

УДК 622.765.4

**ОБОГАЩЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД
ПУТЕМ ФЛОТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИКАТОВ
И УСЛОВИЙ ИСПЫТАНИЙ**

Н. А. Мютевеллиоглу, М. Екелер

*Университет Сиваса Кумхуриет,
E-mail: yekeler@cumhuriyet.edu.tr, 58140, г. Сивас, Турция*

Представлены результаты флотационного обогащения оксидно-карбонатных свинцово-цинковых руд с использованием химических реагентов в различных условиях испытаний. В оксидно-карбонатной руде содержится 9.05 % Pb и 11.97 % Zn с большой минерализацией смитсонита и церуссита. Проведены испытания на измельчение для уменьшения фракций до размера –106 мкм с использованием двух этапов последовательного измельчения по 15 мин. Предварительные флотационные опробования руды показали аналогичные результаты по Pb, но изменения pH и расходов ZnSO₄ и CuSO₄, а также собиратели AERO 3477, 3501 и 8651 не дали положительного эффекта на извлечение Zn. Извлечение свинца в концентрат исследовано путем изменения количества используемых химических веществ КМЦ, Na₂S, AERO. После шести этапов флотации с амиловым ксантогенатом калия 350 г/т, реагентом AERO 407 — 275 г/т, Na₂S — 7500 г/т, КМЦ — 1000 г/т получен концентрат с содержанием Pb 70.93 % и с извлечением 71.56 %. В хвостах флотации осталось 91.51 % цинка с содержанием Zn 14.66 %.

Оксидная свинцово-цинковая руда, флотация, флотационные реагенты

DOI: 10.15372/FTPRPI20190218

Истощение высокосортной сульфидной руды обуславливает необходимость переработки оксидно-карбонатных руд. В Турции существуют различные запасы оксидов. Оксидно-карбонатные руды обогащаются различными способами [1 – 3]. Флотация — наиболее предпочтительный и эффективный метод, поскольку:

— уменьшает стоимость высокосортной руды в процессе переработки крупнокусковой фракции с целью выделения полезных веществ; обогащение руды путем ручной сортировки на концентрационном столе и отсадочной машине теряет экономическую эффективность для оксидно-карбонатных руд;

— не требует больших капиталовложений и эксплуатационных затрат по сравнению с пирро- и гидрометаллургическими процессами;

— способствует разделению твердых концентратов, содержащих Pb, Zn, Fe, Cu;

— отличается гибкостью и регулируемостью химических веществ, машинных и других рабочих параметров.

Оксидно-карбонатные руды успешно перерабатываются путем флотации, но окисленные руды создают проблемы при обогащении. Степень извлечения металла достигает 50 % при использовании гравитации и магнитной сепарации. Поскольку основные минералы — церуссит и смитсонит не являются гидрофобными, флотация представляет значительные трудности.

Существуют экспериментальные исследования окисленных оксидно-карбонатных руд, в которых извлекался Pb, но извлечение Zn не достигало требуемых показателей [4]. Кроме того, пена содержала пустые породы, что приводило к потере ценного минерала [5]. Флотация широко используется для извлечения окисленных минералов свинца и цинка из руд [6–10]. Продолжаются поиски новых собирателей для повышения показателей флотации сульфидных руд, но они не связаны с совершенствованием процесса флотации окисленных руд [11]. Окисленные цинковые руды традиционно перерабатываются флотацией с применением жирных аминов, но для этого требуется большой расход собирателей. При этом реагентный режим должен быть тщательно отрегулирован [9].

Цель настоящей работы — изучение окисленных свинцово-цинковых руд способом селективной флотации. Работа связана с использованием различных условий флотации и реагентов для получения товарных концентратов Pb и Zn с более высоким содержанием и извлечением [12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовался образец, представляющий собой окисленную свинцово-цинковую руду из г. Кайсери (Турция). Руда содержит свинец и цинк с большой минерализацией смитсонита и церуссита, а также 162 г/т Cd и 58 г/т Au. Химический анализ руды, %: Pb — 9.15, Zn — 11.97, SiO₂ — 13.41, CaO — 7.92, MgO — 0.94, Al₂O₃ — 5.86, Fe₂O₃ — 34.47. Гранулометрический состав несортированной руды, использованной во флотационных испытаниях, показан на рис. 1.

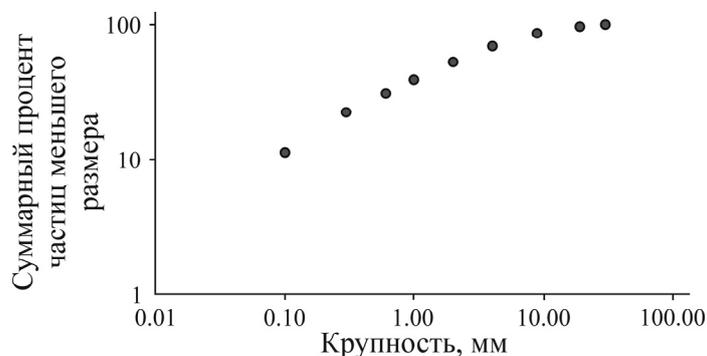


Рис. 1. Гранулометрический состав несортированной руды, использованной во флотационных испытаниях

Химические реагенты KEX, KAX, AERO 404, AERO 407 и AERO 412 (компании Cytec) применялись для схемы флотации Pb, AERO 3477, AERO 3501 и AERO 8651 — для схемы флотации Zn. В качестве собирателей опробовались известные флотационные собиратели, вспомогательные реагенты и пенообразователи, широко используемые в свинцово-цинковых флотационных схемах. Для сульфидизации минералов использовался Na₂S, в качестве депрессантов — Na₂SiO₃ и КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза), пенообразователями служили производные МИБК, представляющие собой AERO FROTH 70, Flotanol M и Pine Oil, в качестве активатора — CuSO₄, а для регулирования pH — Na₂CO₃ [13].

Образец оксидно-карбонатной руды массой 70 кг усредняли методом 4-кратного квартования. Отбор проб образцов массой 2 кг выполняли после третьего квартования. После четвертого квартования 1 кг пробы выделяли для химического анализа. Оставшуюся пробу сначала просеивали на сите 4 мм, а затем на сите 2 мм. Материал крупнее 2 мм доводился до размера –2 мм с помощью щековой и роликовой дробилок.

Эксперименты по измельчению проводились в лабораторной шаровой мельнице методом мокрого помола. Барабан имел \varnothing 194 и длину 175 мм. Измельчающая среда представляла собой смесь шариков из стального сплава \varnothing 43, 35 и 27 мм. Флотационные испытания осуществлялись во флотационной камере типа Денвер объемом 2.5 и 1.5 л.

Для определения оптимальных флотационных условий выполнялись следующие процедуры: время кондиционирования с Na_2SiO_3 — 4 мин, с КМЦ — 3 мин, для вспенивателя — 3 мин. Время первой перечистки — 4.5, второй — 2 мин. Флотационные камеры для первой перечистки имели объем 2.5 л и скорость вращения импеллера 1200 об./мин, для второй — 1.5 л и 1000 об./мин соответственно. Шестиэтапная схема флотации Pb и Zn показана на рис. 2.



Рис. 2. Экспериментальная схема флотации Pb и Zn

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оксидно-карбонатные свинцово-цинковые руды являются сложными для флотации из-за их компонентов, связанных со структурой руды. Флотация этих руд осуществляется с использованием различных собирателей и регуляторов флотации ($ZnSO_4$, $CuSO_4$, КМЦ, Na_2S). Флотационные исследования проводились для образцов размером < 106 мкм при оптимальных параметрах, определенных ранее.

В табл. 1 приведены дозировки реагентов 6 этапов флотационных испытаний. Добавка АЕРО подавалась после второго этапа флотации. Поскольку КАХ был предпочтительнее с точки зрения получения высокого содержания свинца по сравнению с КЕХ, представлены результаты о применении КАХ. В соответствии с экспериментальными данными, 6 этапов флотационных испытаний (рис. 2) дали лучшие результаты по содержанию и извлечению свинца за счет изменения расхода реагентов. Цинковые минералы не концентрировались методом флотации, поэтому экспериментальные работы были нацелены на флотацию свинцовых минералов.

ТАБЛИЦА 1. Условия флотационных испытаний с расходами реагента 4500 г/т Na_2S , 500 г/т КМЦ и 375 г/т АЕРО 407

Этап	Депрессант		Сульфидизация	Собиратель	Добавка	Вспениватель
	Na_2SiO_3	КМЦ	Na_2S	КАХ	АЕРО 407	МИБК
1	1000	500	2000	100	—	20
2	—	—	500	50	75	15
3	—	—	500	50	75	10
4	—	—	500	50	75	5
5	—	—	500	50	75	5
6	—	—	500	50	75	5
Итого	1000	500	4500	350	375	60

В табл. 2 представлены результаты флотационных испытаний (где С — концентрат, М1 и М2 — промежуточные продукты 1 и 2):

- увеличение дозировки АЕРО 407 с 250 (в оптимальных испытаниях) до 375 г/т не привело к значительному изменению в содержании свинца, но увеличило извлечение его в концентрате на 8 %, что позволило получить промежуточный продукт с содержанием 26.78 % Pb, который с целью повышения цены позже будет подвергнут рафинированию с получением окончательных хвостов;

- при использовании реагента 6000 г/т Na_2S , 500 г/т КМЦ и 375 г/т АЕРО 407 увеличение дозы Na_2S оказало положительное влияние на флотацию;

- при расходах реагента 9000 г/т Na_2S (остальные параметры без изменений) доза Na_2S является наилучшим значением при 7500 г/т. После этого флотационная активность начала уменьшаться;

- при расходах реагента 7500 г/т Na_2S , 1000 г/т КМЦ и 375 г/т АЕРО 407 с увеличением концентрации КМЦ с 500 до 1000 г/т производительность флотации была слегка улучшена;

- при расходах реагента 8250 г/т Na_2S , 1000 г/т КМЦ и 375 г/т АЕРО 407, когда дозировки Na_2S и КМЦ были увеличены, извлечение свинца в свинцовый концентрат и промежуточный продукт повысилось, в то время как его извлечение и содержание в пустой породе сократилось;

- когда дозировка АЕРО 407 была увеличена до 400 г/т (с 8250 г/т Na_2S и 1000 г/т КМЦ), используя 8250 г/т Na_2S , 1000 г/т КМЦ и 400 г/т и 350 г/т АЕРО 407 соответственно, то на поведение при флотации отрицательно влияли повышенные дозы Na_2S и АЕРО 407.

ТАБЛИЦА 2. Результаты флотационных испытаний, %

Продукт флотации	Выход	Pb		Zn		Объединенный результат по Pb		
		Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение	Выход	Содержание	Извлечение
Расход реагента 4500 г/т Na ₂ S, 500 г/т КМЦ, 375 г/т АЕРО 407								
Pb С	5.38	74.27	41.09	0.74	0.31	—	—	—
Pb M1	2.89	64.83	19.26	2.30	0.52	8.27	70.97	60.35
Pb M2	12.35	26.78	34.02	9.29	9.02	12.35	26.78	34.02
Хвосты	79.38	0.69	5.63	14.44	90.14	79.38	0.69	5.63
Всего	100.00	9.72	100.00	12.72	100.00	100.00	9.72	100.00
Расход реагента 6000 г/т Na ₂ S, 500 г/т КМЦ, 375 г/т АЕРО 407								
Pb С	5.51	74.09	42.01	0.72	0.31	—	—	—
Pb M1	3.31	70.60	24.02	2.82	0.73	8.82	72.78	66.03
Pb M2	10.12	28.30	29.47	5.74	4.56	10.12	28.30	29.47
Хвосты	81.06	0.54	4.50	14.83	94.39	81.06	0.54	4.50
Всего	100.00	9.72	100.00	12.74	100.00	100.00	9.72	100.00
Расход реагента 7500 г/т Na ₂ S, 500 г/т КМЦ, 375 г/т АЕРО 407								
Pb С	7.07	73.29	53.23	0.90	0.50	—	—	—
Pb M1	2.79	61.25	17.54	4.22	0.93	9.86	69.88	70.77
Pb M2	8.76	27.36	24.63	8.78	6.05	8.76	27.36	24.63
Хвосты	81.37	0.55	4.60	14.44	92.52	81.37	0.55	4.60
Всего	100.00	9.74	100.00	12.70	100.00	100.00	9.74	100.00
Расход реагента 9000 г/т Na ₂ S, 500 г/т КМЦ, 375 г/т АЕРО 407								
Pb С	6.45	71.91	47.79	1.60	0.81	—	—	—
Pb M1	3.23	49.62	16.49	5.96	1.51	9.68	64.48	64.28
Pb M2	13.39	23.59	32.55	8.03	8.47	11.39	23.59	32.55
Хвосты	76.93	0.40	3.17	14.72	89.20	76.93	0.40	3.17
Всего	100.00	9.71	100.00	12.70	100.00	100.00	9.71	100.00
Расход реагента 6750 г/т Na ₂ S, 1000 г/т КМЦ, 375 г/т АЕРО 407								
Pb С	6.53	72.08	48.47	0.72	0.37	—	—	—
Pb M1	3.46	62.02	22.12	2.82	0.77	9.99	68.59	70.58
Pb M2	10.39	22.67	24.25	7.74	6.31	10.39	22.67	24.25
Хвосты	79.62	0.63	5.17	14.80	92.55	79.62	0.63	5.17
Всего	100.00	9.71	100.00	12.70	100.00	100.00	9.71	100.00
Расход реагента 7500 г/т Na ₂ S, 1000 г/т КМЦ, 375 г/т АЕРО 407								
Pb С	7.11	72.88	53.27	0.90	0.50	—	—	—
Pb M1	2.70	65.79	18.29	4.22	0.90	9.81	70.93	71.56
Pb M2	11.01	22.17	25.11	8.87	7.68	11.01	22.17	25.11
Хвосты	79.18	0.41	3.34	14.60	90.92	79.18	0.41	3.34
Всего	100.00	9.72	100.00	12.70	100.00	100.00	9.71	100.00
Расход реагента 8250 г/т Na ₂ S, 1000 г/т КМЦ, 375 г/т АЕРО 407								
Pb С	7.57	70.61	55.03	1.60	0.95	—	—	—
Pb M1	2.49	55.30	14.18	4.90	0.96	10.06	66.82	69.20
Pb M2	10.56	26.83	29.16	7.92	6.58	10.56	26.83	29.16
Хвосты	79.38	0.20	1.63	14.66	91.51	89.38	0.20	1.63
Всего	100.00	9.71	100.00	12.72	100.00	100.00	9.71	100.00
Расход реагента 8250 г/т Na ₂ S, 1000 г/т КМЦ, 400 г/т АЕРО 407								
Pb С	6.04	73.08	45.39	1.60	0.75	—	—	—
Pb M1	3.37	67.50	23.37	4.90	1.28	9.41	71.08	68.75
Pb M2	10.20	27.51	28.85	7.92	6.28	10.20	27.51	28.85
Хвосты	80.40	0.29	2.40	14.66	91.68	80.40	0.29	2.40
Всего	100.00	9.72	100.00	12.86	100.00	100.00	9.72	100.00
Расход реагента 8250 г/т Na ₂ S, 1000 г/т КМЦ, 350 г/т АЕРО 407								
Pb С	6.27	73.14	47.30	0.90	0.44	—	—	—
Pb M1	3.59	56.62	20.89	4.22	1.19	9.86	67.10	68.18
Pb M2	10.46	25.71	27.71	8.87	7.26	10.46	25.71	27.71
Хвосты	79.68	0.50	4.11	14.60	91.11	79.68	0.50	4.11
Всего	100.00	9.70	100.00	12.77	100.00	100.00	9.70	100.00

На рис. 3 показаны общие результаты флотации свинца при использовании различных расходов в оптимизированных реагентных режимах для АЕРО с номерами 250, 350 и 375 в сочетании с КМЦ.

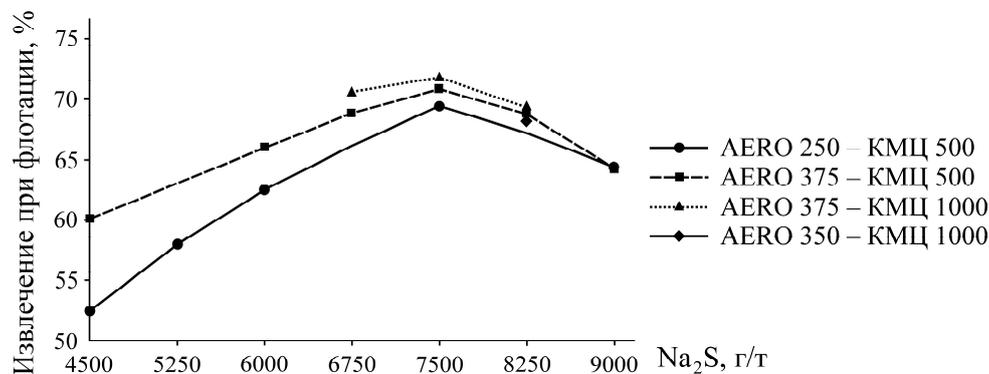


Рис. 3. Общие результаты извлечения свинца при флотации с оптимизированными параметрами

ВЫВОДЫ

Продолжительность помола осуществлялась в течение 10, 15, 20, 30 и 15+15 мин. Наилучший результат получен после 15+15 мин двухэтапного измельчения до достижения фракции размером – 106 мкм всего материала.

Оксидно-карбонатная свинцово-цинковая руда представлена смитсонитом и церусситом с содержанием 9.05 % Pb и 11.97 % Zn. Увеличение дозировки Na_2S по сравнению с увеличением АЕРО 407 повысило производительность флотации по извлечению свинца. Более высокие концентрации КМЦ с использованием Na_2S предотвратили потерю металлов в хвосты и помогли увеличить их извлечение в концентрат и промежуточные продукты. Более высокие дозировки Na_2S и АЕРО 407 дали положительный эффект в улучшении качества концентрата. Наилучшие результаты получены при следующих расходах реагентов: 7500 г/т Na_2S , 1000 г/т КМЦ и 375 г/т АЕРО 407, что привело к содержанию 70.93 % Pb в концентрате при извлечении 71.56%. Достигнутые результаты приемлемы для отрасли Pb с точки зрения экономической оценки использования реагентов, однако флотация Zn требует дальнейшей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaudin A. M. Principles of mineral dressing, Mc Graw Hill Book, 1939.
2. Gaudin A. M. Flotation, Mc Graw Hill Book, 1957.
3. Fuerstenau M. C., Miller J. D., and Kuhn M. C. Chemistry of flotation, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc., NY, 1985.
4. Önal G., Bulut G., Gül A., Kangal O., Perek K. T., and Arslan F. Flotation of Aladağ oxide lead-zinc ores, Minerals Engineering, 2005, Vol. 18, No. 2. — P. 279–282.
5. Mavros P., Lazaridis N. K., and Matis K. A. Fines processing in a flotation column, II Int. Mineral Proc. Symp., İzmir, Turkey, 1988. — P. 166–173.
6. Caproni G., Ciccu R., Ghiani M., and Trudu I. The processing of oxidized lead and zinc ores in the Campo Pisano and San Giovanni Plants (Sardinia), XIII Int. Mineral Proc. Congress, Warszawa, Proc. of Oxidized and Mixed Oxide-Sulphide Lead-Zinc Ores, 1979. — P. 71–91.

7. **Ciccu R., Curreli L., and Ghiani M.** The beneficiation of lean semioxidized lead-zinc ores. Technical and economical evaluation of different flotation flowsheets applied to Sardinian ores, XIII Int. Mineral Proc. Cong., Warszawa, Proc. of Oxidized and Mixed Oxide-Sulphide Lead-Zinc Ores, 1979. — P. 125–145.
8. **Önal G. and Abramov A. A.** Optimal conditions for oxide lead minerals flotation, IX Int. Mineral Proc. Symp., Extended Abstracts, 18–20 September, Cappadocia, Turkey, 2002. — P. 107–108.
9. **Pereira C. A. and Peres A. E. C.** Reagents in oxidised zinc ores flotation, Reagents 04, Falmouth UK, 16–18 June 2004.
10. **Dashti A., Rashchi F., and Abdizadeh H.** Recovery of lead from zinc leach residue of an oxidic ore of angouran mine, Reagent 04, Falmouth UK, 16–18 June 2004.
11. **Maier G. S., Qui B., and Dobias B.** New collectors in the flotation of sulphide minerals: a study of the electrokinetic, calorimetrik and flotation properties of sphalerite, galena and chalcocite, Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, Vol. 122. — P. 207–225.
12. **Mütevelliöglu N. A.** Flotation of oxide lead zinc ores using different reagents and conditions, Master of Science, Cumhuriyet Üniversitesi, Graduate School, Sivas, Turkey, 2007.
13. **Mining Chemicals Handbook**, Cytec Industries Inc., 2002.

Поступила в редакцию 02/VII 2018

После доработки 09/XI 2018

Принята к публикации 26/III 2019