентратов. «Обогащение руд», 1966, № 3.
5. Конев В. А. О механизме действия сульфитных комплексов железа при флотации. «Обогащение руд», 1966, № 2.
6. Конев В. А. Способ подавления сфалерита. Авт. свид. № 175454. Бюлл. изобретений № 20, 1965.
7. Поляков М. М. Сезонные спады показателей флотации на Белоусовской фабрике. «Цветные металлы», 1965, № 7.
8. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1963.
9. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. АН СССР, 1947.
10. Rolia E., Ingles J. C. Can. Mining. J., 1971, № 6.