

ГОУ ВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Обогащение полезных ископаемых»



КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

По курсу

«ОБОГАЩЕНИЕ РУД ЧЁРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»

Донецк  
2019



ГОУ ВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Обогащение полезных ископаемых»

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по курсу

«ОБОГАЩЕНИЕ ЧЁРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»

(для студентов специальности 21.05.04 "Горное дело"  
специализации "Обогащение полезных ископаемых")

Утверждено  
научно-издательским советом ДонНТУ  
Протокол №     от     . 2019 г.

Утверждено на заседании  
методической комиссии по специальности  
"Обогащение полезных ископаемых"  
Протокол № 2 от 04     февраля 2019 г.

Донецк-2019

ББК 33.4

УДК 622.7.09(075.8)

Корчевский А. Н. Обогащение руд чёрных и цветных металлов. Конспект лекций. Донецк: ДонНТУ. 2019. - 72 с.

## Лекция 1.

## 1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МИНЕРАЛАХ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Характерной тенденцией в современном развитии каждой страны является непрерывный рост производства цветных металлов: меди, свинца, цинка, никеля, алюминия, молибдена, вольфрама и т.д.

Динамика роста производства основных цветных металлов в развитых странах приведена в таблице.

Таблица 1.1 - Динамика производства цветных металлов в млн. тонн

Цветной металл	1975 г	2010 г
Медь	5.5	8
Свинец	2.4	4
Цинк	4.4	6

Разработка и применение различных методов обогащения руд цветных и редких металлов неразрывно связаны с минеральным составом руды. Выделение ценных минералов из руд в богатый концентрат механическими методами обогащения возможно лишь при предварительном тщательном изучении вещественного состава руды, т. е. определении физических, химических и минеральных свойств каждого компонента, содержащегося в руде.

Для выбора наиболее эффективного метода обогащения важно знать, в сульфидной или окисленной форме находится минерал, содержание в нем (и в руде) извлекаемого металла, плотность минерала, размер вкрапленности его в другие минералы, магнитные свойства и электропроводность минералов, их цвет, блеск, твердость и т. д. Все эти свойства могут быть использованы для выбора наиболее эффективной технологической схемы обогащения.

В земной коре насчитывают около 3000 минералов. Минералы, содержащиеся в рудах цветных и редких металлов, можно разделить на сульфидные и несulfидные. Последние в свою очередь подразделяются на окислы, силикаты, алюмосиликаты, карбонаты, фосфаты и др. Кроме того, в рудах иногда встречаются самородные металлы, такие, как золото, серебро, платина и медь.

К сульфидным относятся минералы, представляющие собой соединения металлов и неметаллов с серой. Так, например, галенит  $PbS$  (свинцовый блеск) является основным минералом свинцовых руд. Он содержит до 80% свинца. Халькопирит  $CuFeS_2$  содержит до 34 % меди, молибденит  $MoS_2$  - до 60 % молибдена.

К карбонатам относятся минералы, содержащие углекислоту, как, например, церуссит  $PbCO_3$ , содержащий до 83% свинца. Кальцит  $CaCO_3$  относится к минералам пустой породы. В карбонатных рудах содержание кальцита доходит до 60 -90 %.

К силикатным минералам относится самая большая группа минералов, залегающих в земной коре. В верхней мантии земли они составляют до 92%. К силикатным минералам относится основная масса минералов пустой породы,

содержащееся в обогащаемых рудах, а также значительная часть минералов редких металлов (литиевых, бериллиевых и др.). Среди силикатов наиболее распространены полевые шпаты (в среднем 60%) и кварц (12%) - один из основных минералов пустой породы. Его можно извлекать в самостоятельный концентрат и использовать в производстве стекла, дорожном строительстве и др. Хризокolla  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - силикат, содержащий до 31% меди. Циркон  $\text{ZrSiO}_4$  - основной минерал для получения циркония и его соединений содержит до 67% двуокиси циркония и до 16% двуокиси гафния.

К алюмосиликатам относятся сподумен  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  и берилл  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , являющиеся основными минералами в производстве лития и бериллия. Сподумен содержит до 8% окиси лития, а берилл до 14% окиси бериллия. К алюмосиликатам относится большая группа других минералов редких металлов, а также минералов пустой породы.

К окислам относится значительная часть цветных и редко-металльных минералов, например, куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ , содержащий до 88% меди, ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , содержащий до 52% и даже до 70%  $\text{TiO}_2$ , рутил  $\text{TiO}_2$ , содержащий до 95-100%  $\text{TiO}_2$ . Последние два минерала являются основными в производстве титана. Основным минералом в производстве олова является касситерит  $\text{SnO}_2$ , который содержит до 78,6 % олова.

## 1.2 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РУДАХ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Источником добычи цветных и редких металлов являются месторождения руд или полезных ископаемых, содержащих один или несколько цветных или редких металлов, представленных соответствующими минералами в сочетании с минералами пустой породы.

В очень редких случаях встречаются в земной коре самородные элементы (медь, золото, серебро и сера). Обычно они образуют различные химические соединения - минералы, являющиеся естественными продуктами процессов, происходящих в земной коре. Самородные элементы встречаются главным образом в твердом состоянии и представляют собой зерна, имеющие кристаллическое или аморфное строение.

Полезные ископаемые - это природные минеральные вещества, которые при данном уровне и состоянии техники могут быть с достаточной эффективностью использованы в народном хозяйстве в естественном виде или после предварительной обработки.

Ископаемые, добываемые из недр земли, бывают *твердыми* (руда, уголь, торф), *жидкими* (нефть) и *газообразными* (природные газы).

*Руда* - это такое полезное ископаемое, которое содержит ценный элемент (элементы) в количестве, достаточном для того, чтобы его (их) извлечение было экономически выгодным. Ввиду того, что техника извлечения металлов непрерывно развивается, становится возможной переработка руд более бедных, чем прежде.

Руда состоит из отдельных минералов. Минералы, которые необходимо извлечь в данном случае, называют ценными, а те, которые в данном случае не используются, являются минералами пустой породы. Такое разделение минералов

условно, так как один и тот же минерал в одном случае считается минералом пустой породы, а в другом он представляет ценность и его необходимо извлекать.

По вещественному составу металлические полезные ископаемые подразделяются на руды *черных, цветных, редких, благородных и радиоактивных металлов*.

По минеральному составу руды подразделяются на *самородные, сульфидные, окисленные и смешанные*.

Руды также разделяются на *монометаллические* и *полиметаллические*. Монометаллические руды содержат только один ценный металл, например, медь, олово, или молибден и т. д. Полиметаллические руды содержат два и более ценных металлов (свинец и цинк; медь, свинец и цинк; медь и молибден; молибден и вольфрам и т. д.). В природе полиметаллические руды встречаются значительно чаще, чем монометаллические. В большинстве руд содержится несколько металлов, но не все они имеют промышленное значение. Однако в связи с развитием техники обогащения возможно извлекать и те металлы, содержание которых в руде мало, но их попутное извлечение экономически целесообразно.

По содержанию металла различают руды *богатые, бедные и забалансовые* (очень бедные - непромышленные). Однако эти понятия также изменяются с развитием техники обогащения. Кроме того, для разных руд эти понятия различны. При одинаковом содержании металла, например 0,2%, молибденовую руду можно считать богатой, а свинцовую очень бедной.

Различают также руды *вкрапленные* и *сплошные*. Во *вкрапленных* рудах зерна ценных минералов рассеяны в массе минералов пустой породы. *Сплошные* руды состоят главным образом из ценных минералов и содержат небольшие количества минералов пустой породы.

По размеру вкрапленности зерен полезных минералов руды бывают с *весьма крупной вкрапленностью* (более 20 мм), с *крупной вкрапленностью* (более 2 мм), с *мелкой вкрапленностью* (0,2-2 мм), с *тонкой вкрапленностью* (менее 0,2 мм) и с *весьма тонкой вкрапленностью* (менее 0,02 мм).

Минеральный состав руд в большинстве случаев весьма разнообразен и сложен. Из руд с крупной вкрапленностью можно легко извлечь ценные минералы в богатые концентраты, а из руд с весьма тонкой вкрапленностью извлечь ценные минералы в кондиционные концентраты обогатительными методами очень трудно. Такие руды требуют очень тонкого измельчения, для того чтобы раскрыть и освободить ценные минералы от сростков с пустой породой. В этом случае при обогащении некоторых коренных руд необходимо дробить и измельчать куски руды размером от 1000 мм до 0.1 мм и мельче.

Месторождения промышленных руд по характеру происхождения бывают *коренными* и *россыпными*. *Коренными* называют руды, залегающие в месте первоначального образования и расположенные внутри общего массива горных пород. Эти руды после добычи из шахты или из открытого рудника требуют предварительно перед обогащением дробления и измельчения. Ценные минералы и минералы пустой породы в таких рудах находятся в тесной ассоциации между собой.

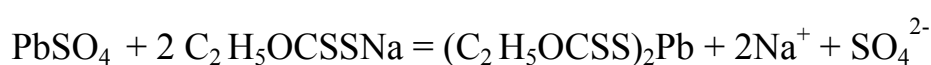
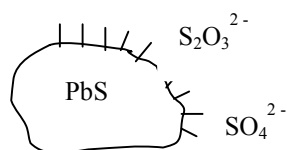
*Россыпями* называют вторичные месторождения, образовавшиеся в резуль-

тате разрушения руд первичных коренных месторождений и вторичного отложения материала из первичных руд. В россыпях минералы претерпели очень сильные изменения по химическому составу и физическим свойствам. Все минералы и крупные куски руды подверглись разрушению водными потоками, выветриванию, изменениям температуры, воздействию химических соединений и т. п.

Речными водными потоками или волнами моря и океана куски руды и минералы обычно переносятся на большие расстояния. Перекатываясь, они принимают округлую форму. Сульфиды при этом разрушаются и в месторождениях полностью отсутствуют, а несulfидные труднорастворимые минералы освобождаются от сростков с минералами пустой породы (песок, галечник). Поэтому руды россыпных месторождений не подвергают дроблению и измельчению, и процессы обогащения их значительно проще и дешевле.

### 1.3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основным методом обогащения руд цветных металлов является флотация. Для успешной флотации сульфидов цветных металлов их поверхность гидрофобизируется сульфгидрильными собирателями (ксантогенатами, аэрофлотами). Для химического закрепления анионов ксантогената на минеральной поверхности необходимо, чтобы на сульфидной поверхности начались процессы окисления серы. Тогда происходит обменная реакция.



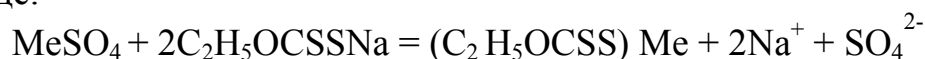
Нерастворимое соедин - е

Анионы ксантогената химически связываются с ионами металлов, входят в кристаллическую решетку минерала. Закрепление собирателя носит мозаичный характер. Он закрепляется на наиболее активных участках энергетически неоднородной поверхности минералов.

После обработки реагентом на поверхности сульфидов образуются гидрофобные нерастворимые соединения типа:



В общем виде:





## Лекция 2

### ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕДНЫХ РУД. ТРЕБОВАНИЯ К МЕДНЫМ И ПИРИТНЫМ КОНЦЕНТРАТАМ

#### 2.1. Характеристики минералов медьсодержащих руд

Медьсодержащие руды на 90-95% перерабатываются флотацией и лишь 5-10% руд подвергается гидрометаллургической переработке, плавке и другим методам обогащения (химическое и бактериальное выщелачивание). Успешное флотационное обогащение медных руд определяется характером медных минералов, содержащихся в руде, и сопутствующих ценных минералов (цинка, свинца или железа), и минералов пустой породы.

В природе известны 167 минералов меди, из которых лишь 10 имеют промышленное значение. Главными из них являются сульфиды меди, обычно содержащие железо, реже - сурьму и мышьяк. В смешанных и окисленных рудах содержатся окислы и карбонаты меди, а иногда сульфат меди - халькантит  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Промышленное значение имеет также самородная медь. Характеристика основных медных минералов приведена в табл. 75.

Сульфидные медные руды обладают высокой флотационной активностью, поэтому они довольно хорошо обогащаются методом флотации.

*Халькопирит*, или медный колчедан, обладает некоторой природной гидрофобностью. При воздействии на его поверхность кислорода флотирруемость резко повышается. Он легко флотируется сульфгидрильными собирателями (ксантогенат, дитиофосфат), так как эти реагенты дают прочное гидрофобное соединение с катионом меди кристаллической решетки халькопирита. Сильное депрессирующее действие на халькопирит оказывает цианид, который при больших расходах может полностью подавить его флотацию. Это объясняется растворимостью ксантогенатов меди в цианистых растворах. Последнее широко применяется при разделении медно-свинцовых концентратов, когда цианид депрессирует халькопирит, а галенит извлекается в пенный продукт.

*Борнит* так же, как и халькопирит, хорошо флотируется ксантогенатами, но окисляется гораздо легче халькопирита, поэтому расходы собирателя при его флотации больше. В отличие от халькопирита борнит хорошо растворяется в цианистых растворах, поэтому его лучше депрессировать комплексными цианидами железа  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

*Халькозин* хорошо окисляется кислородом, при этом образуется большое количество ионов меди, переходящих в раствор. Это значительно осложняет разделение медных и цинковых минералов, так как ионы меди являются актива-

торами цинковой обманки. Халькозин хорошо флотируется также ксантогенатами, другими сульфгидрильными собирателями и аминами. Он растворяется в цианидах и депрессируется ими только при больших расходах, подавляется в присутствии сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , гипосульфита  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , красной и желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

*Ковеллин* по своим флотационным свойствам близок к халькозину. Отличается от него чрезвычайной мягкостью и хрупкостью, поэтому шламуется, что осложняет его флотацию из руд, содержащих пирит, который обладает высокой твердостью.

Таблица 2.1 -Характеристики медных минералов, имеющих промышленное значение

Минералы	Химическая формула	Содержание меди, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость
Сульфидные:				
халькопирит	$\text{CuFeS}_2$	34,56	4,1-4,3	3 -4
борнит	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63,3	4,9-5,2	3
халькозин	$\text{Cu}_2\text{S}$	79,83	5,5-5,8	2-3
ковеллин	$\text{CuS}$	64,44	4,53-4,64	1-2
энаргит	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	48,36	4,4	3
блеклые руды (тетраэдрит	$4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$		4,4-5,1	3- 4
теннантит)	$4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$			
Окисленные:				
малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,4	3,9-4,1	-3,5-4
азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3	3,7-3,5	3,5-4
хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	45,5	2,0-2,2	2-4
халькантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,4		3
куприт	$\text{Cu}_2\text{O}$	88,8	6	3-4

*Энаргит* по флотуемости приближается к борниту.

*Блеклые руды* (тетраэдрит и теннантит) хорошо флотируются в щелочной среде сульфгидрильными собирателями; цианиды подавляют флотацию этих минералов.

Постоянным спутником сульфидных медных минералов является *пирит*, реже *пирротин* и *марказит*.

*Пирит*  $\text{FeS}_2$  принадлежит к числу хорошо флотирующихся минералов. Пирит легко флотируется ксантогенатами и аэрофлотами при  $\text{pH} = 6 - 7$ . В щелочной среде флотация ухудшается. Аэрофлоты ( $\text{R}_2\text{O}_2\text{PSSMe}$ ) хуже адсорбируются на пирите, чем на медных минералах, что используется при селективной флотации медно-пиритных руд.

Пирит быстро окисляется, в результате чего на его поверхности образуется пленка гидроокиси железа и флотуемость его снижается вплоть до полной де-

прессии. Это особенно заметно в высокощелочной среде, создаваемой известью, которая является эффективным депрессором пирита. Сильным депрессором пирита является и цианид, который в растворе при гидролизе создает щелочную среду и препятствует закреплению собирателя на поверхности пирита.

Широкое применение как депрессор пирита нашла известь. Депрессирует пирит марганцевокислый калий ( $\text{KMnO}_4$ ), хроматы ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), бихроматы ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Селективно депрессирует пирит горячий крахмал, обработанный серной кислотой.

Активация пирита осуществляется в кислой среде. Для активации пирита необходимо снять гидроокисную пленку с его поверхности, что достигается применением кислоты, а также отмыть свободную щелочь и увеличить расход собирателя.

*Пирротин* ( $\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x$ ). Встречается в виде  $\text{Fe}_6\text{S}_7$  до  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ . Обладает магнитными свойствами. Сопутствующие примеси: никель, кобальт, медь, цинк и др. Легко окисляется. Трудно флотируется ксантогенатами в кислой среде. Флотация медных минералов начинается после полного окисления пирротина и появления свободного кислорода в пульпе.

*Марказит* ( $\text{FeS}_2$ ). Встречается редко в рудах цветных металлов. Обладает более высокой флотационной активностью чем пирит. По флотационным свойствам близок к пириту.

По флотационной активности сульфиды железа можно расположить в следующий ряд: *пирротин* < *пирит* < *марказит*.

Основными типами медных руд являются медистые песчаники, меднопорфировые и сплошные сульфидные или медные колчеданные руды.

*Медистые песчаники* состоят на 85—99% из минералов пустой породы - песчаников, кварца, полевого шпата, кальцита, хлорита, серицита и др. Содержание сульфидов в руде составляет до 15%. Основными рудными минералами являются халькопирит, халькозин и борнит. Присутствуют также ковеллин и блеклая руда. В зоне окисления встречаются малахит, азурит, брошантит, куприт, хризоколла. К окисленным рудам относятся руды с содержанием окисленной меди не более 10%.

*Меднопорфировые* (вкрапленные) руды характеризуются невысоким содержанием сульфидов (не более 4-3%). Пустая порода обычно представлена гранитоидами. Как правило, эти руды содержат молибден, который имеет промышленное значение и извлекается наряду с медью. Сульфидные минералы в рудах представлены в основном халькопиритом, халькозином, борнитом, пиритом, молибденитом и другими сульфидами. В зоне окисления присутствуют также малахит, азурит и другие окисленные минералы меди.

*Медные колчеданные* руды характеризуются высоким содержанием сульфидов (35-90%), представленных в основном пиритом. Кроме него и халькопирита присутствует сфалерит. Особенностью этих руд является тонкая взаимная вкрапленность сульфидных минералов, доходящая иногда до эмульсионной. Это очень затрудняет разделение сульфидных минералов.

Порфировые руды флотируются наиболее легко. Эти руды, как правило, имеют мощные запасы, что позволяет строить обогатительные фабрики большой

мощности. В СНГ порфиновые руды перерабатываются на Балхашской и Алмалыкской фабриках, а также на фабриках Урала.

За рубежом руды этого типа перерабатываются на фабриках Маунт Айза (Австралия), Бьютт (США), Бор (Югославия) и Медет (Болгария).

## 2.2. Требования к медным и пиритным концентратам

В зависимости от типа руды, фазового состава медных минералов и размера их вкрапленности, могут быть получены концентраты с содержанием от 12 до 40 % меди и более. Качество концентрата по содержанию меди и примесей регламентируется соответствующими стандартами и техническими условиями.

Таблица 2.2 - Технические требования к медным концентратам

Марка медного концентрата	Содержание, %			Марка медного концентрата	Содержание, %		
	Меди не менее	Примесей не более			Меди не менее	Примесей не более	
		Цинка	Свинца			Цинка	Свинца
КМ0	40	2	2.5	КМ5	20	10	8
КМ1	35	2	3.0	КМ6	18	11	9
КМ2	30	3	4.5	КМ7	15	11	9
КМ3	25	5	5.0	КМ8	12	11	9
КМ4	23	10	7.0	Сu п.п.			

Таблица 2.3 - Технические требования к пиритным концентратам (колчедан серный флотационный)

Марка концентрата	Содержание, %			
	Серы не менее	Примесей не более		Влаги
		Pb и Zn		
КСФ - 1	47	1		3.8
КСФ - 2	45	1		3.8
КСФ - 3	42	1		3.8
КСФ - 4	38	1		3.8

## Лекция 3.

### ФЛОТАЦИЯ МЕДНЫХ И МЕДНО-ПИРИТНЫХ РУД

Флотация является основным методом обогащения медных руд, другие методы обогащения имеют второстепенное значение. Они применяются в основном для извлечения сопутствующих компонентов (благородных металлов, олова и др.).

При флотационном обогащении медных руд решаются задачи эффективного отделения сульфидных минералов от породных, разделения сульфидов меди и железа, повышения комплексности использования сырья за счет извлечения бла-

городных металлов и других ценных компонентов в отдельные продукты или концентраты.

Технологические схемы переработки медных руд зависят от их типа, характера вкрапленности и сростания медных минералов с пиритом и минералами пустой породы.

*Медные вкрапленные сульфидные руды* (медистые песчаники и медно-порфиновые руды) обогащают по разным технологическим схемами – от очень простых, которые включают основную флотацию и несколько перечисток концентрата, до сложных трехстадиальных с отдельным промпродуктовым циклом, с раздельной флотацией песков и шламов.

При обогащении вкрапленных руд обычно необходимо отделить минералы меди от пирита и минералов пустой породы. Для депрессии пирита применяют известь, которую подают в одну или несколько точек: рудные мельницы, мельницы измельчения черного концентрата, перечистные операции. Значение  $pH$  в основной флотации изменяется от 8,5 до 11,5 и зависит от содержания пирита в руде и эффективности применяемого собирателя. В перечистных операциях значение  $pH$  составляет 11 – 12.

На большинстве обогатительных фабрик, которые перерабатывают медные вкрапленные руды, депрессоры минералов породы, как правило, не применяют. Однако, если в пульпе, что поступает на флотацию, значительное содержание тонких породных шламов, то в основную флотацию и на перечистку концентрата подают жидкое стекло.

Технологические схемы переработки медистых песчаников и медно-порфиновых руд с небольшим содержанием пирита – простейшие.

Технологическая схема обогащения *вкрапленных медных руд* (рис.3.1) включает трехстадиальное дробление на конусных дробилках до крупности 20 мм и измельчение в две стадии.

Подготовленная по крупности руда (крупность 50 – 60 % класса – 0,074 мм) поступает на основную флотацию, где из руды отделяется пустая порода.

Сульфидные минералы хорошо флотируются сульфгидрильными собирателями (ксантогенатами, дитиофосфатами) в щелочной среде, которая создается с помощью извести. Окисленные минералы, если они присутствуют в руде, также флотируются ксантогенатами и дитиофосфатами, однако после их сульфидизации сульфидом натрия  $Na_2S$ . В результате сульфидизации окисленные минералы покрываются пленкой сульфида меди, после чего они флотируются как сульфидные. В качестве вспенивателя при флотации используют Т-66 и Т-80. Флотация включает основную, контрольную и перечистные операции.

Черновой концентрат измельчается до крупности 85 – 95 % класса – 0,074 мм и поступает на перечистные операции. В результате обогащения в зависимости от типа руды, состава медных минералов и минералов пустой породы, размера их вкрапленности получают концентрат с содержанием меди от 12 до 40 % при извлечении меди в концентрат до 95 %. Обезвоживание концентрата осуществляется на радиальных сгустителях, вакуум-фильтрах и барабанных сушках до содержания влаги 5 – 6 %.

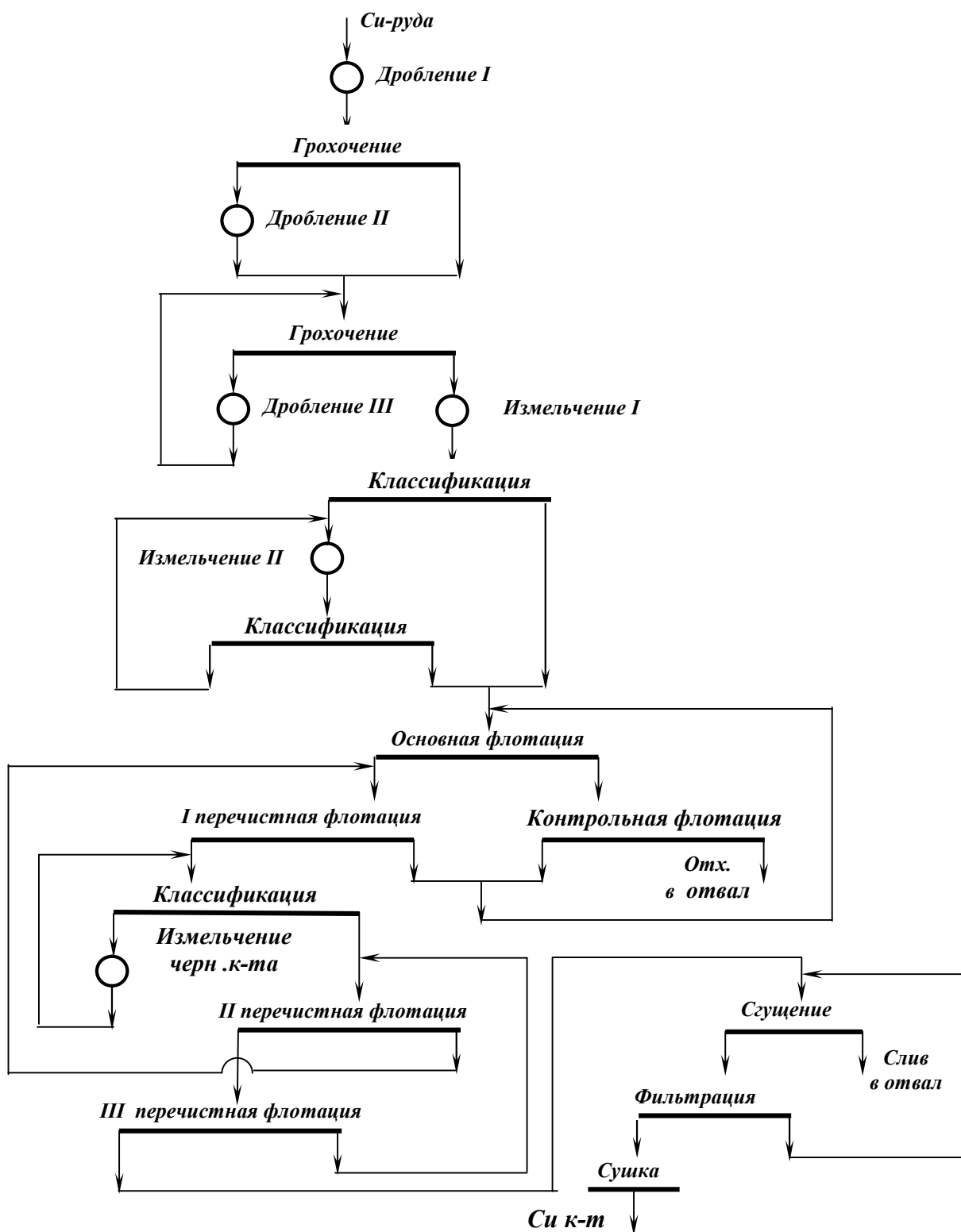


Рис. 3.1 – Технологическая схема обогащения вкрапленных медных руд.

*Медно-пиритные руды* кроме медных минералов имеют повышенное содержание сульфидов железа ( $FeS_2$ ), в этом случае при обогащении получают два концентрата – медный и пиритный. Такие руды обогащаются по схемам прямой селективной или коллективно-селективной флотации.

По *схеме прямой селективной флотации* руда измельчается до крупности 80

– 85 % класса – 0,074 мм с целью максимального отделения медных минералов от пирита. Сначала флотируются медные минералы. Основная медная флотация осуществляется при  $pH=11-12$  (концентрация свободной извести составляет 0,4 – 0,8 кг/м<sup>3</sup>) для депрессии пирита. Медный концентрат для повышения качества перед перемешиванием операциями измельчается до крупности 90 – 95 % класса – 0,074 мм. Пиритный концентрат извлекается из отходов медной флотации, которые перед флотацией пирита обычно сгущаются. В качестве собирателя при флотации пирита используют бутиловый или амиловый ксантогенаты.

Для активации пирита используют соду, железный купорос или серную кислоту, которые снижают  $pH$  до 5 – 7. Если в колчеданной руде содержание пустой породы не превышает 10 – 15 %, то отходы медной флотации являются готовым пиритным концентратом. При более высоком содержании пустой породы пиритный концентрат извлекают с отходов медной флотации после их сгущения.

По *коллективно-селективной схеме* (рис. 3.2) отвальные отходы получают при крупности измельчения до 60 – 70 % класса – 0,074 мм.

После выделения отходов продукт направляется на коллективную флотацию сульфидов меди и железа при  $pH = 7,5 - 8$ . При такой крупности возможно выделение отвальных по содержанию меди отходов. Полученный коллективный медно-пиритный концентрат измельчается до 80 – 95 % класса – 0,074 мм и направляется на медную флотацию, которая после перемешивания с известью осуществляется при  $pH = 12 - 12,5$  для депрессии пирита. Отходы контрольной медной флотации вкрапленных руд, как правило, содержат не более 30 – 35 % серы и поэтому направляются на пиритную флотацию, которая проводится после удаления избыточной щелочности до  $pH = 5 - 7$ . Реагенты, которые применяются при флотации: собиратели – ксантогенаты, дитиофосфаты, вспениватели – Т-66 и Т-80, депрессор пирита – известь.

При флотации медьсодержащих руд в некоторых случаях возникает проблема отделения медных минералов от арсенопирита, например, при переработке сульфидно-оловянных руд. Медные минералы (халькопирит, борнит, халькозин, ковелин, малахит), а также арсенопирит и пирит сначала извлекают в коллективный концентрат. Медный концентрат получают в результате депрессии пирита и арсенопирита при перемешивании коллективного концентрата с известью и активированным углем ( $pH = 12,5 - 12,8$ ) и длительной аэрации (до 1 – 2 часа).

При обогащении массивных медно-колчеданных руд необходимо отделить медные минералы от пирита и пирротина. Селективная флотация таких руд усложняется тем, что сульфиды меди и железа обычно имеют между собой более тонкое прораствание, чем с минералами пустой породы. При этом флотационные свойства сульфидов меди и активированных сульфидов железа близки. Наличие вторичных сульфидов меди еще больше усложняет процесс разделения. Черновой медный концентрат получают при измельчении руды до крупности 70 – 80 % класса – 0,074 мм. Для депрессии сульфидов железа используют известь, которая подается в операции измельчения и флотации. В качестве собирателя используется бутиловый ксантогенат или его смесь с бутиловым аэрофлотом.

Черновой концентрат измельчается до крупности 90 – 95 % класса – 0,074

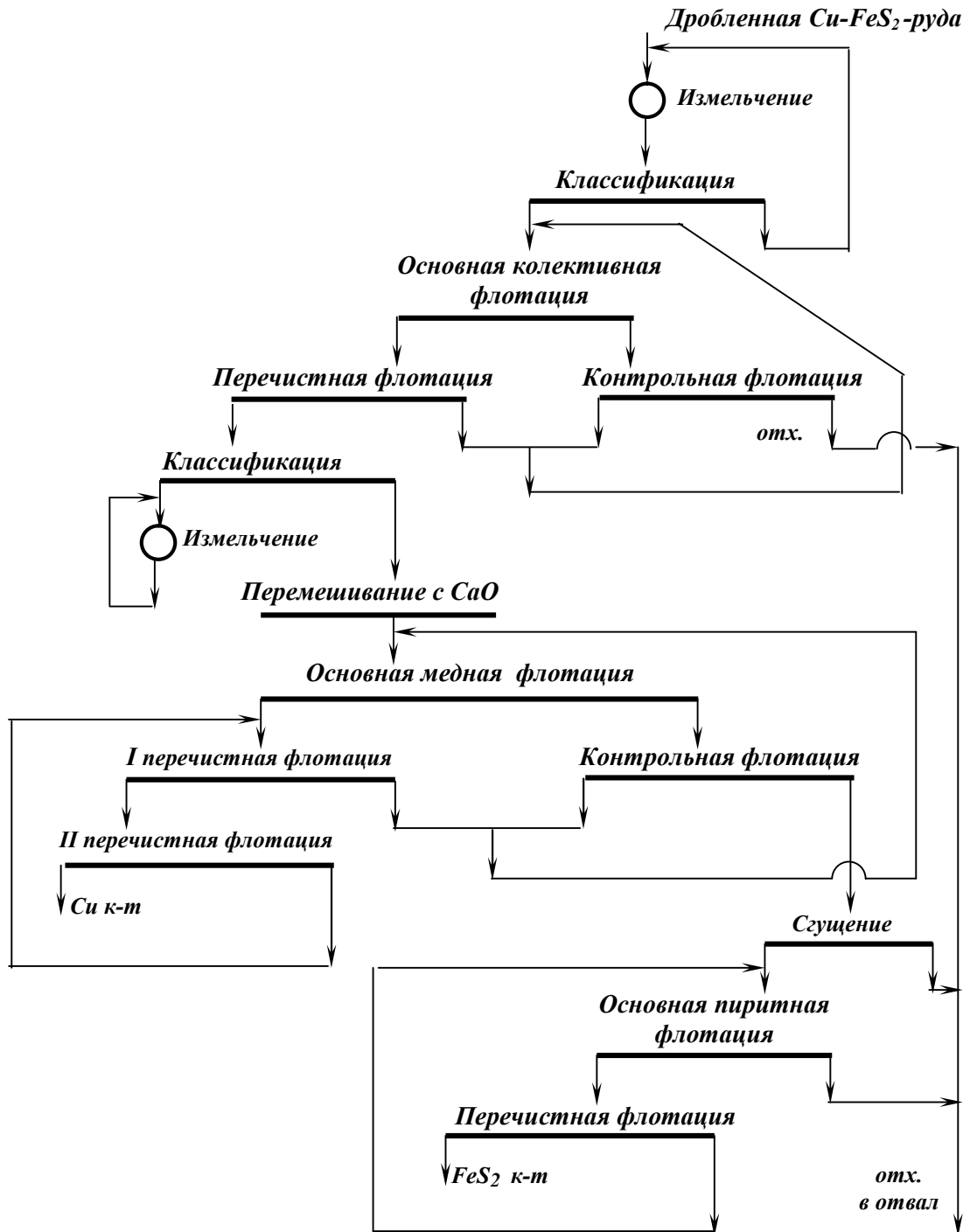


Рис. 3.2 – Технологическая схема обогащения медно-пиритных руд.

мм. Отходы медной флотации – готовый пиритный концентрат. При флотации применяются следующие реагенты: собиратели – ксантогенаты, дитиофосфаты, вспениватели – Т-66 и Т-80, депрессор пирита – известь.

Медь характеризуется высокой пластичностью, химической стойкостью, электропроводностью и теплопроводностью. Эти свойства обусловили ее широкое применение в технике. Около 50 % меди используется в электротехнической промышленности для производства кабелей, проводов, шин и т.п. Из меди изго-



тавливают детали холодильников, теплообменников, вакуумной аппаратуры. До 40 % меди используется в виде различных сплавов, основными из которых являются латунь (сплав с цинком), бронза (сплав с оловом), мельхиор (сплав с никелем). Медь используется также производства сульфата меди, минеральных пигментов и удобрений, как художественный материал.

## Лекция 4

### ОБОГАЩЕНИЕ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД

#### 4.1. Минералы и руды цинка. Кондиции на цинковые концентраты.

Известно 54 минерала цинка, однако к промышленным минералам относится небольшая группа. Это:

- Сфалерит - сульфид;
- Смитсонит - окисел;
- Каламин - окисел;
- Гидроцинкит - окисел.

Характеристика этих минералов приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристика основных цинковых минералов

Минерал	Химическая формула	Содержание Zn, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Твёрдость по шк. Мооса
Сфалерит	ZnS	67.1	3500 – 4200 4100 – 4500	3 – 4
Смитсонит	ZnCO <sub>3</sub>	59.5	3580 – 3800	2.5
Каламин	Zn <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ][OH] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	54.2	3400 – 3500	4 – 5
Гидроцинкит	Zn <sub>5</sub> [CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [OH] <sub>6</sub>	59.5	3580 - 3800	2.5

По вещественному составу медно-цинковые руды можно разделить на четыре подгруппы: сплошные колчеданные, вкрапленные сульфидные, брекчиеподобные и смешанные. Четких границ между отдельными подгруппами даже в одном месторождении не наблюдается. Все медно-цинковые руды характеризуются сложным минеральным составом (в них выявлено возле 130 минералов), разнообразной текстурой (от массивной к коломорфной), структурой и степенью метаморфизма. Один и тот же минерал может быть представлен генерациями, которые различаются формой, размером зерен, содержанием микропримесей и включениями других

*Сфалерит, или цинковая обманка, различается содержанием примесей. Чистая разновидность его называется клейофаном, железистая цинковая обманка – марматитом и марганцовистая- вюрцитом.*

В зависимости от примесей цвет цинковой обманки может изменяться от белого (клеюфан) до бурого или даже чёрного ( марматит), реже сфалерит имеет желтый, красный или зеленоватый цвет. Блеск – алмазный. Встречается в виде кристаллов тетраэдрической формы. Основные примеси: железо (до 20 %), кадмий (до десятых долей процента), индий, галлий, марганец, ртуть и др.

Промышленные типы цинксодержащих руд представлены медно-цинковыми, свинцово-цинковыми, медно-свинцово-цинковыми рудами.

Медно-цинковые колчеданные месторождения СНГ расположены на восточном склоне Урала на протяжении почти 800 км. Эти руды залегают среди вулканогенных образований, содержат до 90 % пирита.

*Рудообразующие минералы* – пирит, халькопирит, борнит, ковеллин, халькозин, сфалерит. *Минералы пустой породы* представлены серицитом, хлоритом, кварцем, баритом.

Наиболее крупные месторождения Урала: Гайское, Сибайское, Учалинское. Аналогичные месторождения на Северном Кавказе- Урупское, Худесское.

Основными технологическими особенностями медно-цинковых руд Урала являются:

1. Тонкая (до эмульсионной) вкрапленность сульфидов меди и цинка в пирите, требующая измельчения до 95-100 % класса – 0.043 мм (-0.03). В то же время отделение сульфидных минералов от пустой породы происходит при измельчении руды до 60-70 % класса – 0.074 мм.

2. Сложность вещественного состава руды (наличие первичных и вторичных сульфидов, а также сульфатов меди) затрудняет селективную флотацию вследствие активации сфалерита и пирита солями меди.

Получаемые при обогащении цинксодержащих руд цинковые концентраты должны отвечать техническим требованиям, приведенным в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Технические требования к цинковым концентратам и продуктам

Марка	Содержание, %				
	Zn не менее	Примесей, не более			
		Fe	SiO <sub>2</sub>	Cu	As
КЦ-1	56	5	2	1	0.05
КЦ-2	53	7	3.5	1.2	0.1
КЦ-3	50	9	4	1.5	0.1
КЦ-4	45	12	5	2.5	0.5
ПЦ(пр.пр.)	40	6	6	3.5	Не нормир.

Цинк, главным образом, используется для оцинкования (около 40 %), т.е. для нанесения тонким слоем (10-50 мкм) на поверхность железа и его сплавов для предотвращения атмосферной коррозии. Цинк применяется для производства различных сплавов с медью, алюминием, магнием. Эти сплавы отличаются невысокой температурой плавления, хорошей текучестью, легко обрабатываются под давлением, свариваются и паяются. Цинк используется для рафинирования черного свинца, восстановления благородных металлов, также служит как восстановитель в химико-металлургических процессах. Соединения цинка являются полупроводниками и люминофорами.

#### 4.2. Флотационные свойства цинковых минералов

Флотационные свойства цинковой обманки определяются составом и видом примесей, входящих изоморфно в её кристаллическую решётку. Основными изоморфными примесями в цинковой обманке являются: двухвалентное железо, медь, марганец.

В противоположность другим сульфидам неактивированная цинковая обманка при окислении снижает свою флотуруемость, т.к. на её поверхности образуются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , способствующие гидратации поверхности сфалерита.

В щелочной среде при pH более 7 сульфат-ионы вытесняются ионами гидроксила и на поверхности цинковой обманки образуется гидрат окиси цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Увеличение количества железа в кристаллической решётке  $\text{ZnS}$  увеличивает её способность к окислению и гидратации. При этом на поверхности образуется гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , что снижает адсорбционную способность  $\text{ZnS}$  к ксантогенату. Кроме того, ксантогенат цинка и железа хорошо растворим в воде, поэтому он плохо закрепляется на поверхности сфалерита.

Содержание железа в минерале определяет его чувствительность к депрессирующему действию извести, которая уменьшает адсорбцию собирателя с повышением содержания железа.

Активируют  $\text{ZnS}$  и значительно улучшают её флотационную активность соли тяжелых металлов (меди), катион которых с собирателем образует более трудно растворимые соединения, чем катион цинка. Основным активатором цинковой обманки является медный купорос. При этом поверхность сфалерита покрывается тонкой плёнкой сернистой меди  $\text{CuS}$ . Для успешной флотации это покрытие должно составлять не менее 25-30 % монослоя.

При наличии в месторождении водорастворимых минералов меди происходит природная активация цинка. Это значительно осложняет процесс селективного разделения медных минералов и активированной цинковой обманки.

Все разновидности цинковой обманки депрессируются цианидами. При этом уменьшается сорбционный слой собирателя и переводятся в раствор активирующие ионы меди. Депрессирующее действие цианидов увеличивается в щелочной среде в присутствии цинкового купороса. Некоторые разновидности сфалерита депрессируются одним цинковым купоросом в щелочной среде. Сфалерит может депрессироваться также сернистым газом, сочетанием сернистого натрия и цинкового купороса, бисульфитом и сульфитом натрия.

#### 4.3. Схемы и реагентные режимы флотации медно-цинковых руд

Сочетание сульфидных минералов меди – цинка – железа считается наиболее сложным комплексом для флотации. Это сопряжено с трудностью разделения медных сульфидов и сфалерита.

В СНГ основное количество  $\text{Cu-Zn}$  руд обогащается на Урале (Кировоградская, Красноуральская, Среднеуральская, Карабашская, Учалинская, Сибайская, Гайская, Бурибаевская фабрики).

На медно-цинковых фабриках Урала дробление осуществляется в три стадии, но в открытом цикле. Измельчение осуществляется в две стадии в стержневых и шаровых мельницах до крупности 90-95 % класса – 0.044 мм.

Медно-цинково-пиритные руды относятся к наиболее сложным типам руд цветных металлов. Технология переработки этих руд определяется вещественным составом и характером вкрапленности ценных минералов. В зависимости от этого медно-цинково-пиритные руды могут обогащаться по схеме прямой селективной флотации или по схеме коллективно-селективной флотации.

По схеме прямой селективной флотации обогащаются вкрапленные и сплошные колчеданные руды, в которых медные минералы представлены халькопиритом, а сфалерит не активирован ионами меди. Такие схемы применяются на фабриках Канады, Финляндии, Норвегии. По такой схеме в голове процесса после измельчения руды до крупности 85-95 % класса – 0.074 мм флотируются сульфиды меди при депрессии сфалерита и пирита. Из хвостов медной флотации после активации сфалерита медным купоросом извлекают цинковый концентрат.

Хвосты цинковой флотации при обогащении сплошных сульфидных руд являются готовым пиритным концентратом. При низком содержании в них серы – флотируют пирит.

По коллективно – селективной схеме флотации после грубого измельчения руды до 50-60 % класса – 0.074 мм в голове процесса все сульфидные минералы извлекают в коллективный концентрат. После доизмельчения до крупности, необходимой для разделения сростков ценных минералов, концентрат направляется на селективную флотацию с получением медного, цинкового и пиритного концентратов. Эта схема обычно применяется для руд со сложной вкрапленностью при наличии вторичных сульфидов меди и природной активации сфалерита. (Среднеуральская, Учалинская, Гайская фабрики).

#### Технологическая схема Гайской фабрики

На Гайской обогатительной фабрике перерабатываются вкрапленные и сплошные колчеданные медно-цинковые руды (рис.4.1).

*Вкрапленные руды* содержат до 35 % серы. Рудные минералы – пирит, халькопирит, сфалерит. Нерудные – кварц, полевой шпат и т.д.

*Колчеданные руды* отличаются тонкой взаимной вкрапленностью сульфидов меди и цинка с пиритом. Разделение сульфидных минералов в этих рудах достигается только при измельчении до 98-100 % класса – 0.074 мм.

Дробление руды, поступающей из карьера, производится в три стадии в открытом цикле до крупности – 20 мм. Руда поступает на измельчение в стержневые, а затем в шаровые мельницы. Слив классификатора крупностью 65-70 % класса – 0.074 мм направляется на 1-ю коллективную флотацию, концентрат которой подаётся сразу на 3-ю перерешивную операцию. Концентрат 2-й коллективной флотации перерешивается трижды. Содержание CaO в операциях основной коллективной флотации составляет 150-500 г/м<sup>3</sup>, в перерешивных – 250-500 г/м<sup>3</sup>.

В коллективную флотацию для активации сфалерита подают медный купорос (200-240 г/т), собиратель – смесь изопропилового (120-170 г/т) и бутилового ксантогенатов (45-55 г/т), вспениватель Т-66 (30-60 г/т). В контрольную коллективную флотацию подаётся также 15 – 20 г/т бутилового аэрофлота.

Коллективный концентрат после десорбции реагентов сернистым натрием Na<sub>2</sub>S (2200 – 3000 г/т) в присутствии активированного угля (300 г/т) сгущается и доизмельчается до крупности 90 – 95 % класса – 0.074 мм.

Медная флотация осуществляется при депрессии сфалерита сернистым натрием (150 – 350 г/т) и цинковым купоросом (250 – 450 г/т) при рН 8.5 – 8.7. Медный концентрат содержит 16-18 % меди при ε= 87- 89 %. Хвосты медной

флотации являются цинковым концентратом и содержат 42-45 % цинка при  $\varepsilon = 50$  – 55 %.

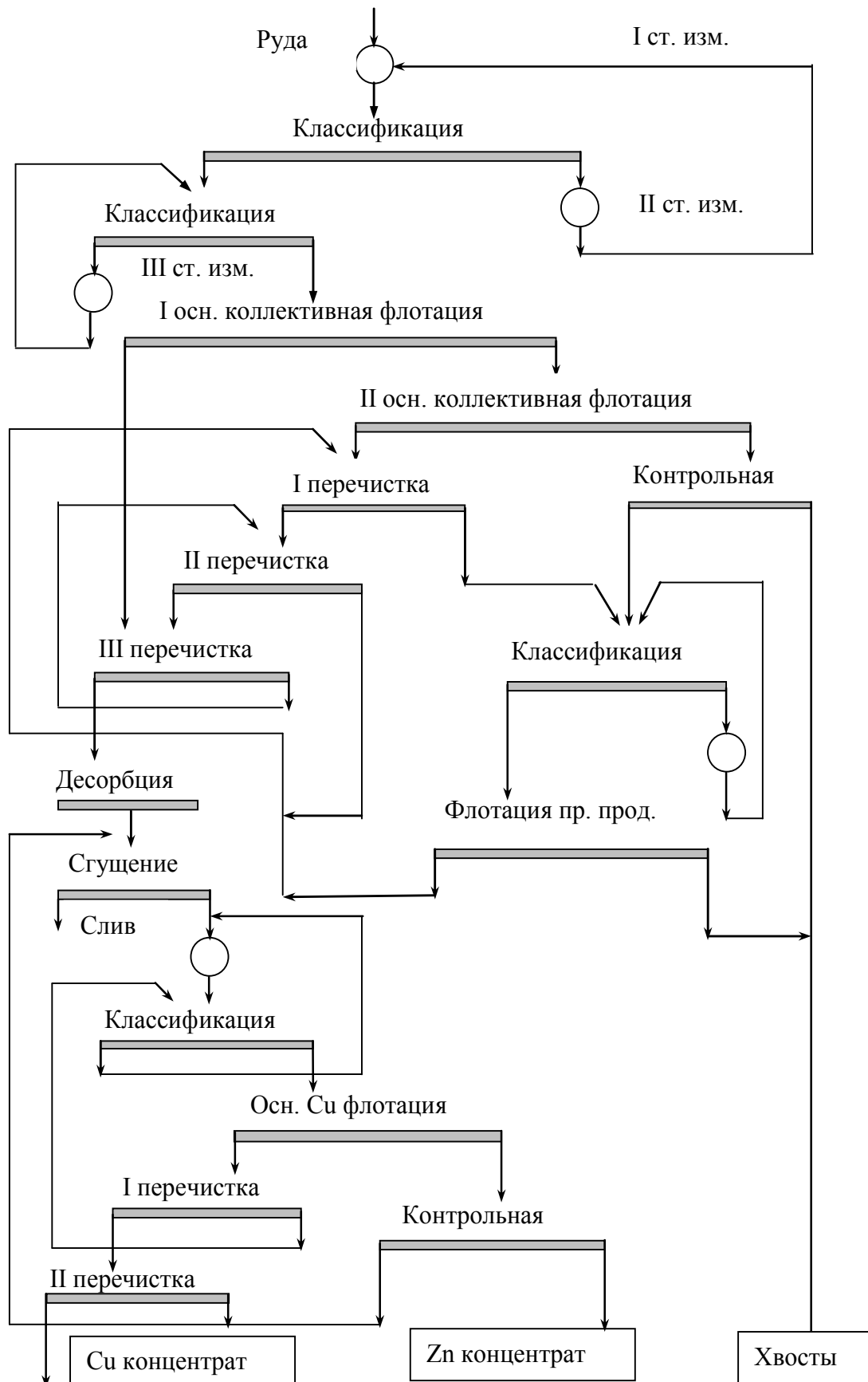


Рис. 4.1– Схема флотации Cu-Zn руд на Гайской обогатительной фабрике

## Лекция 5.

## ОБОГАЩЕНИЕ СВИНЦОВЫХ И СВИНЦОВО – ЦИНКОВЫХ РУД

## 5.1. Минералы и руды свинца. Кондиции на свинцовые концентраты.

В природе насчитывается 144 минерала, содержащих свинец, однако немногие из них имеют промышленное значение (таб.5.1).

Таблица 5.1 – Характеристика основных свинцовых минералов

Минерал	Хим. формула	Сод. Pb, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Тверд. по шк. Мооса
Галенит	PbS	86.6	7400-7600	2-3
Церуссит	PbCO <sub>3</sub>	77.5	6400-6600	2.5-3
Англезит	PbSO <sub>4</sub>	68.3	6100-6400	2.5-3
Вульфенит	PbMoO <sub>4</sub>	55.8	6300-7000	3

Руды, содержащие только свинцовые минералы, встречаются крайне редко. В них, как правило, содержатся цинк (свинцово-цинковые руды), медь (медно-свинцово-цинковые руды).

*Галенит (свинцовый блеск) PbS* является основным свинцовым минералом в промышленных рудах. Кристаллическая решётка галенита имеет кубическую структуру типа NaCl. Цвет галенита свинцово – серый с металлическим блеском. Разрушение кристаллов галенита происходит по плоскостям спайности без разрыва ионных связей, поэтому свежееобнажённая поверхность галенита плохо смачивается водой, и он может флотироваться одним вспенивателем. Однако на воздухе галенит легко окисляется. Тогда он флотируется ксантогенатами.

Депресором галенита является сернистый натрий при высоких удельных расходах, когда сульфид-ионы начинают вытеснять с поверхности галенита адсорбированный ксантогенат и образованная сплошная сульфидная пленка не взаимодействует с собирателем. Депрессорами галенита также являются соли хромовой кислоты – *хроматы и бихроматы (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)* Под действием этих солей на поверхности галенита образуются гидрофильные соединения хромата свинца. Наиболее эффективная депрессия хроматами происходит при *pH = 5-6*. Депрессируется галенит также крахмалом. Цианидом галенит *не подавляется*. Поэтому цианид широко применяется при отделении галенита от медных минералов. Флотированность галенита снижается при повышении щёлочности пульпы. Галенит также депрессируется другими окислителями (перманганат, хлорная известь) и восстановителями (сульфит и тиосульфит натрия).

Из *окисленных* минералов свинца (около 90) промышленное значение имеют церуссит, англезит, пироморфит. Окисленные минералы свинца обычно флотируются сульфгидрильными собирателями после предварительной сульфидизации (активации) сернистым натрием.

Основные месторождения свинца приходятся на США, Канаду, Австралию, Перу, Японию, ФРГ, Испанию. Содержание свинца в этих рудах 2-3 %. В СНГ свинец добывают из полиметаллических руд (Рудный Алтай, Казахстан, Восточная Сибирь, Северный Кавказ).

Свинцовые концентраты должны отвечать техническим требованиям, приведенным в таблице 5.2. Вредными примесями свинцовых концентратов являются

цинк и медь

Таблица 5.2 – Технические требования к свинцовым концентратам

Марка концентрата	Содержание, %		
	Pb, не менее	Примесей не более	
		Zn	Cu
КС0	73	2	1.5
КС1	70	3	1.7
КС2	65	4	2.0
КС3	60	6	2.5
КС4	55	8	3.6
КС5	50	10	4.0
КС6	45	11	5.0
КС7	40	13	6.0
ППС(п- пр.)	30	Не нормируются	

### 5.2. Схемы и реагентные режимы флотации свинцовых руд

Сульфидные свинцовые руды обогащаются по простым схемам, выбор которых определяется крупностью зерен галенита и равномерностью его распределения. При крупной вкрапленности руды обогащают по комбинированным гравитационно-флотационным схемам, которые включают выделение крупновкрапленного галенита в голове процесса в тяжелых суспензиях. Мелковкрапленный галенит извлекают после измельчения флотацией. Галенит обычно хорошо флотируется при pH 8-8,5, для чего в пульпу добавляется сода. Флотируется галенит ксантогенатами, аэрофлотами (30-60 г/т). Если в руде присутствует пирит, то для его депрессии добавляется небольшое количество цианида.

К смешанным сульфидно – окисленным относятся руды, содержащие 15-80 % свинца в виде окисленных минералов. В зависимости от соотношения сульфидов и окислов возможно применение одной из двух схем.

1. При равном соотношении сульфидов и окислов руды обогащаются по схеме раздельной флотации сульфидных и несulfидных минералов. Сначала флотируют галенит при небольших расходах сернистого натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) и собирателя. Затем производят сульфидизацию и флотацию окислов.

По способности к сульфидизации окисленные минералы делят на три группы:

- Легкосульфидизируемые (церуссит, англезит, вульфенит);
- Плохосульфидизируемые (пироморфит  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ );
- Не поддающиеся сульфидизации и нефлотируемые – плюмбоярозит  $\text{PbFe}_6[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]_2$ .

Для сульфидизации сульфидизатор загружают либо в начало процесса, либо стадийно (до 3 – 6 точек).

2. Обычно в промышленных рудах преобладает одна из форм минералов. Поэтому флотация галенита и окислов осуществляется совместно после сульфидизации последних.

При флотации *окисленных руд* применяются жирные кислоты. Однако селективность процесса при этом низкая.

### 5.3. Схемы и реагентные режимы флотации свинцово – цинковых руд

На большинстве обогатительных фабрик применяется схема *селективной флотации*, по которой сначала флотируют свинцовые минералы при депрессии

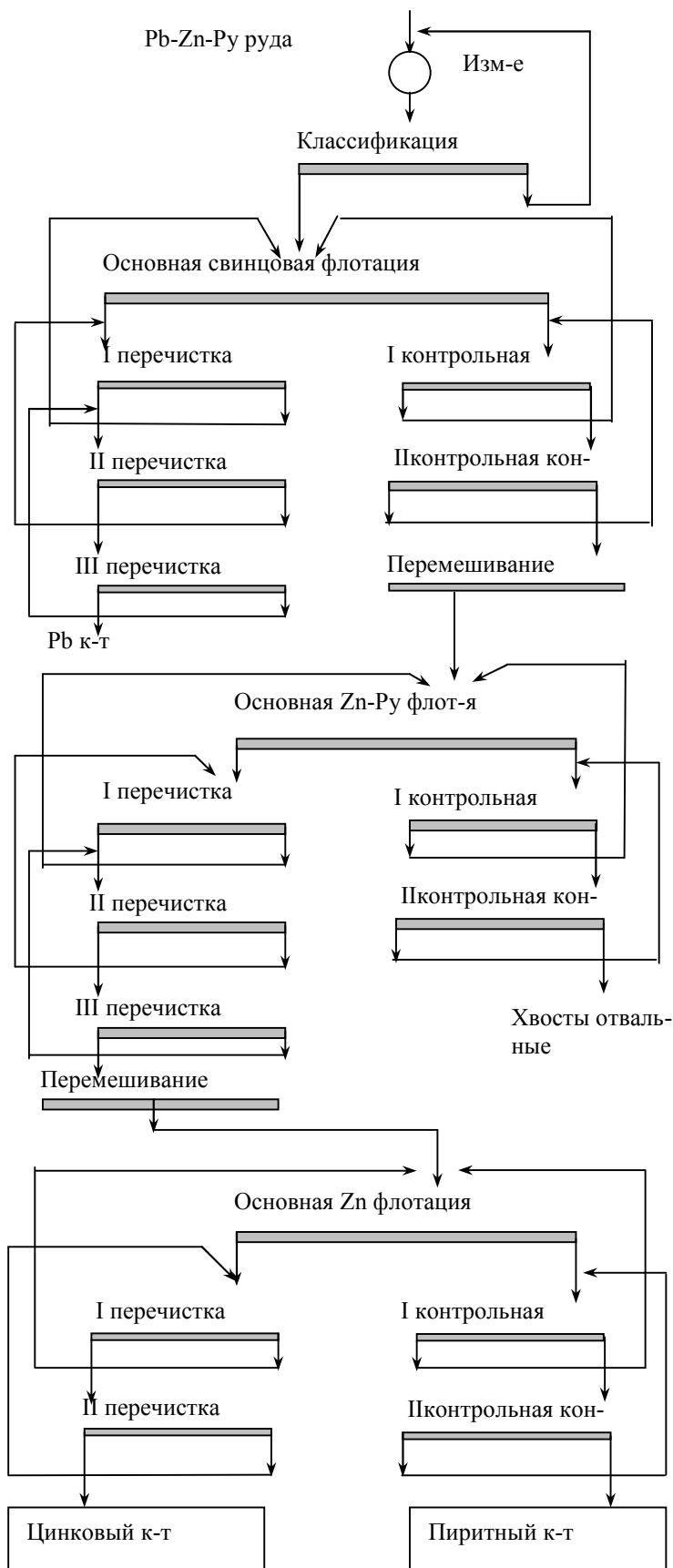


Рис. 5.1 – Технологическая схема селективной флотации свинцово-цинковых руд



сфалерита ( $ZnS$ ). Затем после активации сфалерита медным купоросом ( $CuSO_4$ ) производится цинковая флотация. Для получения богатого цинкового концентрата увеличивают щёлочность, добавляя известь, которая депрессирует пирит. При высоком содержании пиритной серы в руде из хвостов цинковой флотации флотируют пиритный концентрат.

Депрессия сфалерита осуществляется по методу Шеридана – Гризволда. Метод заключается в том, что сфалерит депрессируется цианидом либо цианидом

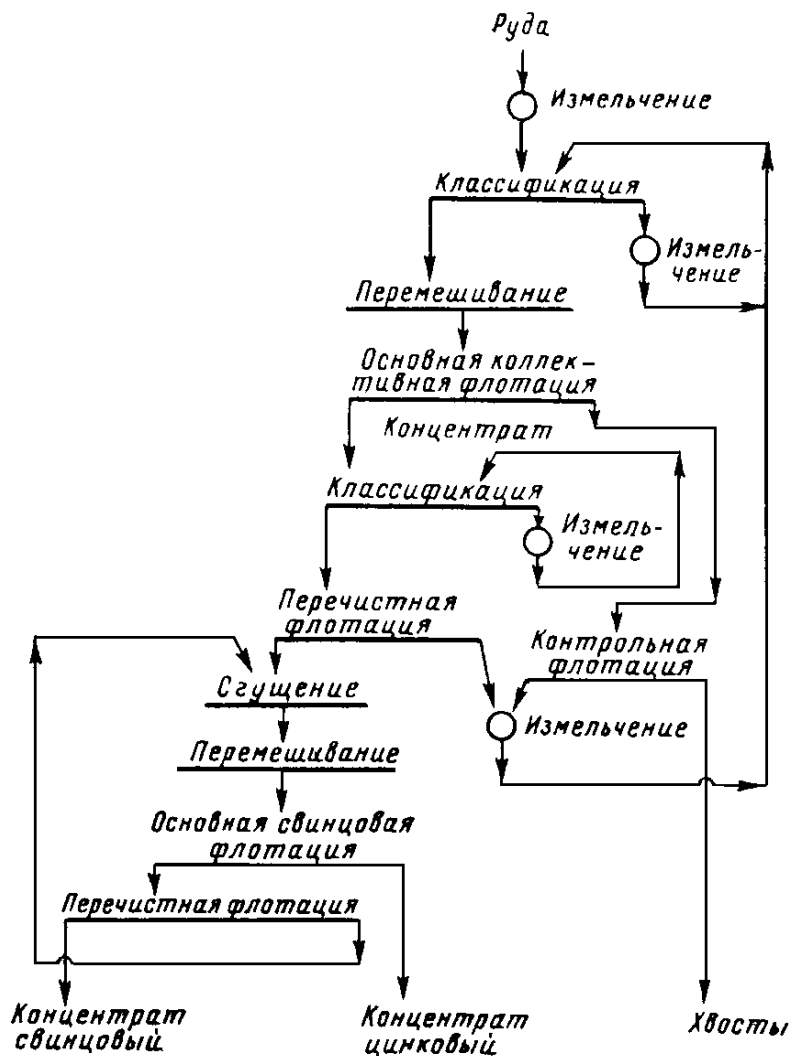


Рис.5.2 - Схема коллективной флотации свинцово-цинковой руды на фабрике Анаконда (США).

в сочетании с цинковым купоросом в щелочной среде.

Флотация по селективной схеме производится на Рудоземской фабрике (Болгария) (рис. 5.1). Основная свинцовая флотация производится при подаче кальцинированной соды, жидкого стекла, сернистого натрия, цианистого натрия, цинкового купороса, ксантогената, соснового масла. Грубый свинцовый концентрат трижды перечищается с подачей жидкого стекла, цианистого натрия, цинкового купороса.

Готовый свинцовый концентрат содержит 69 % свинца при извлечении 93.6 % и 3.86% цинка. Коллективный цинково – пиритный концентрат после трёх перечисток разделяется на цинковый и пиритный при рН 10.5-11.3.

Цинковый концентрат после двух перечисток содержит 50.9 % цинка при извлечении 84.4 % и 1% свинца. Камерный продукт цинковой флотации после 2-х контрольных флотаций является пиритным концентратом. Содержание серы в нём составляет 41.9 %. Отвальные хвосты содержат 0.12 % свинца и 0.21 % цинка.

*По коллективно-селективной схеме* флотации коллективный свинцово – цинковый концентрат перед разделением десорбируют сернистым натрием ( $\text{Na}_2\text{S}=4 - 6$  кг/т). После доизмельчения добавляют депрессор сфалерита и флотируют галенит. После флотации галенита сфалерит активируют медным купоросом ( $\text{CuSO}_4$  100 –1000 г/т) в известковой среде для депрессии пирита и производят флотацию сфалерита ксантогенатом. Разделение коллективного концентрата затруднено. Трудность разделения свинцовых и цинковых минералов связана с активацией сфалерита, который трудно депрессируется. Это вызывает необходимость введения обязательной операции десорбции собирателя перед селективной флотацией. Схема применяется редко, в СНГ - только на Алтын – Топканской фабрике, в дальнем зарубежье – на фабрике Анаконда (США).

На фабрике Анаконда перерабатывается руда, содержащая сфалерит, галенит и пирит. Пустая порода представлена кварцем и полевыми шпатами. Содержание свинца в руде 1%, цинка - 5%. Руда (рис. 5.2) измельчается в две стадии в стержневых и шаровых мельницах до крупности 45% класса -0,044 мм.

Коллективную флотацию проводят при рН =11 этиловым ксантогенатом (25 г/т), реагентом Минерек 201 (35 г/т), метилизобутилкарбинолом (27 г/т), медным купоросом (370-400 г/т) и известью (до 5 кг/т). Коллективный свинцово-цинковый концентрат затем доизмельчается до крупности 70% класса -0,044 мм и дважды перечищается, после чего направляется на флотацию галенита с депрессией сфалерита цианидом (75 г/т) и цинковым купоросом (150 г/т). Получаемый (после двух перечисток) свинцовый концентрат содержит 47% свинца и 9% цинка. Хвосты основной свинцовой флотации являются цинковым концентратом, содержащим 53% цинка при извлечении 87% и около 3 % свинца.

Лекция 6.

## ОБОГАЩЕНИЕ МЕДНО – СВИНЦОВО – ЦИНКОВЫХ РУД (ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ)

Полиметаллические медно-свинцово-цинковые руды являются наиболее трудными для обогащения с технологической точки зрения. Как правило, это вкрапленные руды. Кроме галенита и сфалерита в них входят первичные (халькопирит), вторичные (борнит, халькозин, ковеллин) и окисленные медные минералы. Сложность руд усугубляется присутствием большого количества пирита.

Для этих руд характерна агрегативная вкрапленность сульфидов в пустой породе. Выделение сульфидных агрегатов происходит при измельчении руды до 45-50 % класса – 0.074 мм. Разделение сульфидов возможно при измельчении аг-

регатов до крупности 85-90 (100) % класса – 0.074 мм.

Для переработки медно-свинцово-цинково-пиритных руд в настоящее время применяются три принципиальные схемы:

- *прямая селективная;*
- *коллективно-селективная;*
- *частично коллективно-селективная.*

*Прямая селективная флотация* не нашла широкого распространения. Известна австралийская фабрика «Лайк Джордж», где перерабатываются тонковкрапленные руды, содержащие до 20% пирита. По этой схеме сначала флотируют медные минералы при pH 6,5, для чего в измельчение подается сернистая кислота, которая является депрессором галенита и сфалерита. Затем при депрессии сфалерита и пирита известью и цианидом флотируют галенит.

Хвосты свинцовой флотации сгущаются, перемешиваются с медным купоросом для активации сфалерита и направляются на цинковую флотацию, из хвостов которой извлекается пирит. В качестве собирателя на этой фабрике применяется этиловый и амиловый ксантогенаты.

При *коллективно-селективной схеме* после измельчения руды до крупности 50-60 % класса – 0.074 мм выделяют все сульфиды (агрегаты сульфидов). С целью раскрытия сульфидов руду доизмельчают и направляют на медно-свинцовую флотацию. Сфалерит и пирит депрессируют цинковым купоросом и цианидом. Хвосты медно-свинцовой флотации после активации сфалерита медным купоросом разделяют на цинковый и пиритный концентраты.

Медно-свинцовый концентрат разделяют на медный и свинцовый после подавления галенита бихроматом калия.

При *коллективно-селективной схеме* флотации применяется операция *десорбции*, необходимая для удаления собирателя с поверхности минералов. Этой операции подвергается коллективный концентрат перед доизмельчением и его селективным разделением. Технология десорбции включает:

- обработку коллективного концентрата концентрированным раствором сернистого натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  (4-6 кг/т концентрата) при содержании в концентрате 60-65 % твёрдого в присутствии активированного угля;
- отмывку десорбированного собирателя.

#### Коллективно-селективная схема флотации полиметаллических руд на Лениногорской ОФ

На эту фабрику (рис. 6.1) поступают сульфидные полиметаллические руды с преобладанием содержания цинка над свинцом и медью. Рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, пиритом и халькопиритом. Основным рудным минералом является пирит. Размер зёрен пирита от долей мм до 10-15 мм. Основным нерудным минералом является кварц – зернистый, плотный и кристаллический. Кроме кварца присутствуют полевые шпаты, роговики, кварциты. Плотность руды  $2850 \text{ кг/м}^3$ , коэффициент крепости 16-18.

Подготовка руды включает 3 стадии дробления до крупности 90 % класса – 16 мм. Измельчение осуществляется в две стадии. Основная коллективная

флотация проводится при крупности питания 52-56 % класса – 0.074 мм и рН 8,5

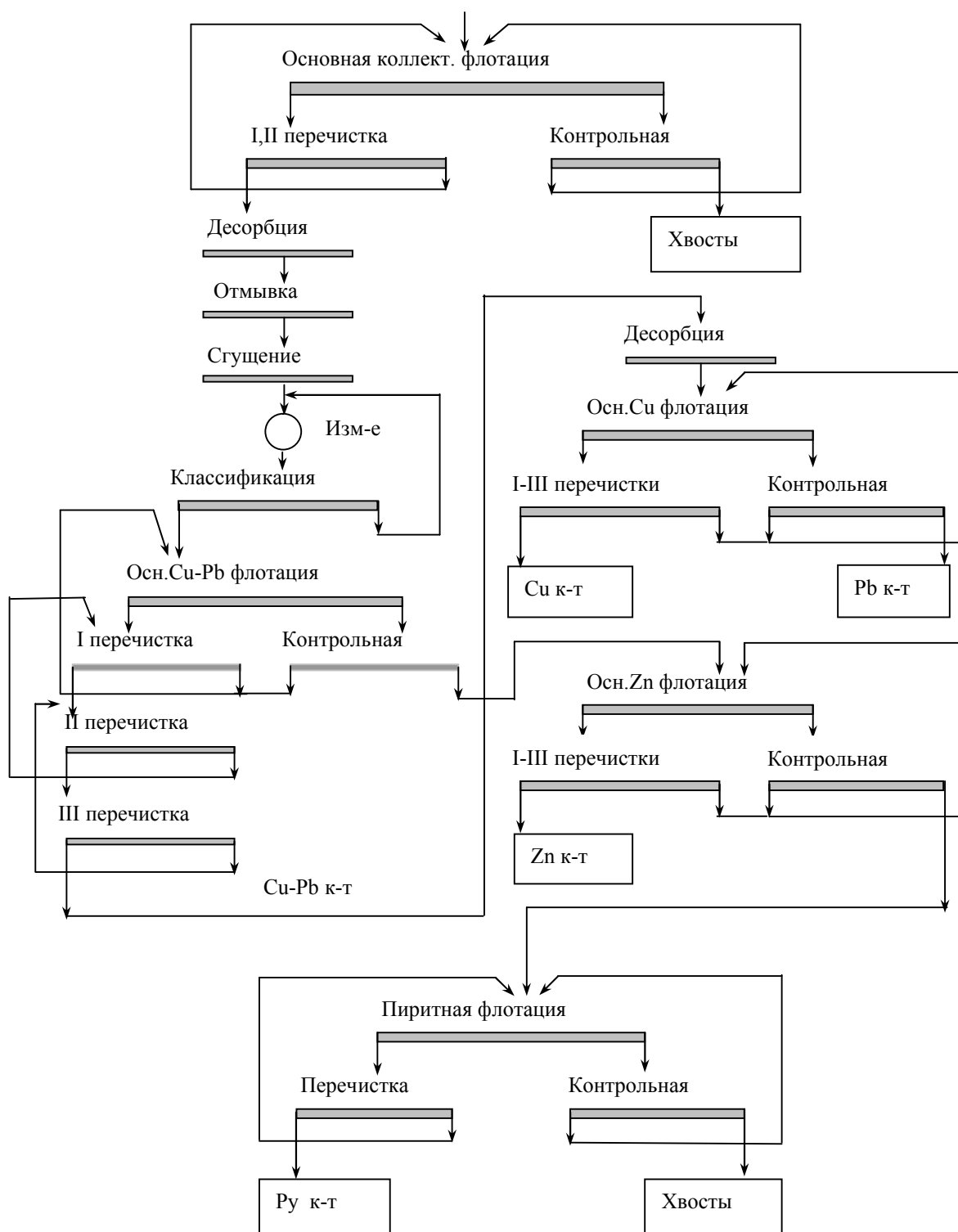


Рис. 6.1 – Технологическая схема флотации медно-свинцово-цинковой сульфидной руды на Лениногорской фабрике

– 9,5. Необходимое значение рН обеспечивается содой, которая подаётся в мельницы в количестве 300 г/т. Собиратель – бутиловый ксантогенат. Общий расход его на основную и контрольную флотации составляет 110-120 г/т. В качестве дополнительного собирателя используется трансформаторное масло (50 г/т).

Пенообразователь – смесь эфиров полиэтиленгликолей (50 г/т). Время основной коллективной флотации 7 минут, контрольной – 12 минут. Коллективный концентрат, содержащий 95 % всех сульфидных минералов, дважды переочищается ( $t_1 = 17$  мин,  $t_2 = 14,5$  мин). Хвосты коллективной флотации являются отвальными. Коллективный концентрат поступает на операцию десорбции, отмывку и доизмельчение. Десорбция осуществляется последовательно в двух чанах диаметром  $d = 1,5$  м в присутствии сернистого натрия (220 г/т) в течение 9 минут.

Коллективный концентрат после сгущения направляется на доизмельчение. Слив классификатора после депрессирования сфалерита и пирита поступает на медно-свинцовую флотацию. Расход цианида 17-25 г/т руды, цинкового купороса – 80 – 160 г/т. Медно-свинцовая флотация проводится при рН 8.4-8.8 с подачей бутилового ксантогената (2.5 – 3 г/т) и Т- 66 (7-10 г/т). Время основной флотации 11 мин.

Медно-свинцовый концентрат после 3-й перечистки направляется на селективную флотацию. Хвосты медно-свинцовой флотации являются исходным питанием цинковой флотации. Перед основной цинковой флотацией в пульпу подаётся медный купорос  $\text{CuSO}_4$  (35-40 г/т) для активации цинковой обманки  $\text{ZnS}$  (сфалерита). Расход бутилового ксантогената 4-6 г/т. Время основной цинковой флотации  $t_{\text{осн}} = 23$  мин. В контрольную флотацию подаётся 2-4 г/т бутилового ксантогената. Концентрат основной цинковой флотации подвергается 3-м перечисткам. ( $t_1 = 34$  мин,  $t_2 = 42$  мин,  $t_3 = 30$  мин).

Известь для депрессии пирита дозируется в первую перечистку. Хвосты цинковой флотации направляются на пиритную флотацию. Расход бутилового ксантогената 10 г/т, Т-66 3-4 г/т. Время флотации  $t_{\text{осн}} = 9$  мин,  $t_{\text{контр}} = 8$  мин,  $t_1 = 10$  мин,  $t_2 = 20$  мин. Хвосты контрольной пиритной флотации являются отвальными. Потери с хвостами составляют: меди -1.7 %, свинца-1.3 %, цинка-1.8 %.

Медно-свинцовый концентрат разделяется *бесцианидным методом*. Перед разделением концентрат подвергается десорбции в присутствии сернистого натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  и активированного угля. На Лениногорской фабрике впервые в мире для депрессии свинцового блеска применён железный купорос в сочетании с сульфитом натрия.

Основная медная флотация проводится в присутствии бутилового ксантогената (0.2 г/т). В 3-ю перечистку подаётся 6 г/т сульфита натрия, в контрольную – 0.6 г/т ксантогената и 0.2 г/т Т-66.

*Медный концентрат* содержит 26-28 % меди при извлечении  $\varepsilon = 64$  %.  
*Свинцовый концентрат* содержит 46-47 % свинца при извлечении  $\varepsilon = 77-83$  %.  
*Цинковый концентрат* содержит 55-56 % цинка при извлечении  $\varepsilon = 76-81$  %.

При *частично коллективной флотации* в коллективный концентрат извлекаются только сульфиды меди и свинца при депрессии сфалерита и пирита. Из хвостов медно-свинцовой флотации извлекается активированная цинковая обманка, а затем пирит.

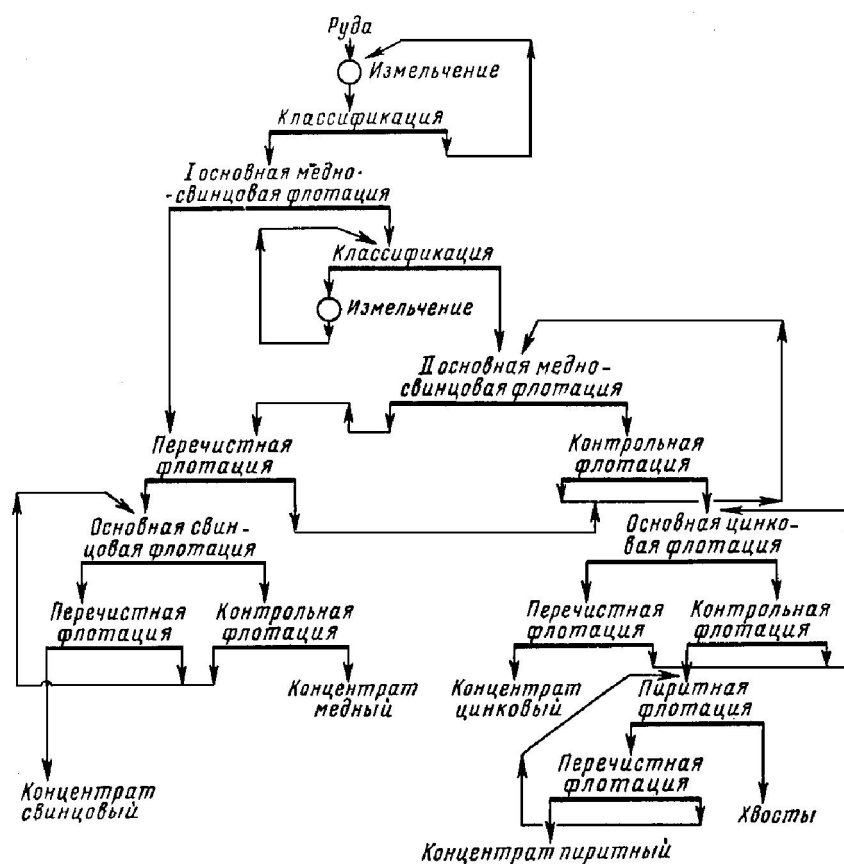


Рис. 6.2 - Схема частично коллективно-селективной флотации полиметаллических руд.

Получаемый медно-свинцовый концентрат затем разделяется (рис. 6.2). Эта схема получила довольно широкое распространение и применяется как в странах СНГ (Зырянская, Золотушинская, Березовская), так и на зарубежных (Сан-Франциско, Булиден, Раммельсберг и др.).

Разделение медно-свинцовых концентратов в промышленности осуществляется двумя методами:

- депрессией медных минералов и флотацией галенита;
- депрессией галенита и флотацией медных минералов.

Достигается это применением различных селективно действующих депрессоров или сочетанием их. Выбор того или иного режима разделения свинцовых и медных минералов зависит прежде всего от минерального состава концентратов и определяется в первую очередь присутствием вторичных сульфидных медных минералов (борнита, халькозина и ковеллина).

Одним из самых распространенных и эффективных депрессоров медных минералов является цианид. Применение его позволяет довольно четко разделять

коллективный медно-свинцовый концентрат. Галенит при этом извлекается в пенный продукт, а медные минералы концентрируются в камерном продукте, образуя медный концентрат. Цианид не депрессирует свинцовый блеск, однако при большой концентрации (повышается щелочность) может подавлять его флотацию. Увеличение содержания вторичных минералов меди в руде (более 10-12%), а следовательно, и в свинцово-медном концентрате приводит к появлению в пульпе большого количества ионов меди, так как эти минералы хорошо растворяются в цианистых растворах. Ионы меди нарушают процесс разделения медных и свинцовых минералов, образуя с ионами циана комплексные соединения, не депрессирующие медные минералы. В результате этого в свинцовом концентрате увеличивается содержание меди.

Добавление к цианиду других регуляторов (сернистого натрия, сульфита или тиосульфата натрия) позволяет снизить вредное влияние вторичных медных сульфидов и стабилизировать процесс разделения.

Иногда для депрессии медных минералов применяют комплекс цианида цинка, сочетание цианида и цинкового купороса и гипохлорит кальция.

Галенит при разделении медно-свинцовых концентратов депрессируется несколькими способами. В свое время широкое распространение получил способ депрессии галенита солями хромовой кислоты (бихроматом калия). Однако в присутствии ионов меди, перешедших в пульпу с поверхности медных минералов, процесс разделения бихроматом также нарушается вследствие того, что ионы меди, адсорбируясь на поверхности галенита, затрудняют образование гидрофильной пленки хромата свинца.

Кроме того, этот способ эффективен тогда, когда содержание свинца в медно-свинцовом концентрате позволяет получить кондиционный свинцовый концентрат без последующих перечисток, так как после подавления бихроматом плохо восстанавливается флотуемость галенита. Известен способ, использующий сочетание бихромата с сернистой кислотой и крахмалом.

## Лекция 7.

### ОБОГАЩЕНИЕ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

#### 7.1 Общие сведения.

В природном сырье молибден представлен примерно 20 минералами. Однако существенное значение имеют следующие минералы:

- Молибденит;
- Повеллит;
- Молибдит (ферримолибдит);
- Вульфенит.

Первостепенное промышленное значение имеет молибденит, на долю которого приходится около 98-99 % мировой добычи молибдена. Характеристика основных минералов молибдена приведена в таблице 7.1.

Таблица 7.1 - Характеристика основных минералов молибдена

Минерал	Хим. формула	Содерж. Мо, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Твёрдость по шк. Мооса
Молибденит	MoS <sub>2</sub>	59.94	4600-4800	1-1.5
Повеллит	CaMoO <sub>4</sub>	48.20	4250-4520	3.5
Молибдит (фер-римолибдит)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MoO <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	39.70	4500	1.5
Вульфенит	Pb MoO <sub>4</sub>	25.60	6300-7000	3.0

*Молибденит (MoS<sub>2</sub>)* является самым распространённым молибденовым минералом. Для него характерна ассоциация с кварцем. В гидротермальных жильных месторождениях сопутствующими минералами являются пирит, вольфрамит, полевые шпаты, слюды, барит, флюорит, касситерит, рутил. В порфириновых медно-молибденовых месторождениях молибден ассоциирует с халькопиритом и пиритом.

Молибденит характеризуется сложной кристаллической решеткой. Каждый слой из атомов молибдена расположен параллельно между двумя слоями атомов серы. В слое действуют сильные атомные связи, между слоями - слабые молекулярные силы. Поэтому молибденит обладает совершенным расщеплением и относится к минералам с аполярной поверхностью кристаллов.

При измельчении он расщепляется в виде чешуек или листовидных частиц. По этой причине молибденит обладает высокой природной гидрофобностью, практически не смачивается водой, но легко взаимодействует с углеводородными маслами.

Типичными собирателями для молибденита являются аполярные реагенты: керосин, трансформаторное масло, машинные масла и т.д.

Благодаря высокой гидрофобности, значительно превышающей гидрофобность сопутствующих минералов, молибденит хорошо флотируется при pH 8-8,5. Извлечение достигает 95 % независимо от низкого содержания в исходной руде (0,06 %).

Собирателями для молибденита являются также ксантогенаты и аэрофлоты. Как правило, при флотации молибденита применяется сочетание керосина и ксантогенатов. Анионные собиратели (ксантогенаты) десорбируются с поверхности молибденита ионами OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> при высокой концентрации.

Депрессорами молибденита являются крахмал, декстрин и другие органические коллоиды. Его флотационная активность полностью подавляется после высокотемпературного окислительного обжига.

*Повеллит (CaMoO<sub>4</sub>)* – продукт окисления молибденита. Встречается в зоне окисления молибденовых месторождений, часто в виде плёнок на молибдените. Флотируется жирными кислотами и их солями в щелочной среде. При высоком содержании повеллита его извлекают из хвостов сульфидной флотации. Наличие кальциевых минералов в руде (апатит, кальцит) затрудняет получение богатых повеллитовых концентратов.



Из вольфрамо-молибденовых руд повеллит извлекается вместе с шеелитом в коллективный концентрат, затем разделяется гидрометаллургическим способом.

*Ферримолибдит* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) - встречается в зоне окисления молибденовых месторождений. Он является продуктом окисления молибденита в присутствии железосодержащих минералов. Флотируется жирными кислотами значительно хуже повеллита.

В содовой среде получают концентраты с содержанием менее 1 %  $\text{MoS}_2$ , доводка которых осуществляется гидрометаллургическим методом.

*Вульфенит* хорошо обогащается гравитационным методом, так как имеет большую плотность –  $6800 \text{ кг/м}^3$ . В рудах встречается в зонах окисления свинцово-цинковых и молибденовых месторождений.

В таблице 7.2 приведены технические требования, которым должны отвечать молибденовые концентраты.

Таблица 7.2 – Технические требования к молибденовым концентратам

Марка концентрата	Содержание, %					
	Mo, не менее	Примесей, не более				
		SiO <sub>2</sub>	As	Sn	P	Cu
КМФ-1	51	5	0.04	0.03	0.03	0.4
КМФ-2	48	7	0.06	0.05	0.04	0.8
КМФ-3	47	9	0.07	0.07	0.05	1.5
КМФ-4	45	12	0.07	0.07	0.05	2.5

Молибден наиболее широко используется как добавка при производстве легированных, нержавеющей, жароустойчивых и других сталей и сплавов. Добавка молибдена к сплавам улучшает их структуру, механические (сопротивление разрыва и удара, твердость), антикоррозийные и другие свойства, а также повышает их тугоплавкость.

#### 7.2 Схемы и реагентные режимы флотации молибденовых руд

В зависимости от вещественного состава молибденосодержащие руды можно подразделить на три основных типа: *молибденовые сульфидные, медно-молибденовые и молибдено-вольфрамовые.*

*Молибденовые и медно-молибденовые руды* обогащаются только флотацией. При наличии в этих рудах других ценных минералов (вольфрамит, касситерит, монацит и др.) применяются гравитация, магнитная сепарация. Первичная флотация сульфидов молибдена и меди из руд не представляет трудностей, но доведение черновых концентратов и разделение коллективных медно-молибденовых продуктов требуют многих технологических процессов: обогатительных, химических, металлургических. При наличии в руде или в коллективных концентратах окисленных форм молибдена процесс разделения еще больше усложняется.

При обогащении сульфидных молибденовых руд получают молибденовые концентраты, содержащие 51-55 % молибдена при извлечении 90-92 %.

При обогащении медно-молибденовых руд получают медные концентраты с содержанием 21-32 % меди при извлечении 75-95 % и молибденовые концентраты с содержанием 40-57 % молибдена при извлечении от 45-55 до 80-86 %.

Молибденовые руды, содержащие молибденит и небольшое количество сульфидов тяжелых металлов, перерабатываются по простой схеме. Исходная руда обычно измельчается до крупности 50-55% класса -0,074 мм. Основную флотацию проводят в щелочной среде при pH 7,5-8. В качестве регулятора среды применяют соду (1,5-2 кг/т). Концентрат основной флотации после доизмельчения перечищают от трех до шести раз. Для депрессии кварца используют жидкое стекло, для депрессии сульфидов тяжелых металлов подают сернистый натрий. Собирателями для флотации молибденита служит керосин, дизельное топливо или трансформаторное масло (150-200 г/т), а также ксантогенаты. В контрольную и основную флотацию подается вспениватель - терпинеол.

Сульфидно-окисленные молибденовые руды перерабатываются по схеме последовательной флотации молибденита и повеллита. Вначале флотируют сульфиды. При этом молибденит легко извлекается с применением керосина (270 г/т) и ксиленола (85 г/т). Из хвостов контрольной сульфидной флотации извлекается повеллит с применением олеиновой кислоты (80 г/т) и керосина (180 г/т). Для депрессии пустой породы подается жидкое стекло (500 г/т). Сульфидный молибденовый концентрат доизмельчается, перечищается с жидким стеклом и подвергается пропарке с сернистым натрием для депрессии сульфидов. В перечистки молибденового сульфидного концентрата сернистый натрий подается в количестве до 2 кг/т.

### 7.3 Схемы и реагентные режимы флотации медно – молибденовых руд.

Наибольшее значение имеют порфиновые медно-молибденовые руды. При обогащении этих руд получают медные, молибденовые, а иногда пиритные концентраты. Руды характеризуются сравнительно крупной вкрапленностью молибденита и пирита, а также наличием тонковкрапленных минералов меди. Это обстоятельство вызывает необходимость применения стадийных схем обогащения. По этим схемам при сравнительно грубом измельчении руды до 45-55 % класса – 0,074 мм получают коллективный медно-молибденовый концентрат и отвальные хвосты. Грубый коллективный медно-молибденовый концентрат после доизмельчения до 90-95 % класса – 0,074 поступает на доводку (2-3 перечистки). После этого коллективный концентрат направляется на селективную флотацию.

При флотации медно-молибденовых руд в качестве собирателя для медных минералов применяют ксантогенаты, дитиофосфаты. Эти реагенты эффективно извлекают и молибденовые минералы. Пирит депрессируют известью при pH 9-11,5.

Основной проблемой при обогащении медно-молибденовых руд является разделение медно-молибденовых концентратов. Разделение может быть осуществлено путём депрессии медных минералов и флотации молибденовых и наоборот. Этой операции предшествует десорбция.

В промышленной практике нашли применение такие методы разделения коллективных медно-молибденовых концентратов:

- извлечение молибденита при депрессии сульфидов меди и пирита методом «паровой» флотации с сернистым натрием, который при больших расходах де-

сорбирует собиратель с поверхности сульфидов меди и пирита и не влияет влияния на флотуемость молибденита;

- флотация молибденита и депрессия сульфидов меди и пирита после окислительной пропарки коллективного концентрата (на протяжении 40-60 мин.) в известковой среде при плотности пульпы 55-65 % твердого. Пропарка в известковой среде способствует разрушению и снятию с поверхности сульфидов меди и пирита пленки собирателя и окислению поверхности этих сульфидов. Иногда для интенсификации пропарки в процесс дополнительно подается воздух;

- флотация молибденита и депрессия сульфидов меди и пирита после низкотемпературного окислительного обжига коллективного концентрата при температуре 260– 330°С. В процессе обжига окисляется поверхность сульфидов меди и железа, разрушается пленка собирателей на всех сульфидах (в том числе пленка аполярного реагента на поверхности молибденита) без окисления самой поверхности. После обжига производится репульпация концентрата с последующей флотацией молибденита нейтральными маслами;

- депрессия сульфидов меди и железа гидросульфидом натрия, сульфидом или гидросульфидом аммония и флотация молибденита;

- флотация молибденита и депрессия сульфидов меди и железа феррицианидами или цианидом натрия в слабощелочной среде вместе с сульфатом цинка;

- депрессия сульфидов меди и железа с помощью окислителей - перекиси водорода, гипохлорида натрия и др.;

- депрессия молибденита органическими коллоидами (крахмал, декстрин) и флотация сульфидов меди. Коллективный концентрат перед флотацией сульфидов меди сгущается для удаления в слив аполярных реагентов, остаток которых на поверхности молибденита затрудняет депрессию молибденита крахмалом или декстрином.

Для разделения очень сложных за вещественным составом медно-молибденовых концентратов применяют соединение двух-трех и больше из названных методов.

Для получения высококачественных молибденовых концентратов число перечисленных операций колеблется от 5 до 14 в зависимости от типа руды. Перечисленные операции объединяются с другими технологическими операциями, такими, как измельчение, термическая обработка и т.д.

#### 7.4 Технологическая схема флотации медно – молибденовых руд на фабрике Пинто Вэлли (США).

На фабрике перерабатываются медно-порфиновые руды с содержанием 0,44 % меди и низким содержанием молибдена (рис.7.1). В результате обогащения получают медный концентрат с содержанием 28 % меди и молибденовый концентрат с содержанием 51 % молибдена (85 % молибденита) и 1,5 % меди. Фабрика ежедневно выдает 4,35 т молибденового концентрата при содержании 51 % молибдена.

Основным медным минералом является халькопирит. Молибден представлен молибденитом.



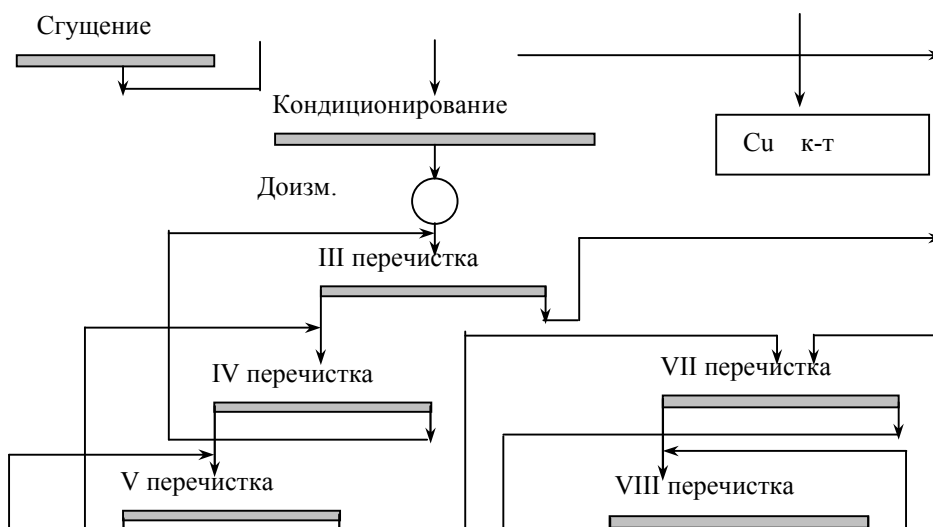
Подготовка руды включает трёхстадийное дробление до крупности 0-18 мм. Измельчение осуществляется в одну стадию в шаровых мельницах. Мельницы работают в замкнутом цикле с гидроциклонами (на одну мельницу одна батарея циклонов из 8 штук,  $d = 700$  мм). Слив гидроциклонов крупностью 51,3 % класса – 0,074 мм с содержанием твёрдого 30 % поступает на медно-молибденовую флотацию.

После двух перечисток Cu-Mo концентрат с содержанием молибдена 0.6-0.8 % поступает на сгущение до 35-55 % твёрдого и подаётся на разделение.

В Cu-Mo цикле медные минералы депрессируются реагентом «Ноукс» (продукт взаимодействия  $P_2S_5$  и NaOH) с расходом 2,25-3,6 кг/т. Молибденовые минералы флотируются изобутиловым ксантогенатом. Медный концентрат является камерным продуктом основной молибденовой флотации.

Молибденовый концентрат подвергается двум перечисткам. Концентрат второй перечистки, содержащий 15-20 % молибдена, сгущается до содержания твёрдого 50 % и доизмельчается. Доизмельчённый концентрат подвергается ещё 7 перечисткам (III – IX).

*Реагентный режим.* Перед основной молибденовой флотацией подаётся собиратель – солярка с расходом 0,09 – 1,35 кг/т. Депрессор – Ноукс с расходом 2.25-3.6 кг/т. Регулятор среды – известь (pH =11). Время кондиционирования 40-80 мин. Перед 1-м доизмельчением молибденового концентрата расход солярки составляет 2.25 кг/т. Перед 3-й перечисткой флотацией подаётся реагент Ноукс с расходом 2.7-5.4 кг/т.



## Лекция 8.

### ОБОГАЩЕНИЕ МЕДНО – НИКЕЛЕВЫХ РУД

В природе насчитывается около 45 никелевых минералов. Однако промышленное значение имеет сульфид никеля – пентландит  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$  (содержание Ni = 22 %, плотность  $5000 \text{ кг/м}^3$ , твёрдость 3-4). Кроме пентландита никельсодержащими минералами являются никеленосный пирротин, миллерит NiS.

Основные медные минералы – халькопирит, кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , талнахит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ , борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Медно – никелевые руды делятся на вкрапленные и сплошные.

Тонкое прораствание сульфидов меди и никеля не позволяет получить богатые никелевые концентраты (содержание никеля около 10 %). Медные концентраты



Крупность измельчения руды, которая поступает в межцикловую флотацию, составляет 40-50 % класса -0,074 мм; в основную флотацию - 60-80 % этого класса; промпродукты часто измельчаются до крупности 100 % класса -0,044 мм.

Основная флотации проводится в щелочной среде при  $pH = 9-10$ . Щелочная среда обычно создается содой, но иногда регуляторы среды не применяются. Как собиратели используют бутиловый или амиловый ксантогенаты, а также сочетание амилового и изопропилового ксантогенатов, бутилового ксантогената и аэрофлота и др. Ксантогенат часто загружают в мельницу, чтобы обеспечить взаимодействие собирателя с свежераскрытой неокисленной поверхностью пирротина. Как вспениватели чаще всего используются Т-80 и сосновое масло. При необходимости применяют медный купорос как активатор пирротина.

Минералы породы, главным образом флотационно активные силикаты, депрессируют жидким стеклом, карбоксиметилцеллюлозой, и реже сульфозэфирами целлюлозы, медноамиачными растворами целлюлозы и др. Нужно отметить, что карбоксиметилцеллюлоза является более активным депрессором силикатов, чем жидкое стекло.

Коллективный медно-никелевый концентрат разделяется флотацией медных и депрессией никелевых минералов (рис. 8.2).

Депрессия никелевых минералов достигается загрузкой извести до  $pH = 11-11$ , декстрина, пропаркой с известью, сочетанием извести и цианида при повышенной (до  $35^{\circ}C$ ) температуре пульпы в перечистных операциях, сочетанием извести и декстрина, извести и сульфита натрия. Часто коллективный концентрат перед селекцией или после первого приема медной флотации дополнительно измельчается.

При необходимости разделения коллективного концентрата коллективная флотация проводится без подачи медного купороса, так как он активизирует никелевые минералы и затрудняет следующую селекцию. В этом случае обычно в коллективный концентрат, который получают в щелочной среде, извлекают халькопирит и пентландит. Известь применяется для депрессии пирротина, который потом активизируется медным купоросом и флотируется в пирротиновый концентрат. Пирротиновый концентрат объединяется с никелевым концентратом или направляется на металлургическую переработку для извлечения из него железа, серы и никеля.

*Сплошные руды*, в которых сульфиды представлены в основном халькопиритом, пентландитом и пирротинном, а соотношение меди и никеля не превышает единицы, обогащаются по таким же схемам, что и вкрапленные руды.

Значительно большую сложность представляет обогащение сплошных руд, которые содержат кроме халькопирита такие сульфиды меди как талнахит  $Cu_9Fe_8S_{16}$ , кубанит  $CuFe_2S_3$ , моихукит  $Cu_9Fe_9S_{16}$  и имеют соотношение меди и никеля больше единицы. Для переработки таких руд разработана технологическая схема с предварительным обогащением крупной руды в тяжелых суспензиях.

Руда подвергается двухстадиальному дроблению до крупности -100 мм, после чего направляется на промывку и контрольное грохочение по классу 8 мм. Надрешетный продукт грохотов обогащается в тяжелой ферросилициевой суспензии



плотностью  $3000\text{--}3100\text{ кг/м}^3$ , где происходит отделение вкрапленной руды от жильной. Хотя в данном случае легкая фракция не является отвальной, но основная масса тяжелой фракции, которая поступает на селективную флотацию, представлена материалом стабильного состава с чистой минеральной поверхностью (не обработанная реагентами), что облегчает селекцию.

Тяжелая фракция, которая получена в результате обогащения в тяжелой ферросилициевой суспензии плотностью  $3000\text{--}3100\text{ кг/м}^3$ , измельчается до

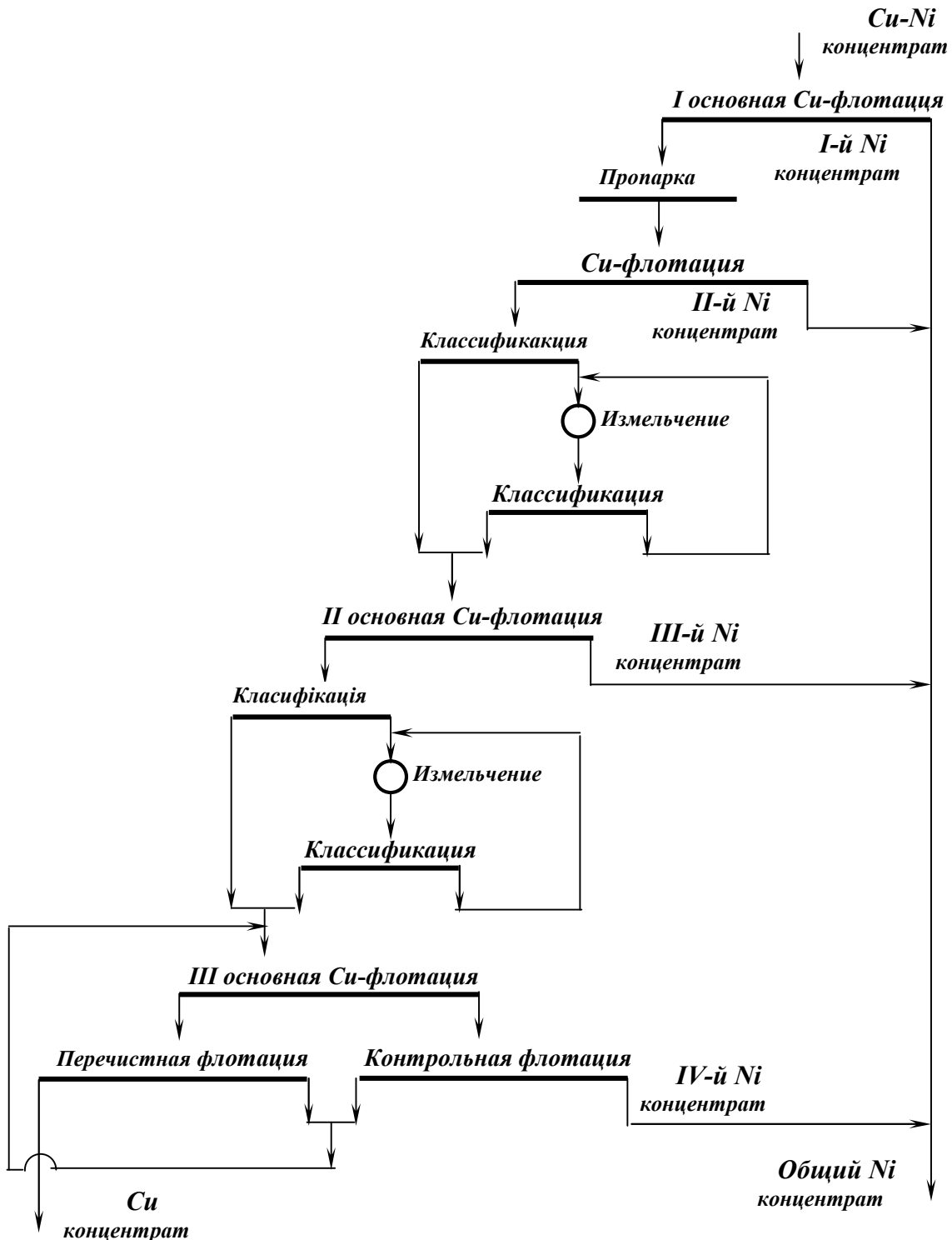


Рис. 8.2 – Схема селективной флотации медно-никелевых концентратов.

кружности 85-85 % класса  $-0,044$  мм, подвергается аэрации на протяжении 15-15 мин. и обогащается по схеме прямой селективной флотации с последовательным выделением медного, никелевого и пирротинового концентратов. Собиратель - бутиловый аэрофлот - загружается в процесс аэрации. Как вспениватель применяют метилизобутилкарбинол, как активатор медных минералов - сульфит натрия. Из отходов медной флотации после их сгущения получают богатый никелевый концентрат, в который извлекается основная часть пентландита. Флотация проводится соединением бутилового ксантогената и метилизобутилкарбинола.

Пирротин извлекается флотацией из отходов никелевого цикла с использованием бутилового ксантогената и метилизобутилкарбинола, но при меньших расходах, чем при никелевой флотации.

Из легкой фракции после ее измельчения до 80 % класса  $-0,074$  мм и флотации с применением бутилового ксантогената и вспенивателя Т-80 получают коллективный концентрат и отвальные отходы. Коллективный концентрат после пропарки с известью и измельчения разделяют на медный (пенный продукт) и бедный никелевый концентраты.

## Лекция 9.

## ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Промышленное значение окисленных руд невелико. Часто окисленные руды встречаются вместе с сульфидными. Однако встречаются и самостоятельные месторождения окисленных руд.

Окисленные и смешанные (сульфидно-окисленные) руды являются трудным объектом обогащения, что обусловлено следующими причинами:

– полезные минералы в этих рудах представлены карбонатами, сульфатами, гидратами, силикатами, фосфатами, сульфатами (в смешанных рудах) и другими соединениями, которые обладают различной флотуемостью. Поэтому очень трудно подобрать универсальный реагентный режим, который обеспечил бы эффективное извлечение всех минеральных форм каждого металла в одноименные концентраты;

– ассоциация полезных минералов с пустой породой (особенно с гидроокислами железа) иногда настолько тесная, что исключает раскрытие части минералов при экономично и технологично принятой степени измельчения;

– окисленные и смешанные руды, как правило, сильно разрушены, выветрены и ожелезненны, что является причиной наличия в них растворимых солей и охристо-глинистых шламов, которые оказывают отрицательное влияние на флотацию.

При флотации окисленных и смешанных руд цветных металлов могут быть использованы следующие методы:

– предварительная сульфидизация (с применением сульфидизаторов типа  $Na_2S$ ,  $(NH_4)_2S$  при последующей флотации собирателями, которые применяются при флотации сульфидов. Этот метод применяется наиболее часто;

– непосредственная флотация с использованием оксигидрильных (карбоксильных) собирателей (мыла, жирные кислоты). Этот метод обеспечивает высокое извлечение полезных минералов, однако не получил широкого применения вследствие малой селективности действия карбоксильных собирателей;

– комбинированный метод, сущность которого заключается в обработке измельченной руды раствором серной кислоты для выщелачивания меди, цементации меди железом и последующей флотации цементной меди с нерастворимыми сульфидами. Такое сочетание гидрометаллургии с флотацией обеспечивает высокое извлечение меди из окисленных труднообогатимых руд;

– непосредственная флотация с применением меркаптанов. Этот метод не получил распространения вследствие неприятного запаха меркаптанов.

## 9.1. Медные окисленные и смешанные руды

Основные медные окисленные минералы:

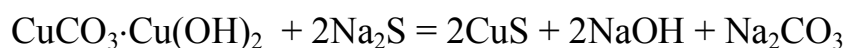
- Малахит -  $Cu_2CO_3(OH)_2$ ;
- Азурит –  $Cu_3CO_3(OH)_2$ ;

- Брошантит –  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ;
- Атакамит -  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ;
- Хризоколла -  $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- Куприт -  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
- Тенорит –  $\text{CuO}$

Медные смешанные и окисленные руды перерабатываются флотационными, комбинированными и гидрометаллургическими методами.

*Флотация с предварительной сульфидизацией.*

Окисленные медные минералы, которые имеют практическое значение – малахит, азурит и куприт – хорошо флотируются сульфгидрильными собирателями, однако после обязательной предварительной сульфидизации сернистым натрием. Сульфидизация осуществляется с помощью сернистого или гидросернистого натрия при нормальной температуре в течение 0.5–1 мин. Расход сульфидизатора не должен быть избыточным, иначе образуется рыхлая сульфидная плёнка, которая легко отслаивается от минерала. Обычно расход сернистого натрия при флотации смешанных и окисленных руд составляет 0.3 – 2 кг/т. Ниже показан принцип сульфидизации малахита.



Величина pH при флотации смешанных и окисленных руд обычно находится в пределах 9 – 11. Малахит и азурит могут также флотироваться жирными кислотами и их мылами, и в меньшей степени – алкилсульфатами.

Очень плохой флотируемость отличается хризоккола. Реагентные режимы её флотационного извлечения очень сложные и малоэффективные.

Окисленные медные минералы флотируются либо совместно с сульфидными, либо после флотации сульфидных. В первом случае сульфидизатор загружается вместе с питанием флотации в камеры флотомаши. Если сначала флотируются сульфидные минералы, то с питанием флотации иногда также подают небольшое количество сернистого натрия для связывания в объеме ионов тяжелых металлов. Расход сульфидизатора при флотации смешанных и окисленных руд составляет 0,3 – 2 кг/т. В качестве собирателя чаще применяют бутиловый и амиловый ксантогенаты, иногда совместно с аэрофлотами и машинным маслом. Значение pH при флотации этих руд находится в пределах 9 – 11.

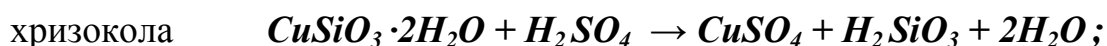
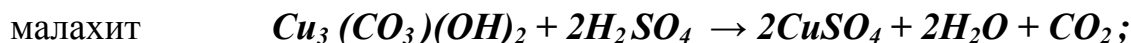
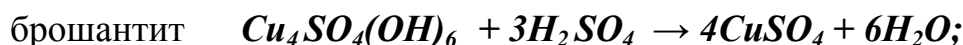
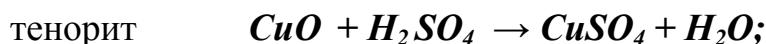
При флотации смешанных сульфидно-окисленных руд обычно сначала флотируют сульфиды при небольших расходах сернистого натрия, которые необходимы для связывания ионов тяжелых металлов в объеме пульпы, а затем осуществляется сульфидизация и флотация окисленных минералов. В ряде случаев применяют совместную флотацию окислов и сульфидов.

При применении предварительной сульфидизации схемы флотации окисленных руд практически не отличаются от схем флотации сульфидных руд.

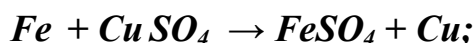
*Комбинированный метод.*

При переработке смешанных и окисленных руд комбинированными методами наиболее часто применяется метод В.Я. Мостовича. Метод включает:

– выщелачивание окисленной меди серной кислотой по реакциям:



– осаждение (цементацию) меди, которая перешла в раствор, металлическим железом:



– флотацию цементной меди.

Обогащение окисленных медных руд осуществляется по схеме, приведенной на рис. 9.1. В соответствии с схемой руда перед выщелачиванием измельчается до крупности 50% класса  $-0,074$  мм. Окисленные минералы растворяются в слабых растворах серной кислоты (0,5 – 3 %) с образованием сернокислой меди. Расход серной кислоты (от нескольких кг до 40 кг/т) для выщелачивания определяется составом руды. Сульфидные минералы, которые присутствуют в руде, растворяются незначительно. Из окисленных минералов наиболее быстро

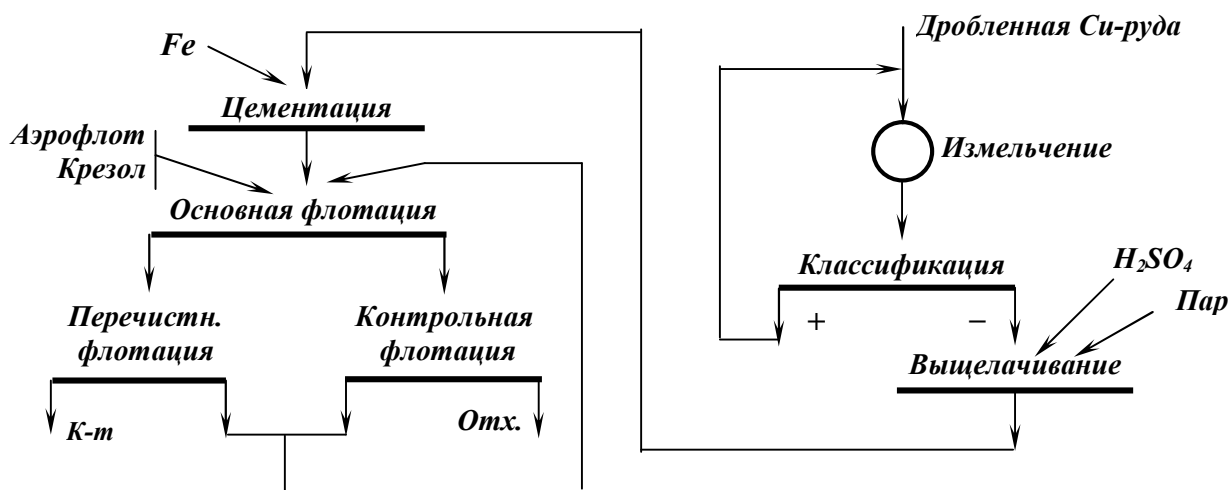


Рис. 9.1 – Схема комбинированного процесса флотационно-гидрометаллургической переработки окисленных и смешанных медных руд.

растворяются малахит и азурит, медь из фосфатов и алюмосиликатов растворяется медленно и не полностью. Продолжительность выщелачивания составляет от 10 до 60 мин.

При обработке упорных руд выщелачивание необходимо проводить с подогревом пульпы до температуры  $45 - 70^{\circ}C$  (например, паром).

Как осадитель при цементации меди может быть использовано измельченное до 0,074 – 0,100 мм губчатое железо, чугунная стружка или скрап. Расход осадителя до 20 кг/т, продолжительность цементации 5 – 20 мин.

Вследствие того, что цементная медь быстро окисляется, перемешивание в чанах осуществляется без аэрации. Окисленная цементная медь легко переходит в раствор под действием кислоты, чтобы избежать этого процесс цементации осуществляется с повышенной скоростью, что достигается достаточным количеством железа. Цементная медь флотируется легко, в качестве собирателей для цементной меди применяют бутиловый и изопропиловый аэрофлот.

#### *Процесс сегрегации.*

Процесс сегрегации является другим методом комбинированной переработки упорных окисленных медных руд. Метод заключается в восстановительном обжиге медной руды в присутствии кокса и поваренной соли или хлористого кальция (1–3 % от массы руды) продолжительностью 1 час при температуре 700 – 800°C. В результате медь восстанавливается до металла с одновременным укрупнением восстановленных частиц. Полученный огарок охлаждают без доступа воздуха и после измельчения флотируют в кислой среде ксантогенатами с добавкой вспенивателя.

## 9.2 Флотация окисленных цинковых и свинцовых руд

В окисленных цинковых рудах промышленное значение имеют смитсонит ( $ZnCO_3$ ) и каламин ( $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ ), некоторые другие цинковые минералы – цинкит, вилемит, франклинит имеют второстепенное значение.

Окисленные цинковые минералы, и прежде всего смитсонит и каламин, очень плохо подвергаются сульфидизации. Кроме того, эти минералы присутствуют в зоне окисления руд цветных металлов, где есть не только обычные железосодержащие минералы, но и растворимые соли, которые нивелируют флотационные свойства окисленных минералов и значительно усложняют их селективную флотацию.

Наиболее перспективными методами извлечения окисленных цинковых минералов из руд являются *метод Девиса-Андреевой* и *метод Рея*.

По первому методу окисленные минералы цинка сульфидизируются при температуре 40 – 60° С в течение 20 – 25 минут, активируются медным купоросом и флотируются сульфгидрильным собирателем. Недостатки метода Девиса-Андреевой, которые ограничивают его применение: неприменимость для флотации руд с высоким содержанием железа, недостаточная эффективность процесса по отношению к силикатам цинка, а также необходимость подогрева пульпы до 50-50°C.

По второму методу окислы цинка флотируются высшими первичными аминами (катионными собирателями) после предварительной сульфидизации при обычной температуре. Расход амина 80-170 г/т. Метод Рея лишен недостатков метода Девиса-Андреевой и обеспечивает более высокие и стабильные технологические показатели.

Основными окисленными минералами свинца являются: церуссит  $PbCO_3$ ; англезит  $PbSO_4$ ; Пироморфит  $Pb_5[PO_4]_3Cl$ ; Крокоит  $PbCrO_4$ ; Вульфенит  $PbMoO_4$ ; плюмбоярозит  $PbFe_6[SO_4]_4OH_{12}$ .

Из окисленных свинцовых минералов лучшей флотуемостью обладает церуссит, англезит и вульфенит флотуются труднее, наиболее труднофлотуемый минерал свинца - плюмбоярозит.

Окисленные свинцовые минералы флотуются сульфгидрильными минералами после предварительной сульфидизации сернистым натрием  $Na_2S$ .

В отличие от малахита, для церуссита ( $PbCO_3$ ) требуется глубокая сульфидизация, при этом отслаивание плёнки не наблюдается. Расход  $Na_2S$  составляет 200 – 300 г/т. Сульфидизация производится в контактных чанах или непосредственно во флотомашинах. Иногда сульфидизатор загружают в измельчение.

Для окисленных свинцовых минералов возможно применения флотации жирнокислотными собирателями - олеиновой кислотой, олеатом натрия, нафтеновыми кислотами, таловым маслом. Однако использование этих собирателей ограничивается рудами, которые не содержат доломита, известняков, окислов железа, которые также хорошо флотуются оксигидрильными собирателями, а их депрессия жидким стеклом часто не эффективна.

Наиболее широкое распространение имеют смешанные сульфидно-окисленные руды, в которых содержится 15-80 % свинца в виде окисленных минералов (в основном, в виде церуссита и англезита). Эти руды в зависимости от соотношения между сульфидными и окисленными минералами обогащаются флотацией по схемам двух типов: отдельной или совместной флотации.

По схеме отдельной флотации обогащают руды, в которых соотношение сульфидных и окисленных форм свинца составляет 1:1. По такой схеме при небольших расходах сернистого натрия и собирателя флотуют галенит, а потом после сульфидизации сернистым натрием - окисленные свинцовые минералы. При этом большая концентрация сернистого натрия в пульпе обычно ухудшает процесс сульфидизации и свинцовые минералы могут даже депрессироваться, а селективность флотации резко снижаться. Поэтому применяется порционная подача сернистого натрия, которая обеспечивает образование на поверхности окисленных минералов стойкой сульфидной пленки.

В практике обогащения смешанных свинцовых руд наибольшее распространение получила схема совместной флотации галенита и окисленных свинцовых минералов после сульфидизации последних.

## Лекция 10.

## ОБОГАЩЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ РУД

В природе известно 16 оловосодержащих минералов. Основным промышленным минералом является касситерит  $\text{SnO}_2$  (содержание олова 78.8 %, плотность 6800 – 7100 кг/м<sup>3</sup>, твёрдость 6 – 7). Меньшее значение имеет сульфид олова – станнин  $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{SnS}_2$ , содержащий 27.5 – 29.5 % олова.

Промышленные оловосодержащие руды подразделяются на россыпные и коренные. Из россыпей добывается около 70 % олова. Минимальное промышленное содержание олова в россыпях – 200 г/м<sup>3</sup>.

Коренные месторождения подразделяются на кварц – касситеритовые и сульфидно – касситеритовые.

Состав оловянных продуктов, получаемых на обогатительных фабриках, различен. Содержание олова в них колеблется от 5 до 60 %. Наиболее богатые концентраты получают из россыпей (КО). Из коренных руд получают зернистые концентраты (КОЗ), которые направляются на доводочные фабрики. Шламовые оловянные концентраты, получаемые гравитационными и флотационными методами (КОШ), идут для плавки на черновое олово 2-го сорта. Из концентратов марки КОС (свинцовистые) получают черновой свинцовисто – оловянный сплав. Технические требования к оловянным концентратам приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Технические требования к оловянным концентратам

Марка концентрата	Содержание, %						
	Sn не менее	Примесей не более					
		Pb	As	S	Cu	Zn	WO <sub>3</sub>
КО-1	60	2	0.3	Не нормируется			3
КО-2	45	2	0.3	Не нормируется			3
КОЗ-1	30	2	Не нормируется				5
КОЗ-2	15	2	Не нормируется				5
КОШ-1	15	2	2	5	0.5	3	5
КОШ-2	8	2	1.5	5	0.5	3	5
КОШ-3	5	3	0.5	Не нормируется			5
КОС-1	15	5	2	15	0.5	3	5
КОС-2	8	5	1.5	15	0.5	3	5
КОС-3	5	5	0.5	Не нормируется			5

Оловянные руды и россыпи обогащаются главным образом гравитацион-



ными методами с использованием шлюзов, отсадочных машин, концентрационных столов и винтовых сепараторов. Схемы обычно включают дезинтеграцию, промывку и концентрацию касситерита. Промывка и обогащение на шлюзах применяются при крупности зёрен  $> 0.2$  мм. Отсадочные машины применяются для крупновкрапленных руд (2 – 20 мм) при этом извлечение составляет 90 %. Доводка грубых концентратов осуществляется на концентрационных столах (крупность частиц 0.1 – 2 мм).

При обогащении коренных руд схемы усложняются из – за сложности состава минералов. При этом кроме гравитационных методов используется флотация, магнитные и электрические методы.

При подготовке руды к обогащению следует учитывать хрупкость касситерита, склонность к ошламованию. Около 70 % потерь олова связано с уносом в слив гравитационных аппаратов тонковкрапленного касситерита.

На некоторых фабриках в голове процесса применяется обогащение в тяжелых суспензиях. Это позволяет выделить в отвальные хвосты значительную часть пустой породы (30 – 35 %), снизить расходы на измельчение.

Большое распространение при обогащении оловянных руд получили винтовые сепараторы (класс 0.1 – 3 мм), применяемые вместе с отсадочными машинами и концентрационными столами.

В результате гравитационного обогащения получают черновой концентрат с содержанием олова около 20%. Черновой концентрат направляется на доводочную фабрику для доведения до кондиции. В результате доводки из черного концентрата удаляются вредные примеси.

Доводка может осуществляться флотогравитацией на концентрационных столах для удаления сульфидов крупностью 3 – 4 мм. Для извлечения сульфидов такой крупности может применяться пенная сепарация.

Магнетит и гематит, содержащиеся в первичных концентратах, удаляются перед гравитационным обогащением магнитной сепарацией.

Доизвлечение ошламованного касситерита может осуществляться флотацией с применением жирных кислот. При наличии в шламах сульфидов, последние флотируются в начале процесса. В настоящее время флотация не получила широкого применения.

#### Технологическая схема обогащения коренных оловянных руд на фабрике «Юнион Тин» (ЮАР)

Исходная руда, содержащая 0.58 % олова, после дробления обогащается в тяжелой суспензии. Лёгкая фракция удаляется в хвосты. Тяжёлая фракция (выход 39.1 %, содержание олова 1.26 %) измельчается и направляется на классификацию в гидроциклоны. Пески циклонов обогащаются на концентрационных столах, слив идёт на сульфидную флотацию (рис. 9.1).

Сульфидные концентраты удаляются в отвал. Хвосты сульфидной флотации обогащаются на концентрационных столах и винтовых сепараторах. После удаления из черного оловянного концентрата магнитных материалов и оставшихся сульфидов, гравитационный оловянный концентрат содержит 54 % олова при из-

влечении 48 %. В шламах содержится до 0.85 % олова, которое извлекается флотацией. Флотоконцентрат содержит 27 % олова при  $\epsilon = 35$  %.

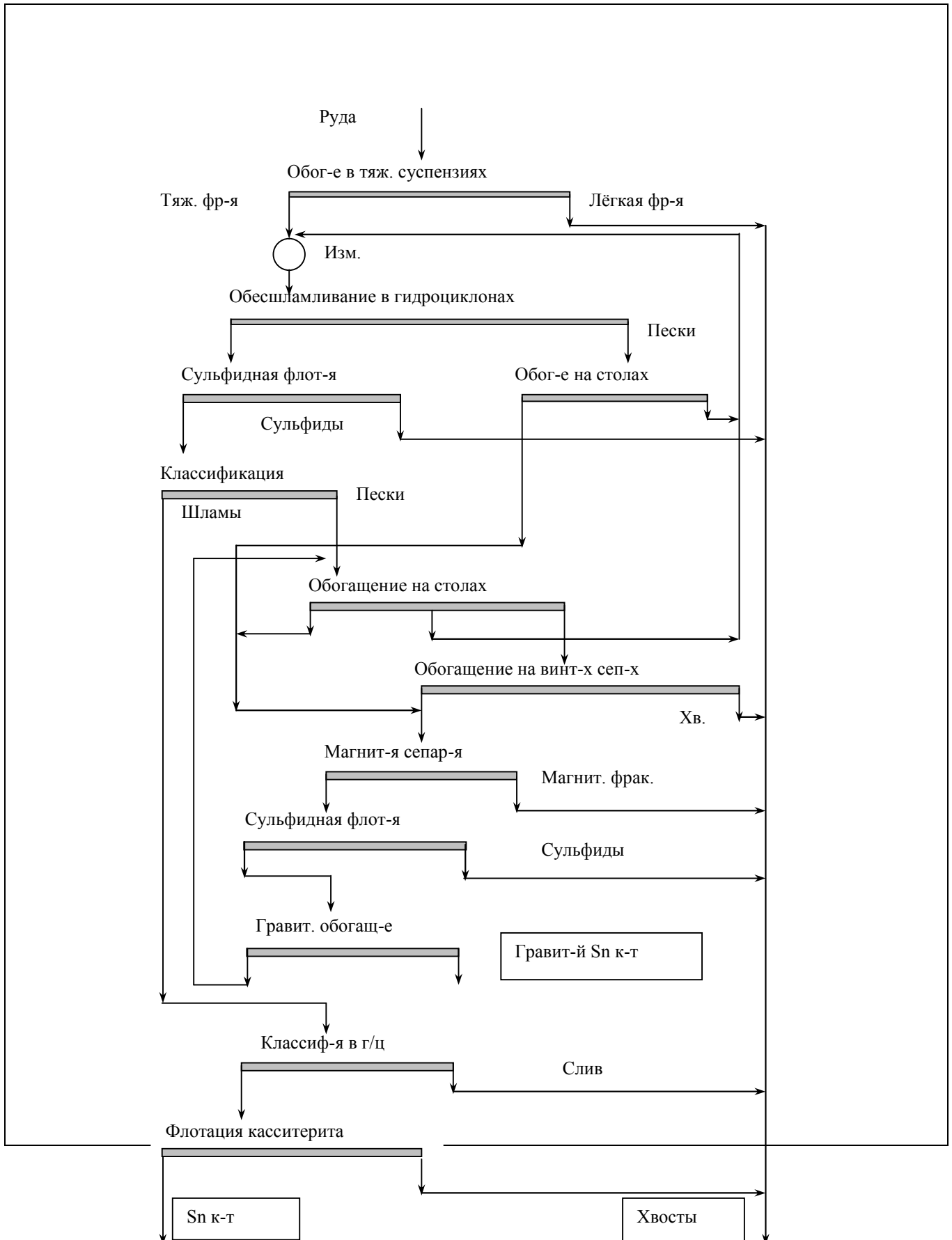


Рисунок 10.1-Схема обогащения оловянных руд на фабрике «Юнион Тин»

Лекция 11.

## ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ ТИТАНО – ЦИРКОНИЕВЫХ ПЕСКОВ

Титано – циркониевые пески представляют собой комплексное минеральное сырьё, включающее ряд ценных компонентов. Одним из крупнейших месторождений в СНГ является Малышевское, расположенное на Украине в Днепропетровской области. На базе этого месторождения в городе Вольногорске построен горно-металлургический комбинат (ГМК). В состав комбината входит обогатительная фабрика.

## Характеристика месторождения

Обогатительная фабрика перерабатывает титано - циркониевые пески, мелкозернистые, хорошо окатанные, морского происхождения. Содержание глинистой фракции составляет от 2 до 25 % (в среднем 19 %), кварца около 70 %, тяжёлой фракции - от 3 до 10 %. В таблице 12.1 приведен состав тяжёлой фракции обогащаемых песков.

Таблица 12.1 – Характеристика основных минералов Ti – Zr песков

Минерал	Химическая формула	Содержание, %
Ильменит	$\text{FeTiO}_3$	38 – 46
Рутил	$\text{TiO}_2$	14 – 18
Циркон	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	9 – 21
Дистен	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$	12 – 15
Ставролит	$\text{Fe}_2\text{Al}_9[\text{SiO}_4]_4\text{O}_7(\text{OH})$	12 – 15
Силлиманит	$\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$	11 – 12
Хромит	$(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$	1 - 3

Указанные компоненты называются тяжёлой фракцией, т.к. их плотность выше плотности кварца ( $2650 \text{ кг/м}^3$ ) и в среднем составляет  $3500 \text{ кг/м}^3$ . Кроме указанных компонентов встречаются единичные зёрна алмазов.

Разработка месторождения производится открытым способом с помощью многочерпакового экскаватора на рельсовом ходу с конвейерным транспортом и фронтальным забоем (рис 12.1).

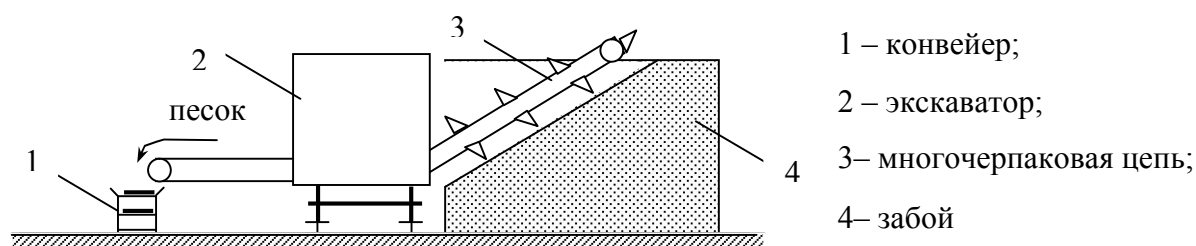


Рисунок 11.1 – Схема разработки месторождения

## Характеристика концентратов

Обогащительная фабрика выпускает три основных концентрата: ильменитовый, рутиловый, цирконовый и два попутных – дистенсиллиманитовый и ставролитовый. Из отвальных хвостов фабрики получают кварцевые формовочные и стекольные пески.

Цирконовый концентрат. Выпускается 4 –х марок: КС-1; КС- 2; КС- 3; КС-4, с содержанием  $ZrO_2$  до 64 %.

КС-1 используется для производства огнеупоров, глазури, технического стекла. КС- 2 используется для литейного производства, эмалей, глазурей.

КС- 3, КС- 4 используется для литейного производства, эмалей, металлического циркония.

Твёрдость концентратов 7 – 8, плотность  $4300 - 4800 \text{ кг/м}^3$ , крупность 0.63 мм.

Ильменитовый концентрат. Содержание  $TiO_2 - 62 \%$ ,  $SiO_2 - 2\%$ ,  $Al_2O_3 - 3 \%$ . Твёрдость минерала 4.5 – 6.6, плотность –  $4150 \text{ кг/м}^3$ , удельная магнитная восприимчивость –  $58 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Применяется для производства металлургического титана.

Рутиловый концентрат. Содержание  $TiO_2 - 94 \%$ ,  $ZrO_2 < 0.1\%$ ,

$FeO_2 < 3 \%$ ,  $SiO_2 < 1.5 \%$ . Содержание фосфора и серы – 0.5 %. Удельная магнитная восприимчивость  $7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Применяется для производства металлического титана, обмазки сварочных электродов.

Дистенсиллиманитовый концентрат. Выпускается 2-х марок: КДСЗ и КДСП (зернистый и порошковый). Применяется для керамических покрытий в качестве огнеупорного компонента при изготовлении форм для точного литья. Содержание  $Al_2O_3 - 57 \%$ . Твёрдость дистена – 6, плотность –  $3650 \text{ кг/м}^3$ . Твёрдость силлиманита – 7, плотность –  $3200 - 3300 \text{ кг/м}^3$ .

Ставролитовый концентрат. Применяется вместо бокситов в мартеновских печах для разжижения шлаков. Содержание  $Al_2O_3 - 44.5 \%$ , плотность  $3650-3900 \text{ кг/м}^3$ , удельная магнитная восприимчивость  $23.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ .

Кварцевые пески. Применяются в литейной промышленности как формовочный материал, в стройиндустрии, в стекольной промышленности.

### Технология обогащения титано – циркониевых песков на ВДГМК

Обогащительная фабрика включает три отделения:

1. Отделение дезинтеграции;
2. Отделение гравитации;
3. Отделение доводки

На фабрике используются следующие технологические процессы: *промывка песков* с целью удаления глины, *гравитационное обогащение* для выделения тяжёлой фракции (коллективного концентрата) из промытых песков, *электрическое и магнитное обогащение* для разделения тяжёлой фракции на

указанные выше концентраты ( рис.11.2).

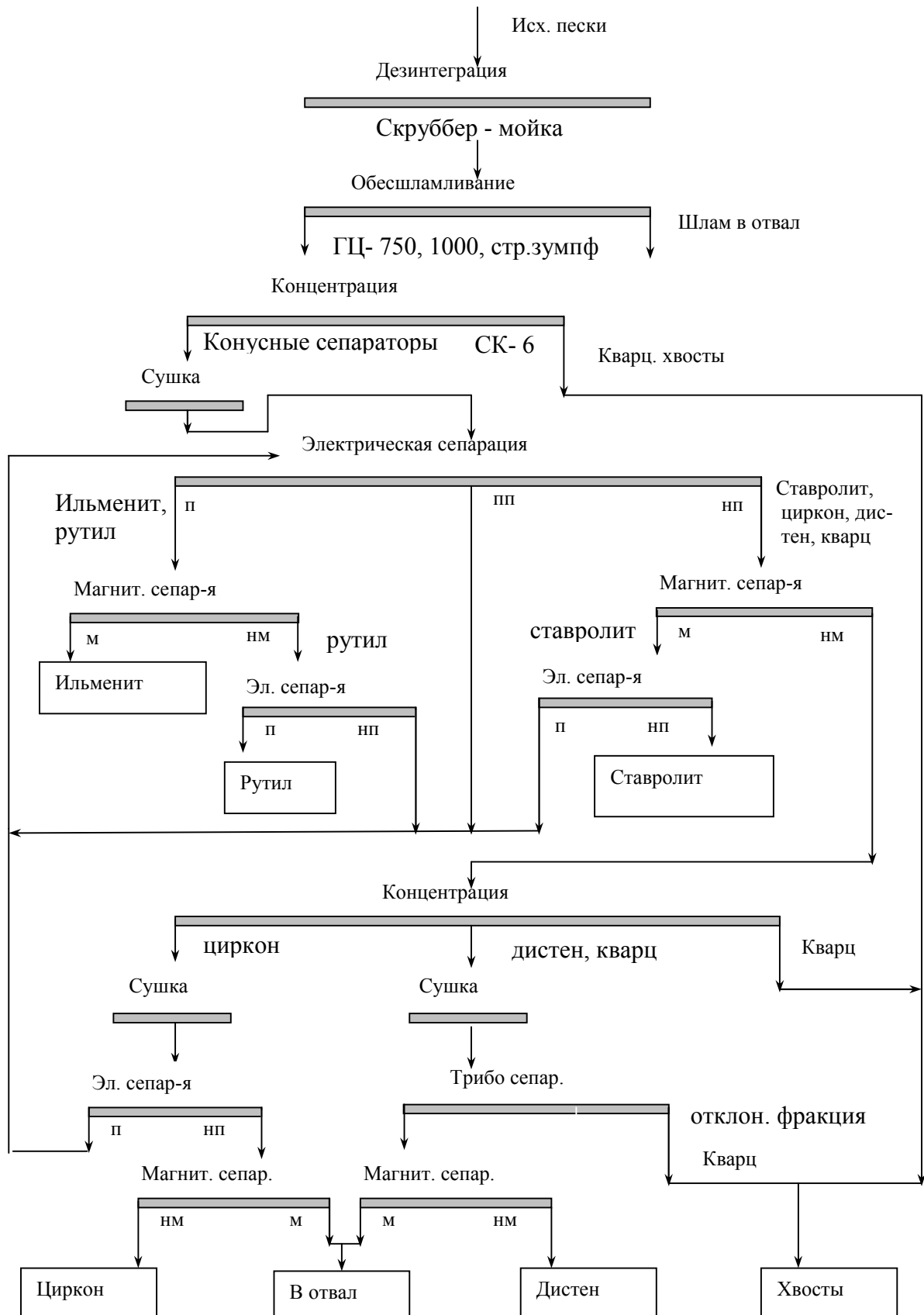


Рисунок 11.2 – Схема обогащения титано – циркониевых песков

Г

но изучить свойства разделяемых компонентов, что даёт возможность правильно выбрать метод обогащения. Свойства минералов рассмотренной выше технологической схемы приведены в таблице 12.2

Таблица 12.2 – Свойства разделяемых минералов

Минерал	Электрич. свойства	Магнит. свойства	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
Ильменит	П	М	4150
Рутил	П	НМ	3900
Циркон	НП	НМ	4300 – 4800
Ставролит	НП	М	3650 – 3900
Дистен	НП	НМ	3650
Кварц	НП	НМ	2650

Примечание: П – проводник; НП – непроводник; М – магнитный; НМ – немагнитный.

Согласно приведенной таблице, все минералы в начале процесса можно разделить на две группы: проводники и непроводники.

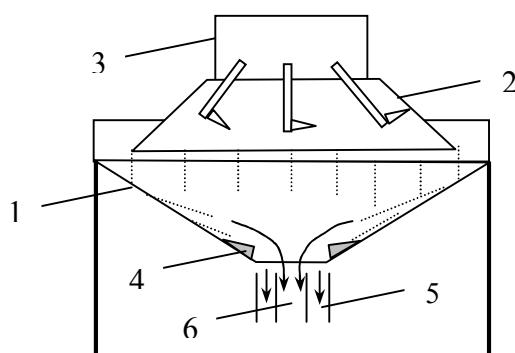
В группе проводников, используя различие в магнитных свойствах, можно отделить ильменит (магнитный) от рутила (немагнитный).

В группе непроводников можно выделить ставролит (магнитный). Остальные непроводники (кварц, дистен, циркон) заметно различаются по плотности, поэтому их легко разделить гравитационным методом.

### Оборудование для обогащения Ti – Zr песков

Для дезинтеграции и промывки применяются скрубберы, корытные мойки, струйные зумпфы.

Для гравитационного обогащения применяются конусные сепараторы конструкции ВДГМК типа СК (рис.11.3) с количеством ярусов от одного до шести, винтовые шлюзы, концентрационные столы.



- 1- конус;
- 2- распределительный конус;
- 3- пульподелитель;
- 4- клинья;
- 5- тяжёлая фракция;
- 6- лёгкая фракция;

### Рисунок 11.3 – Схема конусного сепаратора типа СК

Сепаратор работает на принципе разделения в суживающемся потоке частиц различной плотности. Лёгкие частицы кварца концентрируются в верхней части потока, тяжёлые – в придонной части потока. Суживающийся поток образуется при прохождении пульпы между клиньями, расположенными по периферии разгрузочного отверстия конуса.

Для доводки коллективного концентрата применяют электрические и электромагнитные сепараторы, концентрационные столы.

Электрическое обогащение производится на сепараторах ЭКС-1250, СЭС - 2000 (коронно - электростатические), ПЭСС - пластинчатые электростатические. Разделение идёт по электропроводности, в результате чего выделяют проводники с удельной электропроводностью  $10^2 - 10^3$  См/м, полупроводники с удельной электропроводностью  $10^{-1} - 10^{-8}$  См/м, непроводники с удельной электропроводностью  $10^{-8}$  См/м и ниже.

## Лекция 12.

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД (НА ПРИМЕРЕ ОФ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ)

Прогресс в технологии обогащения полезных ископаемых, в частности руд цветных металлов, связан с повышением технологических показателей по извлечению основных ценных компонентов и качества концентратов, с комплексным использованием сырья, а также с сохранением водных ресурсов и предупреждением загрязнения окружающей среды.

Сохранение водных ресурсов и предупреждение загрязнения окружающей среды является одной из крупных социально-экономических проблем.

Одно из решений этой проблемы предполагает необходимость снижения потребления свежей воды в технологических процессах на единицу продукции и сокращения сброса сточных вод в водоёмы.

В зависимости от источника водоснабжения предприятия промышленная вода может называться:

1. Свежей – это вода, подаваемая из естественного водоисточника;
2. Повторной – вода, подаваемая на фабрику после использования её на других предприятиях или в быту;
3. Обратной – вода стоков обогатительной фабрики или отдельных узлов её схемы.

Расход воды на обогатительную фабрику складывается из технологической воды и воды, расходуемой на хозяйственные нужды. Расход технологической воды колеблется от 2.5 до 6 м<sup>3</sup> на 1 т руды.

Количество сточных вод, сбрасываемых в открытые водоёмы, зависит от степени применения водооборота на обогатительных фабриках. При полном водообороте расход свежей воды снижается до 1-1.5 м<sup>3</sup>/т руды.

В СНГ ежегодно перерабатывается около 1.5 млрд. т горной массы. Содержащей цветные, редкие, благородные металлы. Средний годовой расход воды для получения этих металлов составляет 6 млрд. м<sup>3</sup>, количество сточных вод – 3 млрд. м<sup>3</sup>, в том числе сточные воды золотодобывающих предприятий составляют около 40 %.

Сточные воды содержат нерастворимые грубо – и тонкодисперсные примеси, а также растворимые вещества. Основными вредными примесями сточных вод обогатительных фабрик являются:

- различные органические и неорганические флотационные реагенты, используемые при флотации руд;
- ионы тяжёлых металлов;



- различные комплексы высокотоксичных веществ, таких, как цианиды и другие.

К сточным водам обогатительных фабрик относятся:

- сливы сгустителей и других аппаратов, в которых производится сгущение концентратов и промпродуктов (2-3%);
- стоки процесса флотации (97 – 98 %).

По данным института Казмеханобр количество оборотной воды, используемой на фабриках цветной металлургии СНГ, составляет: 95 % - в оловянной, 50 % - в медной, 17 % - в редкометальной и 2% - в полиметаллической промышленности.

На обогатительных фабриках оловянной промышленности более 90 % основных процессов – гравитационные. Для осуществления водооборота достаточно воду осветлить в отстойниках.

Более сложной и трудной проблемой является реализация водооборота на фабриках, перерабатывающих полиметаллические руды. Здесь отдельные циклы флотации резко отличаются технологическим и реагентным режимом, подготовкой пульпы. В связи с этим, водооборот может быть применён только по циклам. Однако это часто не оправдано. Основная масса сточных вод аккумулируется в хвостохранилище и оттуда сбрасывается в водоём.

В сточной пульпе флотации содержится от 100 до 400 г/л твёрдых частиц, которые осаждаются в хвостохранилище. Для ускорения отстаивания таких пульп применяют коагулянты (гашёная известь 50 – 1000 г активированной окиси кальция CaO на 1 м<sup>3</sup> пульпы). Кроме извести могут применяться: сульфат закиси железа FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, сульфат алюминия Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O (расход 0.1 – 0.6 кг/м<sup>3</sup>).

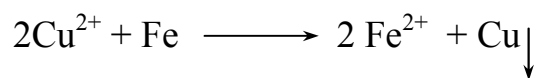
Ю.Ю. Лурье и В.А. Панова, исследуя водоёмы, установили, что при продолжительном нахождении вод в хвостохранилище наблюдается снижение концентрации цианидов, ксантогенатов и дитиофосфатов. Также наблюдается разрушение фенолов, крезолов. Эти процессы известны как общее явление самоочистки под действием двуокиси углерода и кислорода воздуха. В щелочной среде цианиды разлагаются в основном за счёт их биохимического окисления. В результате окисления ксантогената кислородом образуется диксантогенид, который выпадает в осадок.

Почти во всех хвостохранилищах вода осветляется на 99.7 – 99.9 %. Исключением являются хвостохранилища вольфрамо-молибденовых фабрик, где осветление затруднено из-за высокой концентрации жидкого стекла Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

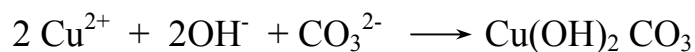
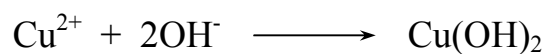
Очистка сточных вод от катионов тяжёлых металлов (меди, цинка, свинца и никеля) осуществляется гашёной известью, известняком, гипохлоритом кальция, хлором, сульфатом железа. Очистка осуществляется путём перевода ионов тяжёлых металлов в нерастворимые соединения. В перспективе возможно применение ионообменных смол, электрокоагуляции, электрофлотации.

Очистка от меди осуществляется в основном двумя способами:

1. цементация меди из кислых медьсодержащих вод железом, при этом на поверхности скрапа (железа) осаждаётся металлическая медь.



2. осаждение меди в виде труднорастворимых гидроксидов и гидрокарбонатов.



В этом случае реагентами являются негашёная известь, сода, известняк, мрамор, доломит. Аналогично протекает очистка сточных вод от цинка, никеля.

#### Очистка сточных вод от цианидов

Существует три способа нейтрализации цианидов:

1. окисление их до цианатов;
2. перевод простых цианидов в комплексные нетоксичные цианиды типа ферро – и феррицианидов;
3. образование нерастворимых осадков цианидов с железом.

В качестве окислителей применяют гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , гипохлорит натрия  $\text{NaOCl}$ , жидкий хлор в щелочной среде.



