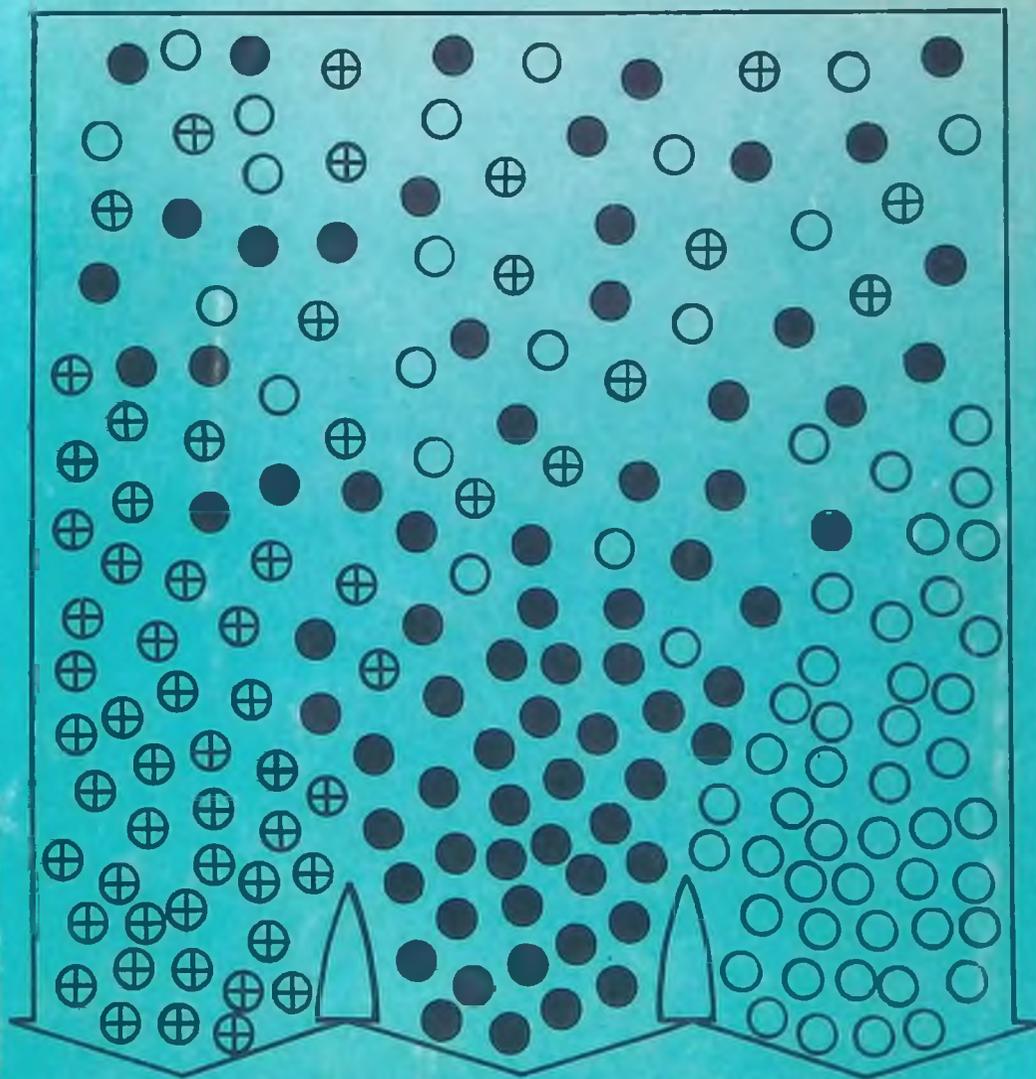


622.7

K63

Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

2005.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

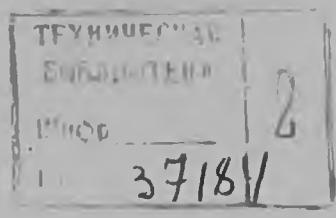
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР

622 7

К-63

Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых

2 3



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1978

Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых.
М., "Наука", 1978, с. 1-136.

В сборнике излагаются материалы, посвященные разработке теоретических основ и методов промышленного использования новых эффективных процессов обогащения полезных ископаемых (электрохимической технологии, пульсационной флотации, обогащения в тяжелых средах и др.). Рассмотрены вопросы влияния генетических особенностей руд на технологические показатели обогащения и намечены пути повышения эффективности флотационных и гидрометаллургических процессов.

Приводятся статистический анализ и выбор критериев оптимизации процесса обогащения.

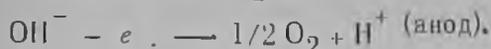
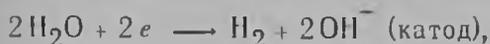
Издание рассчитано на исследователей и практических работников обогатительных и гидрометаллургических предприятий.

Ответственный редактор
академик Б.Н. ЛАСКОРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ КСАНТОГЕНАТА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА СУЛЬФИДАХ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ФЛОТАЦИОННЫХ ПУЛЬП

В последние годы в Советском Союзе для интенсификации флотационного процесса разработан метод электрохимической модификации свойств поверхности минералов [1-3]. Комбинирование электрохимической технологии с флотацией оказалось особенно эффективным при обогащении сульфидных руд, так как данный метод позволяет направленно регулировать поверхностные свойства частиц минералов без добавления специальных химических реагентов, нередко нарушающих процесс селекции [1].

Изменение флотационной активности минералов при электрохимической обработке флотационной пульпы обусловлено изменением заряда поверхности минералов как за счет непосредственного контакта частиц с поверхностью электрода, так и смещения величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) водной фазы в отрицательную или положительную сторону [4]. Регулирование ОВП достигается либо в результате протекания катодных процессов, в которых происходит передача электронов от катода ионам или молекулам жидкой фазы, либо - анодных процессов, сопровождающихся отнятием электронов от компонентов жидкой фазы. Интенсивность процесса и выход продуктов реакции определяются напряжением (потенциалом) на электродах, плотностью и временем пропускания электрического тока. В случае превышения потенциала разложения воды в приэлектродном слое происходит подщелачивание или подкисление пульпы за счет протекания реакций:



Процесс взаимодействия суспензии с электродом происходит по следующим стадиям:

- 1) разрыв приэлектродного слоя водной фазы при приближении частицы к поверхности электрода;
- 2) соприкосновение частицы с электродом;
- 3) разряд твердой частицы на электроде;
- 4) отвод частицы из приэлектродного слоя в объем раствора.

Максимальный эффект от электрохимической обработки флотационных пульп следует ожидать для минералов, обладающих заметной электропроводностью, так как в этом случае имеет место электронный механизм взаимодействия частиц с поверхностью электрода [5]. При соприкосновении такой частицы с электродом она приобретает его потенциал, если на границе соприкосновения не возникнет

ет запорного слоя, что вызывает изменение установившегося электрохимического равновесия и свободной энергии поверхностных реакций на некоторую величину.

При отводе частицы от поверхности электрода устанавливается новый минимум свободной энергии системы, который, однако, не совпадает с первоначальным минимумом свободной энергии вследствие того, что за короткий промежуток времени контакта частицы с электродом в ней протекают интенсивные электрохимические процессы, которые приводят к изменению энергетического состояния поверхности.

Следовательно, проводя направленную подзарядку минералов, можно создать оптимальные условия для селективной гидрофобизации частиц минералов, что хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями [6-8].

Анализ экспериментальных данных по изучению флотационных, электрохимических и адсорбционных свойств сульфидов в процессе электрохимической обработки пульпы [1, 4, 9-11] показывает, что для каждого минерала существует своя величина потенциала, при котором наблюдается десорбция ксантогената. Глубокое электровосстановление пульпы позволяет проводить десорбцию собирателя со всех сульфидов.

Однако во всех ранее проведенных работах адсорбция ксантогената определялась только по измерению остаточной концентрации ксантогенат-иона в жидкой фазе пульпы. Поэтому на основании полученных данных нельзя было судить о формах сорбции ксантогената на поверхности минеральных частиц, количественном соотношении ксантогената, диксантогенида и ксантогенатов металлов на твердой фазе и в жидкой фазе пульпы при различных режимах электрохимической обработки.

В настоящей работе разработана методика изучения распределения ксантогената и его производных между твердой и жидкой фазами в процессе электрохимической обработки минеральных суспензий халькопирита, пирротина и пирита и предложен механизм интенсификации процесса флотации медно-никелевых руд за счет катодной обработки пульпы.

Электрохимическая обработка и анализ форм и распределение ксантогената проводились по схеме, указанной на рис. 1.

Опыты по обработке суспензии минералов ставились в электрохимической ячейке ЯСЭ-2, в которую помещались навеска минерал (5 г) и 100 мл раствора ксантогената ($C_{кх} = 50 \text{ мг/л}$). Обработка велась при заданном потенциале рабочего электрода в интервале от $-0,9 \text{ В}$ до $+0,9 \text{ В}$ с перемешиванием суспензии. Рабочий электрод выполнен в виде сетки с поверхностью 90 см^2 . Время обработки 1 мин. Постоянный потенциал поддерживался при помощи потенциостата П-5848. Крутность исследуемого минерала $-160 \text{ мкм} + 63 \text{ мкм}$, $\text{pH} = 9$. Для создания pH использовалась сода.

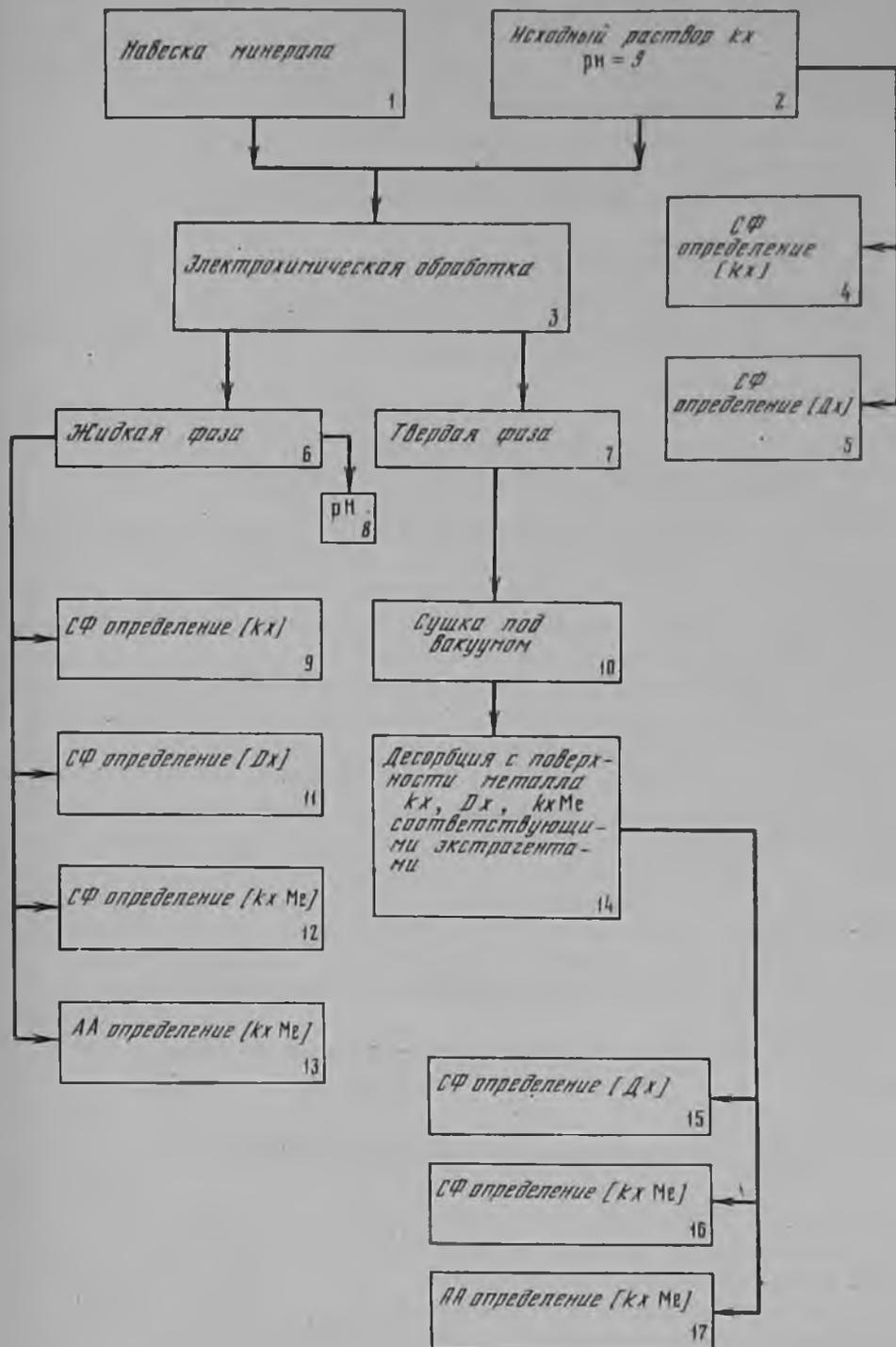


Рис. 1. Схема анализа ксантогената и его производных на поверхности минеральных частиц и в жидкой фазе

АНАЛИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

После обработки и трехминутного отстаивания из жидкой фазы отбирались аликвоты для определения:

остаточной концентрации ксантогената $[kx]$ - 5 мл;

концентрации диксантогенида $[Dx]$ - 20 мл;

суммарной концентрации ксантогенатов металлов $[kx Me]$ - 20 мл.

Определение концентраций ксантогената и диксантогенида проводилось на спектрофотометре СФ-16 (СФ).

Из исходного раствора ксантогената отбиралось 5 мл для определения точной концентрации реагента.

Ход определения:

1. Аликвоты по 5 мл исходного раствора ксантогената и жидкой фазы разбавляли в 5 раз дистиллированной водой и на спектрофотометре проводили измерение оптической плотности растворов (D_{301}).

2. Для определения концентрации диксантогенида отбирали 20 мл жидкой фазы, подкисляли 1-2 каплями концентрированной соляной кислоты до $pH=1 \pm 2$, после чего проводили экстракцию диксантогенида гексаном тремя порциями по 5, 3 и 2 мл по 1 мин и измеряли оптическую плотность органической части (D_{286} и D_{241}). Для проверки полноты перехода диксантогенида в гексан органическую часть подвергали реэкстракции 10 мл NH_4OH 1:1 и снимали полный спектр органической части ($D_{225} \div D_{330}$).

3. Для определения суммарной концентрации ксантогенатов металлов отбирали 20 мл жидкой фазы и без подкисления экстрагировали гексаном четырьмя порциями по 5, 3, 2 и 5 мл по 1 мин, затем снимали полный спектр органической части ($D_{225} \div D_{330}$).

Для проверки полноты перехода ксантогенатов металлов в гексан проводили реэкстракцию 15 мл NH_4OH 1:1 и в органической части снимали полный спектр ($D_{225} \div D_{330}$), а в реэкстракте после центрифугирования измеряли оптическую плотность (D_{301}) (реэкстракт № 1).

В оставшейся в ячейке жидкой фазе измеряли конечное значение pH .

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Твердую фазу промывали небольшим количеством воды, переносили на фильтровальную бумагу и сушили в вакуум-эксикаторе (2-3 ч). После сушки отбирали точную навеску (2,5 г) сухого минерала, помещали ее в стакан и проводили десорбцию порциями гексана по 20 мл до отсутствия пика в спектре поглощения при длине волны 241 нм. Каждую порцию центрифугировали и в объединенном центрифугате снимали полный спектр. Затем отбирали 15 мл центрифугата и реэкстрагировали 15 мл NH_4OH 1:1. В органической части снимали полный спектр, в реэкстракте (реэкстракт № 2) опре-

деляли оптическую плотность при длине волны 301 нм. В реакт-трактах № 1 и 2 проводили определение концентраций ионов металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре UNICAM-sp90 (АА).

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ НА ЭЛЕКТРОДЕ

Электрод отмывали 20 мл гексана и измеряли оптическую плотность при длинах волн 241 и 286 нм.

Расчет баланса распределения ксантогената и его производных между жидкой и твердой фазами производили по формулам

$$q_{kx \text{ исх}} = \frac{M_{kx}}{\epsilon} \cdot D_{301} \cdot pV, \quad (1)$$

где $q_{kx \text{ исх}}$ - количество ксантогената в исходном растворе, мг; ϵ - коэффициент молярного погашения; M_{kx} - молекулярный вес ксантогената; D_{301} - оптическая плотность при длине волны 301 нм; p - коэффициент разбавления; V - объем жидкой фазы, мл;

$$q_{kx \text{ ост}} = \frac{M_{kx}}{\epsilon} \cdot D_{301} \cdot p \cdot V, \quad (2)$$

где $q_{kx \text{ ост}}$ - количество остаточного ксантогената;

$$q_{Dx \text{ ж}} = \frac{M_{Dx}}{\epsilon} \cdot D_{241} \cdot 1,26 \cdot V, \quad (3)$$

где $q_{Dx \text{ ж}}$ - количество диксантогенида с электрода в пересчете на ксантогенат; M_{Dx} - молекулярный вес диксантогенида;

$$q_{Dx \text{ ж}} = \frac{M_{Dx}}{\epsilon} \cdot D_{241} \cdot p \cdot V \cdot 1,26, \quad (4)$$

где $q_{Dx \text{ ж}}$ - количество диксантогенида в жидкой фазе в пересчете на ксантогенат;

$$q_{kx \text{ ж}} = \frac{M_{kx}}{\epsilon} \cdot D_{301} \cdot p \cdot V, \quad (5)$$

где $q_{kx \text{ ж}}$ - количество ксантогената, связанного с металлом в жидкой фазе;

$$q_{Dx \text{ т}} = \frac{M_{Dx}}{\epsilon} \cdot D_{241} \cdot V \cdot 1,26 \cdot 2, \quad (6)$$

где $q_{Dx \text{ т}}$ - количество диксантогена на твердой фазе в пересчете на ксантогенат;

$$q_{kx \text{ т}} = \frac{M_{kx}}{\epsilon} \cdot D_{301} \cdot V \cdot 2, \quad (7)$$

где $q_{kx \text{ т}}$ - количество ксантогената, связанного с металлом на твердой фазе.

Таблица 1

Общий баланс распределения ксантогената и его производных между жидкой и твердой фазами

Минерал	$q_{kx \text{ исх'}}$ мг	Жидкая фаза		
		$q_{kx \text{ ост}}$	q_{Dx}	$q_{kx \text{ Me}}$
Пирротин никеленосный	5,09	$\frac{0,9}{18}$	-	$\frac{0,8}{16}$
Пирит	5,2	$\frac{1,27}{24,4}$	$\frac{0,36}{6,93}$	$\frac{0,24}{4,61}$
Халькопирит	4,95	$\frac{1,2}{23,2}$	$\frac{1,39}{28,1}$	$\frac{1,22}{24,58}$

Таблица 1 (окончание)

Минерал	Смыв с электрода q_{Dx}	Твердая фаза		q_{kx} , мг	pH
		q_{Dx}	$q_{kx \text{ Me}}$		
Пирротин никеленосный	-	$\frac{2,97}{58}$	$\frac{0,05}{0,98}$	$\frac{4,72}{93}$	8,1
	-				
Пирит	$\frac{0,06}{0,12}$	$\frac{3,18}{60,7}$	$\frac{0,08}{1,5}$	$\frac{5,19}{100}$	6,4
Халькопирит	-	$\frac{0,55}{11,1}$	$\frac{0,188}{3,8}$	$\frac{4,55}{92}$	6,7
	-				

Примечание: Данные приведены в пересчете на ксантогенат. В числителе пробы указаны данные в миллиграммах; в знаменателе - в процентах.

Общее количество ксантогената можно выразить через формулу

$$q_{kx \text{ исх}} = q_{kx \text{ ост}} + q_{Dx \text{ э}} + q_{Dx \text{ ж}} + q_{kx \text{ ж}} + q_{Dx \text{ т}} + q_{kx \text{ т}}$$

Данная методика позволяет обнаружить 90-99% ксантогената (табл. 1).

На основе приведенной выше методики (см. рис. 1) было изучено распределение ксантогената и его производных при электрохимическом воздействии на минеральные суспензии никеленосного пирротина (содержание Ni - 5,43%, меди - 0,12%) и халькопирита (табл. 2).

Таблица 2

Распределение ксантогената и его производных (в процентах от исходной концентрации) между твердой и жидкой фазами в процессе электрохимической обработки суспензии

Потенциал, мВ	Жидкая фаза			Твердая фаза	
	kx^-	Dx	$kxMe$	$kxMe$	Dx
Пирротин (никеленосный)					
Без обра- ботки	18	-	16	1	58
-300	18	-	17	4	58
-500	19,4	-	18	4,2	57
-900	20,9	-	27,9	3,6	44,4
+300	14,5	-	9	4,7	66,8
+500	19,8	-	14,3	4,9	55,7
+900	29	-	18	2,6	40
Халькопирит					
Без обра- ботки	23,2	28,1	24,5	3,8	11,1
-300	15,7	37,3	25,3	5,5	15,7
-500	16,1	30	16,5	11,7	21
-900	37,6	38	2,3	7	7,5
+300	32	41	3,6	8	13,4
+500	21	42,6	10,2	5,4	19,2
+700	44,1	33	17	2,2	3,1

* Относительно хлорсеребряного электрода.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при высоких отрицательных и положительных потенциалах концентрация диксантогената на твердой фазе падает, происходит интенсивная десорбция диксантогената с поверхности сульфидов. Оптимальные условия электрохимической обработки лежат в пределах $-300 \div -500$ мВ.

Адсорбция ксантогенатов металлов на поверхности минеральных частиц практически не меняется и по абсолютной величине невелика. Эти результаты подтверждаются флотационными опытами (табл. 3), которые проводились на чистых минералах по следующей методике. Навеску минерала помещали в электролизер для электрохимической обработки объемом 25 мл; рабочий электрод имел площадь поверхности $15,9 \text{ см}^2$, отношение $S_p : S_b = 20:1$. Минерал перемешивали в течение 1 мин, затем суспензию отстаивали и подвергали минутной электрохимической обработке, после чего перенесли во флотационную камеру, подавали реагенты и вели флотацию.

Таблица 3

Зависимость извлечения сульфидов от режима электрохимической обработки

Режим обработки		Извлечение, %		Режим обработки		Извлечение, %	
Напряжение, В	Потенциал электрода, мВ	Халькопирит	Пирротин	Напряжение, В	Потенциал электрода, мВ	Халькопирит	Пирротин
30	-900	57	32	7	+720	77	40
15	-560	77	61	15	+950	72	38
7	-370	78	46	30	+1090	70	30
Без обработки		76	42	.			

Таблица 4

Зависимость извлечения меди, никеля и кобальта в медно-никелевый концентрат от режима электрохимической обработки пульпы

Режим обработки	Ni, %	Cu, %	Co, %
Электродная станция отключена	$\frac{0,357}{76,19}$	$\frac{0,263}{78,55}$	$\frac{0,0225}{56,75}$
$\phi = -300 \div 350$ мВ $i = 0,2$ А/м ²	$\frac{0,361}{78,53}$	$\frac{0,264}{80,58}$	$\frac{0,022}{57,2}$
$\phi = -500 \div 550$ мВ $i = 0,8$ А/м ²	$\frac{0,355}{76,23}$	$\frac{0,263}{79,83}$	$\frac{0,0225}{59,4}$
$\phi = +350 \div 400$ мВ $i = 0,5$ А/м ²	$\frac{0,355}{73,3}$	$\frac{0,265}{77,31}$	$\frac{0,0223}{57,93}$
$\phi = +750 \div 800$ мВ $i = 0,9$ А/м ²	$\frac{0,358}{72,32}$	$\frac{0,27}{76,47}$	$\frac{0,023}{57,07}$

Примечание. В числителе пробы указано содержание металла в руде; в знаменателе - извлечение металла.

После флотации в камерном продукте измеряли рН и окислительно-восстановительный потенциал.

На основе полученных данных установлено, что снижение извлечения пирротита и халькопирита, наблюдаемое при потенциалах электрода выше 500 мВ, обусловлено снижением количества диксантогенида, адсорбированного на поверхности минералов (см. табл. 2).

Следовательно, повышение извлечения сульфидов, особенно подвигнутых процессу окисления, следует ожидать при электровосстановлении пульпы до потенциала на рабочем электроде $-300 \div -500$ мВ, т.е. когда имеет место частичное восстановление поверхности без снижения общего количества адсорбированного собирателя, и в первую очередь диксантогенида.

В промышленных условиях метод электрохимической обработки пульп был опробован при флотации бедных окисленных медно-никелевых руд со средним содержанием меди 0,25–0,28% и никеля 0,35–0,4%. Флотационная схема обогащения предусматривает межцикловую, основную, контрольную и перечистную операции с получением коллективного медно-никелевого концентрата. Реагентный режим: рН=9,2–9,5, бутиловый ксантогенат калия – 100–150 г/т, медный купорос – 50 г/т. Контроль потенциала рабочего электрода и ОВП жидкой фазы пульпы осуществлялся потенциометром, рН=340. Три электродные станции были установлены в голове межцикловой, основной и перечистой флотационных машинах (рис. 2). Общее время контакта пульпы с рабочим электродом составило 60–80 с.

В процессе испытаний было отработано пять режимов электрообработки пульпы, которые полностью подтвердили результаты, полученные на чистых минералах (табл. 4). Во всех случаях при потенциале рабочего электрода $\phi = -300 \div -350$ мВ наблюдается прирост извлечения меди и никеля на 2% (табл. 4). Кроме того, установлена возможность регулировать величину окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы по всем операциям флотационного передела. Катодная обработка пульпы во всех случаях приводит к смещению величины ОВП в отрицательную сторону. Причем, чем выше величина потен-

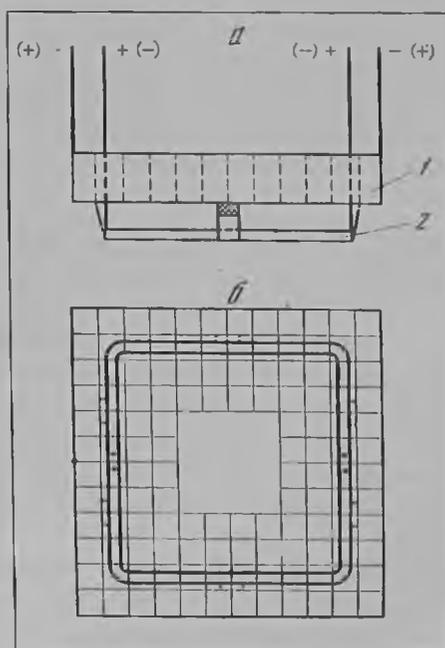


Рис. 2. Электродная станция
а – вид спереди; б – вид сверху; 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод

Таблица 5

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы (E_h) в операциях межцикловой и основной флотации от режима электрохимической обработки пульпы

ϕ мВ	E_h , мВ		ϕ мВ	E_h , мВ	
	без филь-трации пульпы	с филь-трацией пульпы		без филь-трации пульпы	с филь-трацией пульпы
	Межцикловая флотация		Основная флотация		
Электрод-ная станция отключена	+85	+65	Электрод-ная станция отключена	+140	+100
	+120	+90		+140	+120
-200	+52	+34	-200	+52	-38
	+80	+52		+45	-12
-300	+32	+10	-400	+26	-28
	+64	+34		+30	-11
-500	+22	-28	-730	+18	-9
	+66	+40		+24	-18
-570	+38	-	-850	+14	-36
	+62	-		+27	+0
+600	+66	+55	+950	+44	+40
	+85	+58		+58	+45

Примечание. Для межцикловой флотации: в числителе дроби указаны значения E_h в камере 1; в знаменателе - в камере 10. Для основной флотации: в числителе дроби указаны значения E_h в камере 11; в знаменателе - в камере 12.

циала рабочего электрода, тем значительней величина смещения ОИ. Анодная обработка пульпы, наоборот, повышает в положительную сторону ОВП пульпы (табл. 5).

Таким образом, электрохимический метод модификации поверхностных свойств минералов позволяет направленно регулировать соотношение различных форм сорбции ксантогената на поверхности сульфидов, управлять величиной окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы и создавать наиболее благоприятные условия для повышения извлечения ценных компонентов из руд.

Разработанный метод электрохимического воздействия на флотационную пульпу может быть успешно применен не только в целях коллективной флотации, но и в операциях селекции сульфидных минералов.

Литература

1. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Стурга Р.И. и др. Применение электрохимических методов в процессе флотации. М., Цветметинформация, 1971, 47 с.
2. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Сальников М.А. и др. Промышленные испытания электровосстановления флотационной пульпы на Белорусской обогатительной фабрике. - Цветная металлургия, 1970, № 8, с. 22-24.
3. Классен В.И., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Чернов Ю.А. Школа по обмену опытом физической активации воды, пульпы и реагентов при обогащении руд. - Цветные металлы, 1971, № 11, с. 78-83.
4. Чантурия В.А. Теоретические основы электрохимической обработки флотационных пульп. - В кн.: Переработка минерального сырья. М., "Наука", 1976, с. 202-211.
5. Даушева М.Р., Сончина О.А. Поведение суспензий трудно-растворимых веществ на электродах. - Успехи химии, 1973, т. 42, № 2, с. 323-342.
6. Фрумкин А.Н. Физико-химические основы теории флотации. - Успехи химии, 1933, т. 2, вып. 1, с. 8-11.
7. Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А. О взаимосвязи электрохимических свойств поверхности ильменита, рутила и ильменорутита с их флотационными характеристиками. - ДАН СССР, 1963, т. 152, № 6, с. 1405-1407.
8. Митрофанов С.И., Рыскин М.Я. Электрохимические свойства минералов и адсорбция реагентов-собирающих. - Труды Восьмого Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых, 1968 г., т. 2. Л., Механобр., 1969, с. 270-281.
9. Рыскин М.Я., Черепанова Л.И., Митрофанов С.И. Заряд поверхности сульфидных минералов и адсорбция реагентов-собирающих. - В кн.: Вопросы обогащения руд цветных металлов и золота. Научные труды Средазнипроцветмета, № 12. Ташкент, 1975, с. 11-15.
10. Попов И.В., Ростовцев В.И. Влияние электрохимической обработки пульпы на ее ионный состав. - В кн.: Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск, Ин-т горного дела СО АН СССР, 1975, с. 59-66.
11. Попов И.В., Топтыгин Н.С., Кубарев А.Д., Кулешов Ю.Г. Изучение электродсорбции ксантогената с поверхности коллективного медно-свинцового концентрата Зырянской фабрики методом ИК-спектроскопии. - В кн.: Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск, Ин-т горного дела СО АН СССР, 1975, с. 66-75.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА ПУЗЫРЬКОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ СРЕД

Электрофлотационный способ извлечения ценных компонентов из флотационных пульп, отработанных промышленных растворов и сточных вод в последнее время находит все более широкое применение. Однако практическое использование этого эффективного способа во многих случаях тормозится из-за недостаточного объема теоретических разработок, связанных с механизмом взаимодействия извлекаемых компонентов с пузырьками газов электролиза (водородом и кислородом).

В то же время, если в теории флотации минералов и руд один из основных вопросов — это вопрос взаимодействия реагентов с поверхностью минералов, то в теории электролитической флотации, осуществляемой, как правило, без применения реагентов-собирателей, основным вопросом становится вопрос непосредственного взаимодействия пузырьков газов с частицами извлекаемых минералов, осадков и т.д.

Известно, что размер газовых пузырьков, образующихся при электролитическом разложении водных растворов, в значительной степени зависит от ионного состава жидкой фазы. Для объяснения этого различия еще в двадцатых годах было высказано предположение о существовании электрического заряда на поверхности газовых пузырьков [1]. В более поздних работах отмечался факт наличия отрицательного заряда на поверхности пузырьков водорода [2-4]. Но ни в этих, ни в других работах не рассматривался вопрос о заряде поверхности кислородных пузырьков.

В то же время факт существования заряда на поверхности пузырьков водорода и кислорода представляет несомненный интерес для изучения электрохимических процессов, сопровождающихся разложением воды, в частности процесса электролитической флотации.

Для исследования электрического состояния поверхности пузырьков, выделяющихся при электролитическом разложении водных растворов, первоначально был разработан и сконструирован прибор, в основу которого был положен принцип изменения траектории движения заряженного тела в магнитном поле (рис. 1) [1]. Прибор представлял собой электролитическую ячейку 1 прямоугольной формы, выполненную из органического стекла (размеры ячейки 4 × 9, 5 × 6 см). Размеры ячейки были выбраны с учетом оптимального расположения ее в зазоре между полюсами электромагнита. В качестве электродов использовалась платиновая проволока 2 ($d = 1$ мм) и графитовая пластинка 3 толщиной 8 мм и площадью 3 × 8,5 см.

Графит расположен на дне электролитической ячейки, платиновая проволока изолирована при помощи органического стекла 5 и расположена на расстоянии 1 см от графита, перпендикулярно к плоскости боковой стенки ячейки. Рабочая часть платинового электрода — заостренный конец ($d = 0,1$ мм), изогнутый перпендикулярно к направлению проволоки и направленный вверх. Значительное различие в площадях электродов (в 3000 раз) позволяло осуществлять выделение пузырьков газов на точечном электроде, в то время как на графите этот процесс не происходил. Внутри ячейки был укреплен транспортир из органического стекла 4, центр которого совпадал с вершиной точечного электрода. Переполюсовка электрода позволяла попеременно получать с поверхности точечного электрода поток одиночных пузырьков водорода либо кислорода.

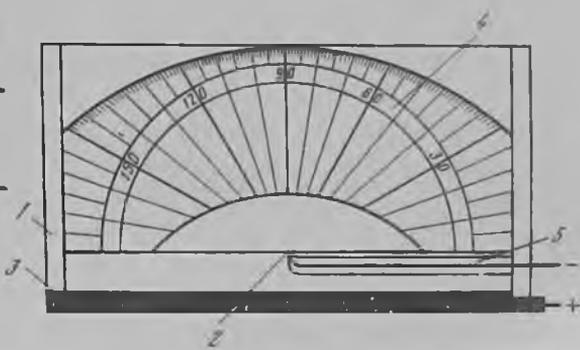
Измерение проводилось следующим образом. В электролитическую ячейку заливался электролит, являющийся фильтратом суспензии, из которой осуществлялось электрофлотационное извлечение какого-либо компонента. Затем ячейка помещалась в зазор между полюсами электромагнита.

На электроды подавалось минимальное напряжение, обеспечивающее выделение потока одиночных пузырьков с точечного электрода. Под действием магнитного поля траектория движения пузырьков изменялась; они поднимались под углом к первоначальному вертикальному движению. По транспортирной шкале изменялся угол отклонения от вертикального движения. По формуле, выведенной из рассмотрения сил, действующих на одиночный заряженный пузырек газа, поднимающийся вверх в однородном магнитном поле, можно вычислить заряд, а по направлению отклонения пузырька газа — знак заряда.

Проведенные исследования с различными электролитами (едким натром, карбонатом, натрия, фосфатом натрия и др.) показали, что независимо от концентрации электролитов выделяющиеся на электродах пузырьки всегда заряжены одноименно с электродом, т.е. пузырьки водорода несут отрицательный заряд, а кислорода — положительный. Причем эта закономерность сохраняется независимо от природы газа. Так, в случае разложения хлорида цинка выделяющиеся на точечном электроде пузырьки хлора, как и кислородные пузырьки, были заряжены положительно.

Рис. 1. Электрохимическая ячейка для определения заряда пузырьков газов электролиза

1 — электролитическая ячейка; 2 — точечный электрод; 3 — графитовый электрод; 4 — транспортир; 5 — изоляция из органического стекла



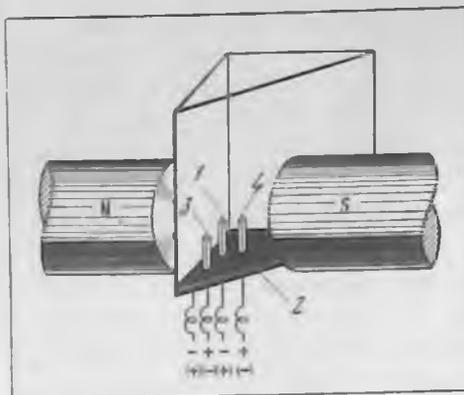


Рис. 2. Усовершенствованная ячейка для определения заряда пузырьков газов электролиза

1, 3, 4 – платиновые электроды; 2 – графитовый электрод

Отсутствие влияния химической природы электролитов и их концентрации в объеме жидкой фазы на знак заряда газовых пузырьков можно объяснить тем, что, по-видимому, во всех случаях разложение исследованных электролитов независимо от их природы сопровождается значительным повышением концентрации гидроксильных ионов в прикатодном слое и водородных ионов – в прианодном. Толщина приэлектродных слоев находится в пределах 0,01–0,02 мм, так что образующиеся пузырьки (примерно такого же диаметра) оказываются погруженными в зону повышенной концентрации тех или иных ионов. Эти ионы, адсорбируясь на поверхности пузырька, сообщают ему заряд положительного или отрицательного знака.

Однако следует отметить, что конструкция рассмотренной ячейки не позволяет оценить степень воздействия силы Лоренца на движение ионов электролита. Как известно, наложение поперечного электрического поля (что имеет место в данном случае) вызывает направленное движение ионов в электролите, что в свою очередь может вызвать изменение траектории движения поднимающихся пузырьков и внести существенные погрешности в измерения.

Чтобы устранить указанный недостаток, была сконструирована усовершенствованная ячейка с четырьмя электродами, расположенными в ее нижней части и работающими попарно, первый со вторым, первый с третьим, первый с четвертым (рис. 2). Электроды 1, 3, 4 выполнены из платиновой проволоки, запаянной в стеклянные

Рис. 3. Траектория движения пузырьков водорода и кислорода в усовершенствованной ячейке

a – без наложения магнитного поля: слева – электрод 1 (катод), справа – электрод 3 (анод); *b* – в магнитном поле при максимальной величине силы Лоренца: слева – электрод 1 (анод), справа – электрод 3 (катод); *в* – в магнитном поле при переполюсовке электродов: слева – электрод 1 (катод), справа – электрод 3 (анод); *г* – в магнитном поле при отсутствии силы Лоренца: на переднем плане – электрод 1 (катод), за ним – электрод 4 (анод)



ТЕУМШЕВЪС
 БИБЛИОТЕКА
 УНОР _____ 2
 37184

капилляры. Рабочая часть электродов – точка диаметром 0,075 мм. Электроды 1, 4 укреплены таким образом, что прямая линия, соединяющая рабочие поверхности электродов, совпадает с направлением магнитных силовых линий. При подобном расположении электродов движение ионов при наложении постоянного электрического поля происходит вдоль магнитных силовых линий, т.е. в условиях, когда воздействие силы Лоренца равно нулю. В этом случае наблюдаемое изменение траектории движения газовых пузырьков зависит исключительно от воздействия магнитного поля.

Для оценки погрешности измерения при изменении траектории движения пузырьков от воздействия магнитного поля на ионы в ячейке предусмотрен электрод 3. Расположение данного электрода таково, что при работе его в паре с электродом 1 движение ионов происходит перпендикулярно к направлению магнитных силовых линий, т.е. при максимальном действии силы Лоренца на ионы электролита. Электрод 2 изготовлен из графита, при его работе в паре с электродом 1 создавались такие же условия, как в первой ячейке.

Результаты, представленные на рис. 3, а, показали, что без наложения магнитного поля траектории движения пузырьков водорода и кислорода прямолинейны. Наложение магнитного поля изменяет картину (рис. 3, б-г).

Причем как в случае максимальной величины силы Лоренца, так и в ее отсутствие направление движения пузырьков соответствующих газов не изменяется. Это свидетельствует о наличии заряда на поверхности пузырьков электролитных газов.

По формуле, выведенной из рассмотрения сил, действующих на одиночный заряженный пузырек газа, поднимающийся вверх в однородном магнитном поле, можно вычислить заряд [5].

Приведем пример расчета величины заряда пузырька водорода диаметром 20 мкм, выходящего с точечного электрода в растворе электролита, по формуле [5]

$$e = \frac{4g\beta v_0 m}{Bl} \quad (1)$$

где e – величина заряда пузырька, Кл; v_0 – скорость подъема пузырька, м/с; B – магнитная индукция, кгс/(с·Кл); l – путь пузырька в магнитном поле напряженностью 4000 Э, м; β – угол отклонения траектории движения пузырька газа водорода от вертикали; m – масса пузырька, кг,

$$v_0 = \frac{2(\rho - \rho_0)g\tau^3}{9\eta} \quad (2)$$

где ρ – плотность электролита, г/см³; ρ_0 – плотность водорода при 18°C, г/см³; η – вязкость электролита, П; g – ускорение свободного падения, см/с²; τ – радиус пузырька, см.

Подставим в формулу (1) следующие значения: $\rho = 1,007$ г/см³; $\rho_0 = 81,6 \cdot 10^{-6}$ г/см³, $\eta = 1 \cdot 10^{-2}$ П, $\tau = 20 \cdot 10^{-4}$ см, $g =$

$= 980 \text{ см/с}^2$. Тогда $v_0 = 0,00087 \text{ м/с}$. Заряд поверхности пузырька: $m = 4/3 (\pi r^3 \rho) = 0,26 \cdot 10^{-14} \text{ кг}$, $V = \mu \mu_0 H = 0,36 \text{ кг/(с.Кл.)} = 0,01 \text{ м}$. Представим эти значения в формулу (2), получим: $\epsilon = 0,01 \cdot 10^{-10} \text{ Кл}$ или $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$.

Таким образом, предложена усовершенствованная методика экспериментального определения величины и знака заряда пузырьков, выделяющихся при электролитическом разложении водных сред, позволяющая исследовать механизм взаимодействия минералов, осадков и т.д. с пузырьками газов электролиза при электролитической флотации.

Показано, что выделяющиеся при электролитическом разложении водных растворов газовые пузырьки независимо от их природы и ионного состава жидкой фазы несут заряд, одноименный с зарядом электрода, т.е. водород всегда заряжен отрицательно, анодные газы (кислород, хлор и др.) — положительно.

Литература

1. Соелли П. А. Z. Elektrochem. und angew. phys. Chem., 1923, Bd. 29, N 11(2), (S 1-18), p. 1-5.
2. Бах Н., Гильман А. Электрокинетический потенциал на границе газ/раствор. Катафорез газовых пузырьков в растворах неорганических электролитов. — ЖФХ, 1938, т. XII, вып. 2-3, с. 161-176.
3. Гильман А., Бах Н. Электрокинетический потенциал на границе газ/раствор. Катафорез газовых пузырьков в растворах капиллярно-активных органических электролитов. — ЖФХ, 1938, т. XII, вып. 2-3, с. 177-184.
4. Матов Б.М. К определению электрического заряда газовых пузырьков, выделяющихся при электролизе. — Электрохимия, 1973, т. 9, вып. 10, с. 1495-1497.
5. Савельев И.В. Курс общей физики, т. II. М., "Наука", 1970, с. 480.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРАЦИОННЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПУЛЬСАЦИОННОЙ ФЛОТАЦИОННОЙ МАШИНЫ

Повышение эффективности обогащения шламовых частиц — одна из главных задач флотационного процесса.

Из литературы известно, что необходимое условие флотации тонких частиц — тонкое диспергирование воздуха. Авторами предложена конструкция аэратора, обеспечивающего тонкое диспергирование воздуха при помощи пульсационного устройства с одновременной передачей объема пульпы в камеру флотационной машины вертикальных периодических колебаний. Положительное влияние вибрационных воздействий при флотации тонкозернистых частиц было показано в работе Р.А. Татевосяна и И.В. Михайлова [1].

На стенде, схема которого представлена на рис. 1, проведены предварительные испытания пневматической пульсационной флотомашины (ППФ). Флотационный аппарат представляет собой камеру размером $120 \times 120 \times 430$ мм и объемом 6,2 л, в центре которой находится аэратор.

Изучены пневматические характеристики машины и их связь с параметрами колебаний. Для измерения крупности воздушных пузырьков применено микрофотографирование.

Фотографирование пузырьков воздуха осуществлялось в вертикально расположенной кювете сечением 12×12 мм и длиной 200 мм из органического стекла с плоскопараллельными стенками. Нижним открытым концом кюветы помещалась в камеру флотомашины. К верхнему концу кюветы присоединялась резиновая трубка. При работе флотационной машины водовоздушная смесь поступает в кювету снизу и перемешивается по ней вверх, проходит перед объективом фотоаппарата и по резиновой трубке сливается в емкость. В момент съемки движение водовоздушной смеси прекращалось. Убыль жидкости из флотационной камеры компенсируется постоянным добавлением воды с заданной концентрацией реагента.

При помощи аппарата "Микрофот" определялся размер пузырьков: пузырьки разбивались на классы по крупности: 0–0,2; 0,2–0,5; 0,5–0,7; 0,7–1; 1–1,5 мм. За средний диаметр пузырьков в каждой группе принималось среднее арифметическое.

Подсчет пузырьков производился на площади в один квадратный сантиметр при помощи миллиметровой шкалы, предварительно нанесенной на стенку кюветы.

Измерения показывают, что дисперсность пузырьков зависит от давления воздуха, числа оборотов пульватора, амплитуды колебаний пульпы во флотационной камере.

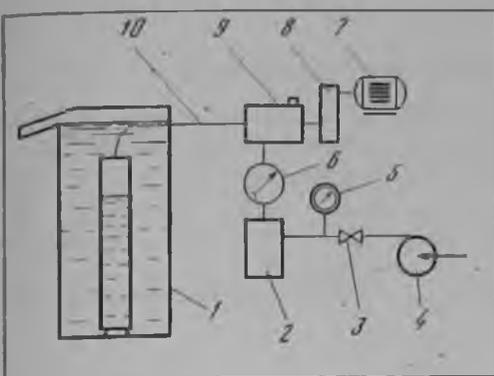


Рис. 1

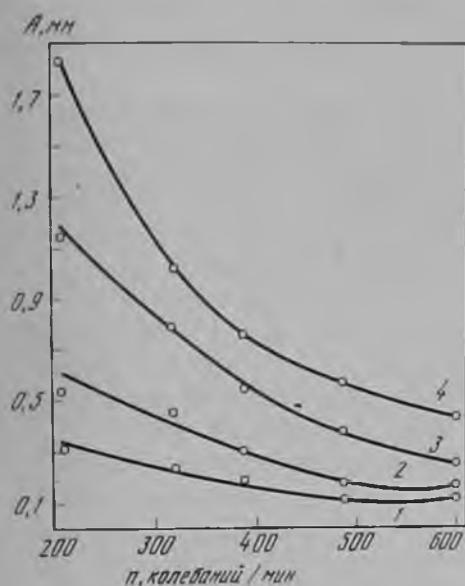


Рис. 2

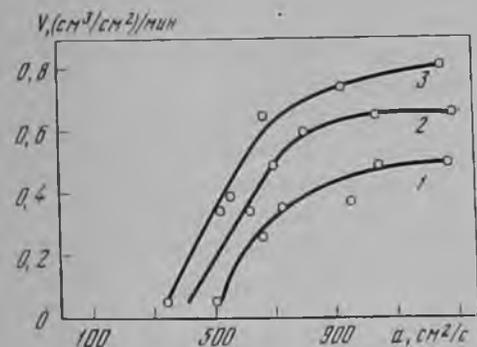


Рис. 3

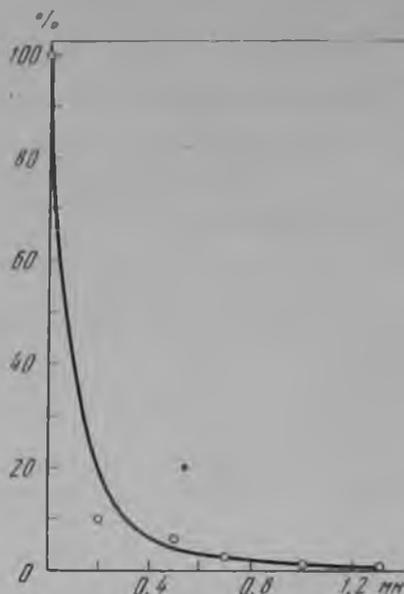


Рис. 4

Рис. 1. Схема установки для пульсационной флотации

1 - пневматическая флотомашинка; 2 - ресивер; 3 - редуктор СДВ; 4 - компрессор; 5 - манометр; 6 - газовый счетчик; 7 - электродвигатель; 8 - редуктор; 9 - пульсатор; 10 - воздухопровод

Рис. 2. Зависимость амплитуды колебаний от частоты колебаний пульпы при различных давлениях воздуха

Давление воздуха p , ати: 1 - 0,08; 2 - 0,1; 3 - 0,12; 4 - 0,14

Рис. 3. Расход воздуха в зависимости от ускорения движения пульпы при различных частотах колебаний

Частота колебаний n , об/мин: 1 - 600; 2 - 490; 3 - 390

Рис. 4. Характеристика крупности пузырьков воздуха

По оси x отложен размер пузырьков воздуха, мм; по оси y - выход классов (+), %

Таблица 1

Распределение воздушных пузырьков по крупности, %

Классы крупности, мм	Распределение по крупности воздушных		
	260	500	1000
	без реагентов		
-1,5+1	3,4	-	2,4
-1+0,7	-	-	3,1
-0,7+0,5	-	-	3,1
-0,5+0,2	6,8	10,7	20
-0,2-0	89,8	89,3	71,4
Всего	100	100	100

Амплитуда колебаний определялась при помощи акселерометра, представляющего собой пустотелый шар из органического стекла диаметром 40 мм, в котором находится горизонтальная, консольно закрепленная пластинка из бронзовой фольги толщиной 0,1 мм и длиной 25 мм. На пластинку наклеены четыре тензосопротивления ПКБ-200-200, собранные в схему моста и подключенные к тензометрическому усилителю ТДА-3 и осциллографу Н-700.

На конце пластинки закреплена дробинка весом 1,1 г из расчета, чтобы собственная частота колебаний датчика была на порядок выше измеряемых частот, что дает возможность пользоваться прибором для измерения амплитуды при малых ускорениях [2].

К шарикку снизу крепится свинцовый груз, вес которого подбирается таким: чтобы плотность датчика равнялась плотности колеблющейся пульпы. Шарик крепится четырьмя резиновыми растяжками к проволочной рамке с ручкой и опускается при измерениях в колеблющуюся пульпу. Данные измерений представлены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что амплитуда колебаний A пульпы в камере ППФ существенно зависит от частоты пульсаций n . При высоких давлениях p амплитуда колебаний резко падает с повышением числа оборотов пульсатора. Заметно снижение амплитуды и при низких давлениях воздуха, однако в меньшей степени.

В табл. 1 дано распределение воздушных пузырьков по крупности в дистиллированной воде и с применением реагентов. Характерно, что работа данного аэратора определяется тонким диспергированием воздуха (содержание класса $-0,2$ мм более 75%). С увеличением ускорения колебаний дисперсность пузырьков воздуха в дистиллированной воде повышается. Подача пенообразователей АНП и ВЖС не изменяет характер этой зависимости.

Такое явление до некоторой степени может быть объяснено рис. 3, где дана зависимость объема выделяемого воздуха V из

пузырьков (%) при значении ускорения колебаний, $\text{см}^2/\text{с}$

280	510	1030	330	410	1270
ВЖС (0,5 г/л)			АНП (0,5 г/л)		
-	-	3	-	1,1	0,7
-	1,1	3,9	-	1,1	1,4
2	1,1	7,3	-	0,6	2,3
1	12,1	12,8	-	13,3	13
97	84,7	73	100	84,9	82,6
100	100	100	100	100	100

Таблица 2

Средний диаметр пузырьков воздуха для различных типов машин

Тип флотационной машины	Средний диаметр, мм
Аэролитная	2-4
Механическая	0,8-1
Цилиндрическая и эжекторная	Менее 0,5
Пневматическая пульсационная	Менее 0,25

Таблица 3

Гранулометрический состав и распределение компонентов по классам крупности

Классы крупности, мм	Выход у, %	P_2O_5 , %		н.о., %	
		содержание β	извлечение ϵ	содержание β	извлечение ϵ
-0,15+0,1	2	20,28	1,9	43,75	2,1
-0,1+0,074	16	21,1	16,4	42,1	16,6
-0,074+0,05	26,4	20,9	26,5	41,89	27,1
-0,05	55,6	20,7	55,2	39,66	54,2
Исходная проба	100	20,87	100	40,62	100

Таблица 4

Сравнительные технологические показатели обогащения сланцев пульсационной флотомашине

Продукт	Выход γ , %	P_2O_5 , %	
		содержание β	извлечение
Флотомашина "Механобр", время флотации 7 мин			
Пенный	31,3	24,2	36,1
Камерный	68,7	19,6	63,9
Исходный	100	20,9	100
Флотомашина ППФ, время флотации 42 мин			
Пенный	39,5	25,4	48,8
Камерный	60,5	17,2	51,2
Исходный	100	20,5	100

1 см² площади флотокамеры от ускорения движения пульпы a . С повышением ускорения увеличивается объем воздуха, поступающего в камеру флотомашинь. Однако ввиду небольшой амплитуды колебаний достаточного диспергирования воздуха не происходит и возрастает крупность пузырьков.

На рис. 4 дана характеристика крупности пузырьков воздуха (%) в пневматической пульсационной флотомашине при ускорении 260 см²/с, из которой видно преобладающее содержание самых мелких классов крупности.

Для сравнения диспергирующей способности аэратора ППФ с другими флотационными машинами средний диаметр пузырьков воздуха вычисляется по формуле

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum d_k n_k}{n_{\text{общ}}}$$

где $d_{\text{ср}}$ — средний диаметр пузырьков воздуха, мм; d_k — средний диаметр пузырька воздуха определенного класса, мм; n_k — количество пузырьков в данном классе; $n_{\text{общ}}$ — общее число пузырьков.

Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в аэролифтных флотомашинях крупность пузырьков воздуха колеблется от 2 до 4 мм. В механических флотомашинях средний диаметр пузырьков воздуха не превышает 1 мм и самая тонкая диспергация воздуха достигается в машинах циклонного и эжекторного типов (0,5 мм).

Пневматическая пульсационная машина благодаря своим конструктивным особенностям и пульсационному движению воздуха и жидкости создает условия для диспергирования воздуха до 0,25 мм, т.е. образует большую контактирующую поверхность воздух-жидкость, что, по-видимому, благоприятно отразится при флотации тонкозернистой пульпы.

месторождения Джанатас в механической и пневматической пуль-

н.о., %		E_x	E_ϕ
содержание β	извлечение ϵ		
Флотомашина "Механобр", время флотации 7 мин			
28,82	22,4	6,23	28
45,3	77,6		
40,35	100		
Флотомашина ППФ, время флотации 42 мин			
27,2	26,7	11,9	35,3
48,5	72,3		
40,55	100		

На машинах "Механобр" и ППФ проведены сравнительные флотационные опыты. В качестве исходного сырья взята проба сланцев месторождения Джанатас фосфоритоносного бассейна Каратау с содержанием P_2O_5 - 20, 70; Mg - 0,59; нерастворимый остаток (н.о.) - 40,65; CO_2 - 1,3%. Проба руды (класс - 50 мм) дробилась на лабораторных щековых и валковых дробилках до -2 мм, а затем измельчалась в шаровой мельнице при Т:Ж:Ш = 1:0,5:6. Фосфорсодержащие сланцы не являются сырьем переработки ввиду трудной обогатимости и неразработанной технологии.

Представлены сланцы в основном фосфатными и кремнистыми минералами, поэтому анализ производился по двум компонентам P_2O_5 и н.о. Гранулометрический состав и распределение компонентов по классам крупности приведены в табл. 3.

Табличные данные показывают, что самое высокое содержание P_2O_5 в классе - 0,1+0,074 мм, что соответствует размеру зерен фосфатных включений. С повышением или понижением этой крупности содержание P_2O_5 уменьшается. В тонких классах (-0,074 мм) сосредоточено более 80% полезного компонента P_2O_5 и около 80% н.о. Для осуществления селективной флотации на таком материале необходима пептизация частиц, т.е. предотвращение неселективного агрегирования, высокая контактирующая поверхность пузырьков воздуха с минеральными частицами.

Как показывают технологические данные, такие условия не создаются в механической машине, где критерии Хенкока и Фоменко определяемые по формулам

$$E_x = \frac{\gamma(\beta - a)}{a(1 - a)} \quad \text{и} \quad E_\phi = \epsilon \epsilon_n,$$

(здесь ϵ_{II} - извлечение неполезного компонента в хвосты), не превышают соответственно 7,04 и 31,5.

В идентичных условиях (т.е. Т.Ж = 1:10; расход реагентов, кг/т: сода 1,5, жидкое стекло 0,4, высшие жирные спирты 0,5, рН = 8,3÷8,5) были проведены опыты на ППФ, в результате которых качество концентрата по P_2O_5 повысилось на 1,2%. Извлечение P_2O_5 в концентрат при этом достигает 48,8%, что на 12,7% выше, чем в контрольных опытах. Критерии Хенкока и Фоменко в машине ППФ соответственно равны 11,9 и 35,3 (табл. 4). Амплитуда колебаний составляла 1,47 мм, объем выделяемого воздуха - 2,95 см³/см² в мин.

Как видно из предварительных опытов, предлагаемая пульсационная флотомашинка с объемом камеры 6,2 л благодаря конструктивным особенностям аэратора, пульсационному движению пульпы и воздуха создает условия для: 1) тонкого диспергирования воздуха (содержание пузырьков - 2,0 мм более 75%); 2) большей вероятности встречи минеральная частица - пузырек воздуха; 3) избирательного закрепления частиц на пузырьке воздуха. Селективное разделение минералов подтверждается получением качества пенного фосфоритного продукта на 1,2% P_2O_5 выше, чем в механической флотомашине, и повышением извлечения P_2O_5 на 12,7%.

Литература

1. Татевосян Р.А., Михайлов Н.В. О вибрационном способе аэрации для флотации сточных жидкостей. Научные труды Навч.-исслед. лаборатории физ.-хим. механики, материалов и технологич. процессов. М., "Наука", 1972, с. 3-7.
2. Рузга З. Электрические тензометры сопротивления. М., "Мир" 1964. 356 с.

Ю.Р. Мсевский, Л.С. Зарубин, Г.Д. Краснов,
В.И. Липшиц, Н.Д. Гришечко

ВЛИЯНИЕ ТОНКИХ КЛАССОВ УГЛЯ НА ВЯЗКОСТЬ МАГНЕТИТОВОЙ СУСПЕНЗИИ

Ухудшение реологических свойств магнетитовой суспензии при повышении содержания тонких классов угольных частиц общеизвестно. Исследователи, занимавшиеся изучением свойств обогатительных суспензий, отмечают, что с повышением содержания в них тонких шламов возрастают вязкость среды и ее предельное напряжение сдвига [1-4]. В то же время эта зависимость неоднозначна и не всегда вязкость суспензии с большим содержанием тонких классов при прочих равных условиях выше, чем суспензии с меньшим содержанием этих классов, что объясняется различной гранулометрической характеристикой тонких шламов. Между тем большинство исследователей, изучая влияние тонких классов частиц на реологические свойства суспензий, ограничиваются тем, что определяют содержание классов -100 мкм или -74 мкм. Содержание частиц тоньше 40 мкм, как правило, не определялось, т.е. содержание частиц различной крупности в диапазоне от 40 мкм и ниже и зависимость вязкости суспензии от содержания различных классов в этом диапазоне не исследовались.

Лишь в работе [1] приводятся данные о зависимости реологических параметров суспензии от содержания частиц крупностью, равной единицам микрона. Но и в этом случае рассматривались лишь тонкие частицы магнетитового утяжелителя. Влияние тонких угольных частиц на изменение реологических свойств магнетитовых суспензий авторами этой работы [1] не изучено. Следует также отметить, что примененная в данном случае методика определения гранулометрического состава тонких классов утяжелителя по величине удельной поверхности магнетита достаточно несовершенна.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы определить зависимость при прочих равных условиях вязкости магнетитовой суспензии от гранулометрического состава тонких угольных частиц, накопление которых в рабочей суспензии в процессе работы обогатительной фабрики неизбежно.

Исследования проводились на рабочей суспензии обогатительной фабрики разреза "Кимовский" (плотность - 1650 кг/см³, содержание магнетита - 750 кг/м³, шлама - 260 кг/м³). В ходе работы в суспензию добавлялся измельченный на вибрационном истирателе угольный порошок, приготовленный из концентрата этой же фабрики. Гранулометрическая характеристика угольных шламов определялась на автофотоседиментографе АФС-2, вязкость суспензии - на вискозиметрах, капиллярном с вакуумом и ротационном.

Методика работы заключалась в следующем. Проба исследуемой суспензии была пропущена через магнитный анализатор, после чего на фотоседиментографе был определен гранулометрический состав немагнитной части твердой фазы суспензии. Полученные результаты приведены ниже

Класс	+100	100-80	80-40	40-30	30-20
Содержание	1,8	5,9	6,7	13,2	13,2
Класс	20-10	10-5	5-3	3-1,5	-1,5
Содержание	25,8	6,5	6,5	9,9	10,6

Затем в суспензию добавлялись двухсот-трехсотграммовые порции угольного шлама с содержанием 90% класса -20 мкм, затем последовательно -10, -5 и -3 мкм (по 4 пробы каждого класса). Одновременно с угольным порошком в суспензию добавлялось соответствующее количество магнетита и воды с таким расчетом, чтобы соотношение магнитной и немагнитной частей твердой фазы суспензии и плотность последней во всех опытах оставались без изменения. Таким образом, общее содержание шлама в суспензии оставалось постоянным, а содержание наиболее тонких частиц, т.е. частиц крупностью -20, -10, -5 и -3 мкм, увеличивалось. После добавки каждой новой порции угольного порошка, магнетита и шлама определялись вязкость суспензии и гранулометрический состав немагнитной части ее твердой фазы.

Полученные результаты приведены на рисунке в виде зависимости вязкости (СП) магнетитовой суспензии от содержания (%) в ней тонких классов угольных частиц крупностью -20, -10, -5 и -3 мкм. Представленные на рисунке зависимости подтверждают ранее установленную закономерность, в соответствии с которой вязкость возрастает с увеличением содержания тонких классов твердой фазы. Однако необходимо учитывать следующее обстоятельство. Программа исследований была составлена таким образом, что в исходной суспензии увеличивалось содержание тонких классов угля за счет снижения относительного содержания угольных частиц крупнее 20 мкм. При этом содержание в твердой фазе класса -100 м во всех опытах практически не изменялось.

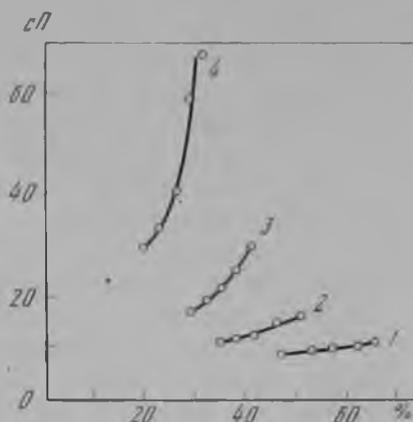
Как видно из приведенных на рисунке данных, увеличение относительного содержания в суспензии классов угля -20, -10, -5 и -3 мкм привело к росту значения вязкости, но не в одинаковой степени. Минимальное увеличение вязкости наблюдалось при увеличении относительного содержания класса -20 мкм и максимальное - класса -3 мкм. Так, например, если при увеличении относительного содержания класса -20 мкм в 2 раза вязкость увеличивается в 1,3 раза, то при том же увеличении относительного содержания класса -10 мкм происходит увеличение в 1,5 раза, класса -5 мкм - в 1,8 раза и класса -3 мкм - в 2,3' раза. Механизм этого явления связан, очевидно, с тем, что с уменьшением крупности твердых частиц до размеров порядка единиц и долей микрона резко возрастает

удельная поверхность твердой фазы, что, как известно, приводит к усилению структурообразования в суспензии.

Таким образом, чем мельче частицы угля, содержащегося в рабочих магнетитовых суспензиях, тем более существенное влияние они оказывают на ухудшение реологических свойств разделительной среды. Отсюда следует, что для поддержания свойств суспензии в необходимых пределах нужно выводить из системы избыточное количество тонких угольных шламов, и в первую очередь тех, крупность которых не превышает 5–10 мкм. При этом особенно важное значение приобретают необходимость и возможность удаления из рабочей суспензии наиболее тонких угольных частиц (< 3 мкм).

Зависимость вязкости (сП) магнетитовой суспензии от содержания тонких угольных частиц (%) различной крупности

Крупность угольных частиц, мкм: 1 - < 20; 2 - < 10; 3 - < 5; 4 - < 3



На углеобогатительных фабриках удаление немагнитного шлама из рабочей суспензии осуществляется через систему регенерации суспензии при помощи электромагнитных барабанных сепараторов. В связи с этим возникает вопрос о возможности выведения из тяжелой среды наиболее тонкого шлама при помощи регенерационных сепараторов. Для решения этой задачи на Жилевской ОПОФ при испытаниях секции опытного образца электромагнитного сепаратора ЭБМ-80/100 определялось извлечение тонких частиц немагнитной составляющей твердой фазы суспензии в продукты регенерации. Было установлено, что извлечение частиц в отходы регенерации не превышает 10–15%, а более 80% тонкого шлама вместе с магнетитовым концентратом и сливом вновь поступает в процесс.

Таким образом, основная часть тонких угольных частиц, оказывающих существенное влияние на повышение вязкости суспензии, при помощи только регенерационных сепараторов не может быть выведена в отходы. По этой причине в случаях, когда процесс обогащения угля в тяжелых суспензиях сопровождается образованием и накоплением в тяжелой среде большого количества тонких угольных частиц, необходимо предусматривать возможность выведения угольного шлама из рабочей суспензии через, например, радиальные сгустители с одновременным использованием коагулянтов.

Литература

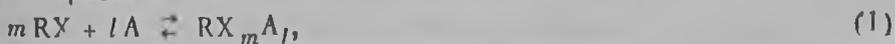
1. Адамов Г.А., Андрус У.Ц. Вязкость тонкодисперсных минеральных суспензий. - В кн.: Вопросы теории гравитационных методов обогащения полезных ископаемых. М., Госгортехиздат, 1960, с. 167-180.
2. Циперович М.В. Курбатов В.П., Хворов В.В. Обогащение углей в тяжелых суспензиях. М., "Недра", 1974, 344 с.
3. Марголин И.З. Обогащение углей и неметаллических ископаемых в тяжелых суспензиях. М., Госгортехиздат, 1961, 271 с.
4. Кармазин В.В., Кармазин Бинкевич В.А. Магнитная сепарация и сепарация при обогащении руд и углей. М., "Недра", 1968, 200 с.

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ СОБИРАТЕЛЯ ДЛЯ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Исследования последних лет и практика работы промышленных установок в СССР и Японии свидетельствуют о перспективности применения ионной флотации для извлечения металлов из значительных объемов бедных растворов [1-6]. Эффективность этого процесса определяется главным образом природой применяемых поверхностно-активных веществ, что обуславливает необходимость разработки научно обоснованной методики выбора реагентов-собирателей для ионной флотации. В работах отечественных и зарубежных специалистов в качестве собирателей для ионной флотации молибдена и вольфрама был испытан ряд катионных азотсодержащих ПАВ (как индивидуальных, так и технических): лаурил-ламин, цетиламин, октадециламин, триэтаноламин, цетилдиэтиламмоний хлористый, цетилтриметил-аммоний бромистый, цетилдиэтилфениламмоний бромистый, цетилпиридиний бромистый и иодистый, АНП, флотигамы, катапины, ацетат аминов канифоли и др. [3, 5-12]. Однако ввиду случайного подбора и ограниченного числа исследованных в каждой работе соединений, а также из-за различий в методике проведения экспериментов не представлялось возможным сделать достаточно обоснованные выводы относительно состава и структуры катионных собирателей, наиболее эффективных для ионной флотации молибдена и вольфрама.

С целью детального изучения этого вопроса были исследованы 26 индивидуальных катионных ПАВ, имеющих углеводородные радикалы линейного, циклического, нормального и изостроения и относящихся к первичным, вторичным, третичным аминам, а также солям четвертичных аммониевых и пиридиниевых оснований [13]. Как и в ранних работах [5, 11, 14, 15], было установлено, что при оптимальных для флотации условиях извлечение металла в пенный продукт ($\epsilon_{\text{ф}}$) практически совпадает с его извлечением в осадок (ϵ_0), который образуется в растворе после введения собирателя. Это обстоятельство позволило предложить методику оценки собирательных свойств реагентов, основанную на определении растворимости их соединений с извлекаемым и конкурирующим ионами.

Предположим, что взаимодействие поверхностно-активных ионов RX собирателя с извлекаемым ионом A протекает в соответствии с реакцией, которая в общем виде может быть записана следующим образом:



где l, m - заряды (валентности) ионов.

Равновесие этой реакции характеризуется величиной произведения активности

$$L_A = [RX]^m |A|^l = f_{RX}^m f_A^l [RX]^m [A]^l.$$

В этом выражении фигурными скобками обозначены равновесные активности ионов, квадратными — их концентрации, f_{RX} и f_A — коэффициенты активности ионов.

Для дальнейших расчетов введем следующие обозначения: C_{RX} , C_A — исходные концентрации реагирующих ионов; x — концентрация извлекаемого компонента, связанного в труднорастворимое соединение с собирателем.

При условии, что в системе протекает только реакция (1), осложненная комплексообразованием, соосаждением и другими взаимодействиями, и что $\epsilon_{\Phi} = \epsilon_0 = \epsilon$, можем записать

$$\epsilon = x/C_A.$$

После соответствующих подстановок уравнение (2) примет вид

$$L_A = f_{RX}^m f_A^l \left(C_{RX} - \frac{m}{l} C_A \epsilon \right)^m C_A^l (1 - \epsilon)^l.$$

Расход собирателя при ионной флотации обычно близок к стехиометрическому. Снижение его вызывает падение извлечения, возрастание приводит к увеличению остаточной концентрации ПАВ, что нежелательно по санитарно-гигиеническим и экономическим соображениям.

При стехиометрическом расходе уравнение (4) несколько упрощается:

$$L_A = \frac{m^m}{l^m} f_{RX}^m f_A^l [C_A (1 - \epsilon)]^{m+l}.$$

В тех случаях, когда заряд извлекаемого иона неизвестен, и это имеет место, в частности, при ионной флотации молибдена и вольфрама [5, 11, 14] (ввиду отсутствия точных данных о степени протонирования), использовать уравнение (5) не представляется возможным. В подобных случаях можно воспользоваться значением растворимости сублата S_A . Действительно, для реакции (1) имеем

$$L_A = l^l m^m f_{RX}^m f_A^l S_A^{m+l}.$$

Из формул (5) и (6) следует

$$\epsilon = 1 - l \frac{S_A}{C_A}.$$

Уравнение (7) позволяет оценить по растворимости соединения извлекаемого компонента с собирателем извлечение, которое м

жет быть достигнуто при флотации. При использовании выражения (7) следует иметь в виду два обстоятельства: 1) величина S_A должна быть определена при той ионной силе, при которой оценивается извлечение; 2) величины S_A и C_A могут быть выражены в любых, но одних и тех же единицах, но практически обычно удобнее пользоваться концентрацией металла (мг/л).

Для оценки с изложенных позиций собирательных свойств испытанных нами катионных ПАВ, ввиду отсутствия данных о растворимости соответствующих полимолибдатов и поливольфраматов, были получены осадки этих соединений и была определена их растворимость в слабокислой среде, создаваемой соляной кислотой, при значениях pH, отвечающих оптимальной флотуемости (pH = 3 для полимолибдатов, pH = 3,5 для поливольфраматов) (табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что при одинаковом числе атомов углерода в молекуле собирателя растворимость солей первичных алифатических аминов ниже, чем вторичных (ср. петиламин и диоктиламин), третичных (ср. октадециламин и цетилдиметиламмоний), а также четвертичных аммониевых соединений (ср. октадециламин и цетилтриметиламмоний). В соответствии с уравнением (7) увеличение растворимости должно приводить к снижению извлечения.

Такой характер изменения флотуемости молибдена наблюдался нами, в частности, при применении в качестве собирателей октиламина, дибутиламина и тетраэтиламмония иодистого. К увеличению растворимости и снижению извлечения приводит также разветвленность углеводородного радикала собирателя, что можно видеть из табл. 1 (ср. диоктиламин и ди-2-этилгексиламин) и рис. 2 (кривые 8 и 8'). Аналогичный эффект отмечен при замене метильной группы в углеводородном радикале бензольным кольцом (ср. цетилтриметиламмоний и цетилдиметилфениламмоний) и введении в молекулу собирателя пиримидинового кольца (ср. лауриламин и лаурилпиримидиний, цетиламин и цетилпиримидиний). С увеличением длины углеводородного радикала для всех испытанных типов собирателей снижается растворимость полимолибдатов и поливольфраматов аминов и увеличивается извлечение металлов из растворов.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что с точки зрения достижения максимального извлечения при минимальном (по весу) расходе собирателя наибольший интерес из исследованных ПАВ представляют первичные алифатические амины.

Дальнейшие исследования ставили целью разработку методики выбора оптимальной длины углеводородного радикала собирателя. Как известно, многие свойства (или их логарифмы) органических соединений в гомологическом ряду линейно зависят от числа атомов углерода (N) в углеводородном радикале [16,17]. Проведенные нами исследования также показали, что логарифм растворимости ($\lg S$) полимолибдатов, поливольфраматов, хлоридов и сульфатов первичных

Таблица 1

Растворимость полимолибдатов (S_{Mo}) и поливольфраматов (S_W) различных катионных азотсодержащих ПАВ

Наименование ПАВ	S_{Mo} , мг/л Мо	S_W , мг/л WO ₃	Наименование ПАВ	S_{Mo} , мг/л Мо
Октиламин	60	-	Лаурилпиридиний хлористый	3,52
Нониламин	17,5	-	Цетилпиридиний бромистый	0,95
Дециламин	14,5	12,6	Цетилтриметиламмоний бромистый	0,32
Лауриламип	2,66	0,92	Цетилдиметилфениламмоний бромистый	15,5
Тридециламин	1,65	-	Октадецилдиметилбензиламмоний хлористый	1,55
Тетрадециламин	0,95	0,37		
Пентадециламин	0,82	-		
Цетиламин	0,15	0,086		
Октадециламин	0,05	-		
Диоктиламин	2,3	-		
Ди-2-этилгексиламин	13,5	-		
Триоктиламин	1,45	-		
Цетилдиметиламмоний хлористоводородный	0,78	-		

Примечание. Использовались ПАВ квалификации "ч".

Таблица 2

Значения a, b, r и F для солей первичных аминов

Соль амина	Интервал N	a	b	r	F
Полимолибдат	8-18	4,05	0,29	0,67	3,4
Поливольфрамат	10-16	4,32	0,34	0,99	45
Хлорид	12-18	1,54	0,3	0,98	8,1
Сульфат	12-18	0,63	0,33	0,88	15
				0,99	6,3
				0,88	32
				0,96	6,3
					9,3

Примечание. 1. При расчетах растворимость выражали: для полимолибдатов - в мг/л Мо (рН = 3); для поливольфраматов - в мг/л WO₃ (рН = 3,5); для хлоридов и сульфатов - в моль/л (при нулевой ионной силе). 2. Числитель дроби - табличные данные; знаменатель - расчетные.

минов связан с числом атомов углерода в радикале собирателя соотношением

$$\lg S = a - bN. \quad (8)$$

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1, а в табл. 2 приведены значения коэффициентов a и b , а также критерия Фишера F и коэффициента корреляции r , характеризующих степень соответствия полученных данных линейному уравнению.

Из формул (7) и (8) следует

$$N = [a - \lg C_A - \lg(1 - \epsilon) + \lg l] / b. \quad (9)$$

Это уравнение позволяет рассчитать необходимую длину углеводородного радикала собирателя, обеспечивающего при стехиометрическом расходе заданную степень извлечения. В тех случаях, когда извлечение не задано, для определения оптимальной величины N можно воспользоваться иным приемом. Приведем величины извлечения молибдена и вольфрама, рассчитанные по уравнению (7) для концентраций этих металлов, представляющих практический интерес [3,5,6,8,9,12,13,19,20]. Необходимые для расчета растворимости взяты из табл. 1; $l = 1$. Расчетные значения извлечения молибдена и вольфрама первичными аминами (исходные концентрации: Мо - 192 мг/л, WO₃ - 50 мг/л) следующие:

N	8	9	10	12	13
$\epsilon_{Mo}, \%$	68,8	90,9	92,4	98,6	99,1
$\epsilon_W, \%$	-	-	74,8	98	-
N	14	15	16	18	
$\epsilon_{Mo}, \%$	99,5	99,6	99,9	99,97	
$\epsilon_W, \%$	99,3	-	99,8	-	

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что оптимальным для выбранных условий является значение N , равное 12 - 13. При меньших N существенно снижается извлечение, при больших - оно практически не возрастает. Аналогичный результат может быть получен при помощи уравнения (9) при $\epsilon = 98-99\%$.

Установленная расчетным путем необходимая длина углеводородного радикала первичных аминов находится в полном соответствии с результатами ионной флотации молибдена и вольфрама первичными аминами (рис. 2). Из экспериментальных данных следует, что расход собирателя, обеспечивающий высокое извлечение молибдена (более 90%), снижается при увеличении длины углеводородного радикала от 8 до 12 атомов углерода. Дальнейшее увеличение N не приводит к существенному изменению показателей флотации (рис. 2, а). Аналогичная закономерность прослеживается и для вольфрама. Повышение полноты извлечения при снижении расхода собирателя наблюдается с увеличением N от 8 до 12. Дальнейший рост длины углеводородного радикала нецелесообразен, так как кривые флоти-

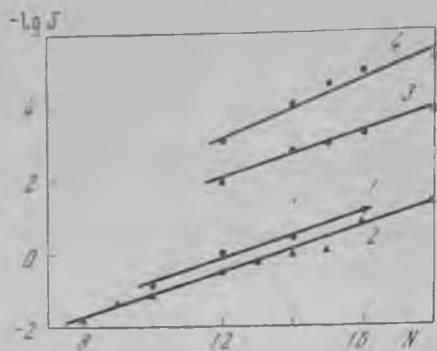


Рис. 1. Влияние длины углеводородного радикала первичных аминов на растворимость их солей

1 - поливольфраматы; 2 - лимонилбидаты; 3 - сульфаты; 4 - хлориды

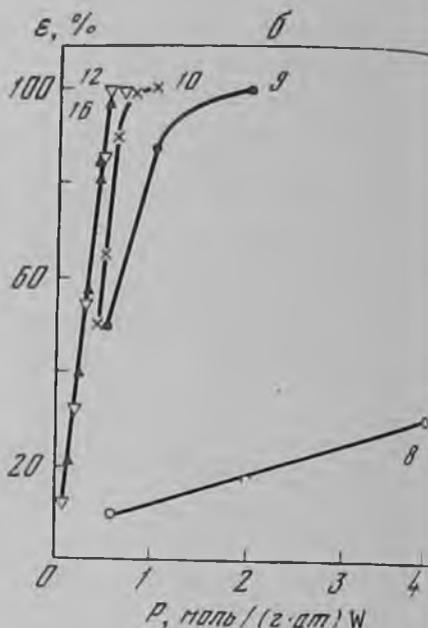
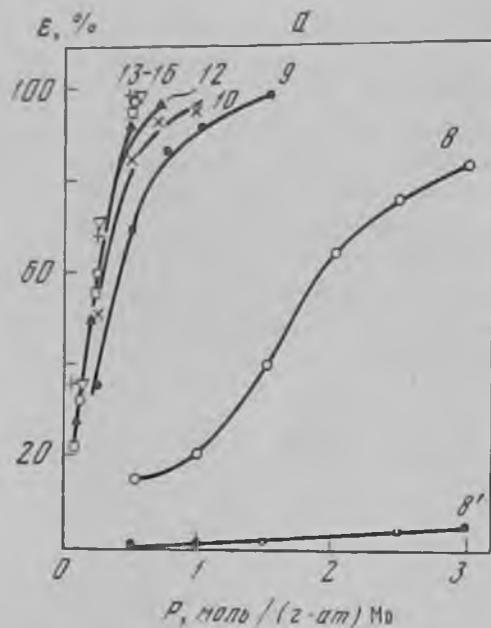


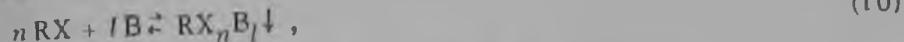
Рис. 2. Флотация молибдена (а) и вольфрама (б) первичными аминами

Номера кривых соответствуют числу атомов углерода в углеводородном радикале собирателя; 8' - изо-октиламин (1,1,3,3-тетраметилбутиламин). Исходная концентрация Mo равна 192 мг/л; WO_3 - 50 мг/л; для Mo $pH = 3$; для W $pH = 3,5$

руемости при $N = 12$ и выше совпадают (рис. 2, б), а применение более длинноцепочных собирателей сопряжено с повышением их расхода (в весовых единицах).

Промышленные растворы обычно содержат значительные количества неорганических электролитов, которые оказывают влияние на показатели ионной флотации. Ввиду сложности и многообразия возможных взаимодействий в растворе их количественное описание представляет существенные трудности. Упростить задачу можно, рассматривая конкуренцию двух ионов (извлекаемого компонен-

та и электролита), образующих труднорастворимые соединения с собирателем по реакциям (1) и (10):



где B - конкурирующий ион; n - его заряд. После установления в системе равновесия должны выполняться два условия:

$$L_A = f_{RX}^m f_A^l (C_{RX} - \frac{m}{l}x - \frac{n}{l}y)^m (C_A - x)^l, \quad (11)$$

$$L_B = f_{RX}^n f_B^l (C_{RX} - \frac{m}{l}x - \frac{n}{l}y)^n (C_B - y)^l, \quad (12)$$

где C_B - исходная концентрация конкурирующего иона; y - его количество (концентрация), перешедшее в осадок с собирателем; f_B - коэффициент активности иона B . Так как до достижения $L_B y = 0$, из уравнений (3), (11) и (12) можно определить концентрацию конкурирующего иона, названную нами критической, при превышении которой происходит снижение извлечения:

$$(C_B)_{кр} = (1 - \epsilon)^{\frac{n}{m}} \frac{\frac{n}{m} f_A^l}{f_B} \frac{L_B^l}{L_A^{\frac{n}{m} l}} C_A^{\frac{n}{m}}. \quad (13)$$

Непосредственно использовать уравнение (13) для расчетов в случае молибдена и вольфрама в настоящее время не представляется возможным по тем же причинам, что и уравнение (5). Однако оно позволяет проследить влияние длины углеводородного радикала собирателя на селективность процесса. Действительно, из формул (6), (8) и (13) следует

$$(C_B)_{кр} = (1 - \epsilon)^{\frac{n}{m}} C_A^{\frac{n}{m}} l^{\frac{n}{m}} \frac{1 - \frac{n}{m}}{m} \frac{n}{l} \frac{n}{l} \frac{10^{\frac{n}{l}} (b_A \frac{m-l}{m} - b_B \frac{n-l}{n})^N}{10^{\frac{n}{l}} (a_A \frac{m-l}{m} - a_B \frac{n-l}{n})}. \quad (14)$$

Можно видеть, что селективность ионной флотации не зависит от длины углеводородного радикала, если

$$b_A \frac{m-l}{m} = b_B \frac{n-l}{n}. \quad (15)$$

При $b_A \frac{m-l}{m} > b_B \frac{n-l}{n}$ (16)

с ростом N селективность процесса увеличивается.

Если же

$$b_A \frac{m-l}{m} \leq b_B \frac{n-l}{n},$$

селективность снижается с увеличением N .

Для ионной флотации молибдена из растворов производства лгбдата кальция [3,5] наибольший интерес представляет конкуренция ионов хлора, который вводится при осаждении хлоридом молибдена искусственного повеллита.

Методами инфракрасной спектроскопии и химическими анализами было установлено [5,14], что взаимодействие анионов молибдата с катионами аминов при ионной флотации происходит, по-видимому, в соответствии с уравнением



где z - степень протонирования, которая в зависимости от условий изменяется от 0 до 3.

Таким образом, при флотации молибдена первичными аминами в случае конкуренции ионов хлора имеем: $m = 6-z$, или после

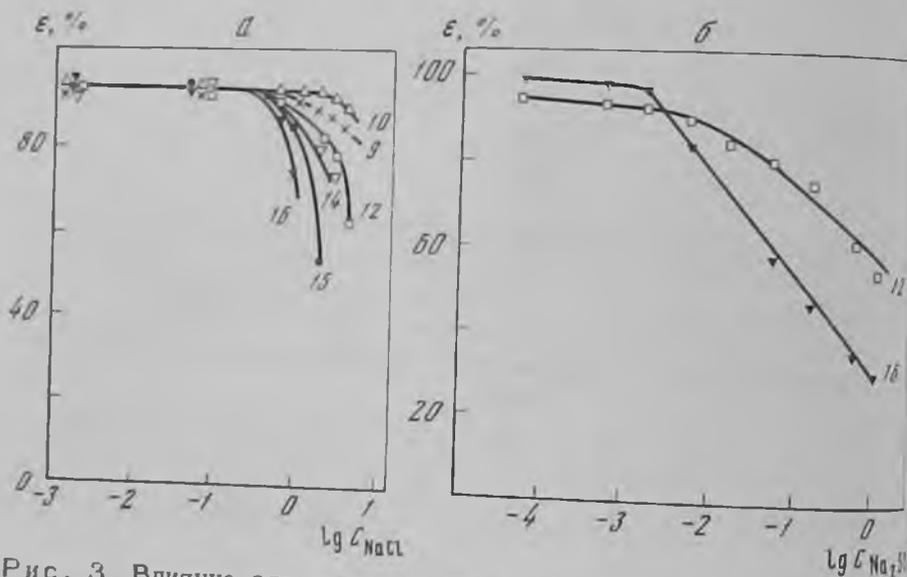


Рис. 3. Влияние электролитов на флотуемость молибдена (а) и вольфрама (б) первичными аминами
а - NaCl; б - Na₂SO₄. Номера кривых соответствуют числу атомов углерода в углеводородной цепи собирателя. Расход собирателя [г·моль/(г·ат) Me]: 0,5 - для $N = 12 \div 16$; 0,8 - для $N = 10$; 1 - для $N = 9$. C_{NaCl} и $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ даны в моль/л. Исходные концентрации: Mo - 192 мг/л, WO₃ - 50 мг/л; для Mo pH = 3; для W pH = 3,5

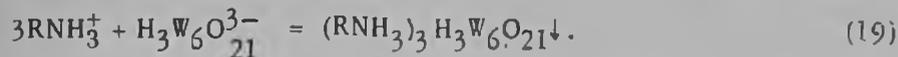
подстановки значений $z m = 3 \div 6$, $n = 1$, $l = 1$, $b_A = 0,29$, $b_B = 0,3$ (см. табл. 2).

Следовательно, имеем

$$b_A \frac{m+l}{m} + b_B \frac{n+l}{n} = (-0,21) + (-0,26) < 0.$$

Поэтому селективность ионной флотации должна снижаться с увеличением длины углеводородной цепи собирателя. Именно такая закономерность обнаружена при изучении флотуемости молибдена первичными аминами в растворах, содержащих хлористый натрий (рис. 3,а).

В случае извлечения вольфрама из рафинатов экстракционного передела основной конкурирующий ион - сульфат-ион. Зависимости извлечения вольфрама от расхода аминов и результаты химических анализов образующихся соединений свидетельствуют о том, что стехиометрический расход собирателя близок к 0,5 г·моль/(г·ат) W. Эти данные, а также литературные сведения о состоянии вольфрама в водных растворах [18] позволяют предположить, что при низких концентрациях металла и pH около 4 осаждение вольфрама аминами происходит в соответствии с реакцией



Для ионной флотации вольфрама первичными аминами при конкуренции сульфат-ионов $m = 3$, $n = 2$, $l = 1$, $b_A = 0,34$; $b_B = 0,33$ (табл. 2), тогда

$$b_A \frac{m+l}{m} - b_B \frac{n+l}{n} = 0,34 - 0,33 \frac{3}{2} = -0,042 < 0.$$

Следовательно, и в этом случае селективность флотации должна снижаться с увеличением длины углеводородного радикала собирателя, что и установлено флотационными экспериментами (рис. 3,б).

Таким образом, и с точки зрения обеспечения селективности флотации молибдена и вольфрама из растворов рассматриваемых концентраций использовать первичные амины с длиной углеводородной цепи более 12-13 атомов углерода нецелесообразно.

Лабораторные, полупромышленные и промышленные испытания технических реагентов близкого состава [13,19,20] выявили ряд существенных преимуществ этих собирателей по сравнению с предложенными ранее БАТЗ и АНП: в 2-3 раза меньший расход; возможность дозирования в виде более концентрированных (в 3-5 раз) растворов; отсутствие необходимости очистки реагента; образование пенного продукта, не обладающего чрезмерной липкостью, и др. Отмеченные достоинства указанной фракции первичных аминов позволяют рекомендовать ее для промышленного применения.

Литература

1. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. М., "Недра", 1971. 131 с.
2. Adsorptive bubble separation techniques. Lemlich R. (Ed.). New York - London, Acad. Press, 1972, 331 p.
3. Гольман А.М., Меклер Л.И., Николаева Т.И. и др. Разработка и внедрение технологии ионной флотации молибдена. - Цветная металлургия, 1974, № 7, с. 19-22.
4. Nagahama T. Treatment of effluent from the Kamioka concentrator by flotation techniques, including the development of the Nagahama flotation machine. - Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1974, v. 67, N 744, p. 79-89.
5. Lascorin B.N., Golman A.M., Kuznezova E.N. et al. Ionic flotation of molybdenum: theory and experience of commercial scale operation. - Proc. XI Intern. Mineral. Process. Congr. Cagliari, 1975, p. 161-181.
6. Гольман А.М., Меклер Л.И., Николаева Т.И. Извлечение молибдена ионной флотацией. - Цветные металлы, 1975, № 6, с. 84-85.
7. Charewicz W., Niemiec J. Flotation of anions using cationic surfactants. I: Flotation of molybdates. - Nucleonica, 1969, v. 14, N 1, p. 17-27.
8. Поднек А.К., Перлов П.М., Бакинова Ю.М. Извлечение молибдена и вольфрама из сточных вод методом ионной флотации. - Обогащение руд, 1970, № 1-2, с. 18-20.
9. Кузькин С.Ф., Гольман А.М., Небера В.П. и др. Флотация молибдена из растворов производств молибдата кальция. - Цветные металлы, 1970, № 5, с. 63-64.
10. Скрылев Л.Д., Борисов В.А. Гидрохлорид ампы калийфосфат собиратель вольфрамат-либдат-ионов при флотации выделения из растворов. - тезисы докл. II Всесоюз. совещания по химии и технологии молибдена и вольфрама. Нальчик, Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1974, с. 206-207.
11. Юдин Г.Г. Исследование ионной флотации в качестве метода извлечения цепных элементов из вольфрамсодержащих промышленных растворов. Автореферат диссертации на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1975. 20 с. (Гос. ин-т горно-хим. сырьевых ресурсов).
12. Поднек А.К. Извлечение вольфрама из отвальных растворов. - Известия Нальчикского гидрометаллургического завода. - Обогащение руд, 1975, № 3, с. 33-45.
13. Гольман А.М., Солищева Д.П. Совершенствование агентного режима ионной флотации молибдена. - В кн.: Флотационные системы, процессы и аппараты при переработке нечерного сырья. М., СФТИФЗ АН СССР, 1974, с. 134-138.
14. Ключева Н.Д., Гвоздева И.Е., Гольман А.М. и др. Изучение состава флотоактивных флотационных реагентов при ионной флотации молибдена при ионной флотации катионными собирателями методом ИК-спектроскопии. - Известия АН СССР, 1971, т. 199, № 2, с. 406-409.
15. Гвоздева И.Е., Гольман А.М., Кузькин С.Ф. и др. Влияние расхода собирателя при ионной флотации молибдена первичными аминами. - Изв. вузов, Цветная металлургия, 1972, № 6, с. 30.
16. Глембоцкий В.А. Физико-химические аспекты флотационных процессов. М., "Недра", 1972. 391 с.
17. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства

применение. Л., "Химия", 1975. 246 с.

Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия, т. 2. М., "Мир", 1972. 871 с.

Солнцева Д.П., Гольман А.М., Николаева Т.И. и др. Промышленные испытания амина C_9-12 при ионной флотации молибдена. Ин-т физики Земли АН СССР, 1974. 4 с. Рукопись.

деп. в Ин-те "Цветметинформация", № 93, 6.02.75). РЖ Горное дело, 1976, 2Д70, с. 13.

20. Гольман А.М., Хачетлов К.А., Агноков Т.Ш. и др. Применение ионной флотации для извлечения вольфрама и молибдена из сбросных продуктов Нальчикского гидрометаллургического завода. - Цветные металлы, 1976, № 6, с.85-87.

ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ФОСФАТНЫХ ШЛАМОВ

При обогащении фосфатных руд флотационный концентрат подвергается двум последующим операциям обезвоживания — сгущению и фильтрации сгущенного продукта. Потери со сливом и фильтратом безвозвратные потери ценного компонента.

С целью повышения эффективности операций обезвоживания и, следовательно, снижения потерь на обогатительных фабриках применяют реагенты-коагулянты (электролиты) и высокомолекулярные флокулянты. Отмечается [1], что наиболее эффективно влияют на коагуляцию электролиты, содержащие многовалентные катионы. Чаще всего применяют железный купорос, известь, хлористый кальций, алюмокалиевые квасцы, серную кислоту.

Так как в основе механизма действия электролитов лежит явление снижения имеющихся зарядов частиц (вследствие чего силы отталкивания уменьшаются и сосредоточиваются вблизи поверхности, что и приводит к агрегированию частиц), процесс электрокоагуляции фосфатных шламов должен представлять несомненный интерес для обогатителей.

Электрокоагуляционный метод известен как один из методов электрохимической очистки промышленных стоков начиная с 1887 г. Наиболее ранняя защита приоритета на аппарат для очистки воды электрическим током и первые публикации в этой области в СССР относятся к 1923–1925 гг. [2]. Повышенный интерес к электрокоагуляционному методу стал наблюдаться с 1970 г., о чем свидетельствуют десятки патентов, авторских свидетельств и публикаций [3, 4].

Сущность метода заключается в пропускании технической воды или пульпы через электролизер с растворимыми анодами. В качестве материала последних используют железо или алюминий.

Эффект электрокоагуляции определяется суммарным воздействием нескольких одновременно идущих процессов. Ионы металлов, перешедшие в жидкую фазу вследствие растворения анода, образуют хлопья гидроокисей, которые и способствуют коагулированию взвешенных частиц. Попутно могут сорбироваться и некоторые растворенные соединения. Одновременно могут протекать окислительно-восстановительные процессы на электродах и гетерокоагуляция тонкодисперсных и коллоидных частиц за счет изменения их заряда при контакте с электродами. Выделяющиеся при разложении воды пузырьки газа производят флотацию некоторой части взвеси. При электрокоагуляции могут иметь место также химические реакции

между ионами железа (алюминия) и растворимыми в воде соединениями с образованием нерастворимого осадка. Удельный вес каждого фактора будет определяться режимом электрокоагуляционной обработки и составом объекта воздействия.

Электрокоагуляторы производительностью от 100 до 1000 м³/сут внедрены на ряде машиностроительных предприятий для очистки хромсодержащих сточных вод. Исследования, ведущиеся в настоящее время по разработке и внедрению электрокоагуляционного метода, направлены главным образом на очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и масел, эмульсий, жиров, некоторых полимерных материалов, тонкодисперсных веществ.

Вопросу использования данного метода для интенсификации процессов осаждения шламов на обогатительных предприятиях, в частности перерабатывающих фосфатное сырье, должно быть уделено достаточное внимание.

Влияние электрокоагуляции на скорость осаждения фосфатных шламов было испытано на различных продуктах обогащения фосфатных руд Кингисеппского месторождения. Электрокоагуляции были подвергнуты: флотационный концентрат, фильтрат, перелив с фильтров, слив со сгустителей и оборотная техническая вода. Испытания проводились в лабораторных установках (рис. 1) с растворимыми анодами из Ст. 3 и дюралюминия при различных режимах.

Электрокоагулятор (рис. 1, а) с полезным объемом 2 л состоит из корпуса 1, шести электродов 2, расположенных вертикально и параллельно друг другу при межэлектродном расстоянии 20 мм. Соотношение площадей анодов и катодов составляет 2:1. Электроды перфорированы с целью создания условий перемешивания материала при прохождении его через электрокоагулятор.

Продукт, подвергаемый обработке, поступает через входной патрубок 3 и при наличии отбойника 4, размещенного по всей ширине

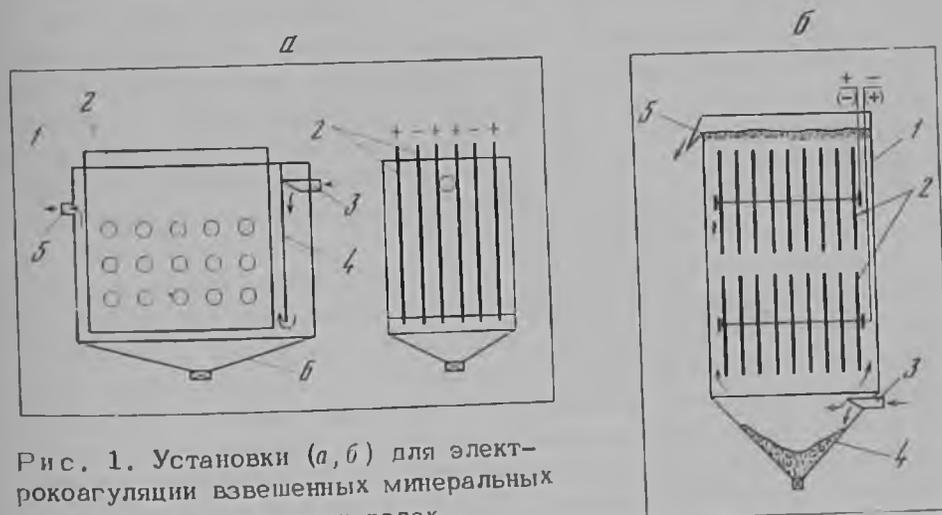


Рис. 1. Установки (а, б) для электрокоагуляции взвешенных минеральных частиц в промышленных водах

аппарата, равномерно распределяется через шель снизу в зону с электродами. Выход продукта осуществляется через сливной патруб-бок 5. В донной части аппарата размещен карман 6 с разгрузочным отверстием для выпуска осевших грубодисперсных частиц минералов.

На рис. 1, б представлена конструкция электрокоагулятора объемом 300 мл. Он состоит из корпуса 1, комплекта электродов отстойного кармана 4 с разгрузочным отверстием в донной части аппарата. Соотношение площадей электродов 1:1. Материал поступает в электрокоагулятор снизу через патрубок 3 и, пройдя стадию обработки, выходит из аппарата на отстаивание через сливной патрубок 5.

Отличительная особенность данной конструкции аппарата заключается в том, что электроды набраны в отдельные пакеты, размещенные один над другим. Расстояние между электродными пластинами в пакете составляет 3 мм. В данном варианте конструкции несколько проще решается задача создания высокоразвитой электродной поверхности с целью увеличения вероятности контакта минеральных частиц с поверхностью электродов.

Отбор проб выше перечисленных продуктов обогащения производился непосредственно на обогатительной фабрике производственного объединения "Фосфорит". Эти продукты отличаются друг от друга концентрацией взвешенных частиц, их гранулометрической характеристикой и ионным составом жидкой фазы.

Обработка продуктов в электрокоагуляторах осуществлялась в различных режимах в условиях периодического и непрерывного шлово работы установок.

После обработки отстаивание продуктов производилось в мерзидлиндрах объемом 1 л. Время осаждения взвешенных частиц фиксировалось по изменению высоты осветленного слоя, выраженной в миллиметрах и процентах, до появления четкой границы раздела.

Данные, представленные на рис. 2, характеризуют осаждение флотационного концентрата и фильтрата в зависимости от времени обработки в электрокоагуляторе с анодами из железа и дюралюминия. При осаждении до концентрации взвешенных частиц в осветленной зоне около 1 мг/л (рис. 2) минутная обработка материала при напряжении 5 В и токе 4 А позволяет сократить время осаждения со 120 мин до 19 мин (с анодами из железа) и до 60 мин (с анодами из дюралюминия).

В опытах с анодами из железа при дальнейшем увеличении времени обработки кривая осаждения выполаживается. Повышенная скорость осаждения взвешенных минеральных частиц при минутной обработке с анодами из железа по сравнению с дюралюминием обусловлена трехкратным превышением количества железа, перешедшего в раствор при прохождении одинакового количества электричества. Тождественная скорость осаждения частиц при анодах из дюралюминия достигается соответственно при трехминутной обработке пульпы (рис. 2).

Электрокоагуляционная обработка с анодами из железа способствует не только более быстрому осаждению фосфатных шламов и снижению их концентрации в осветленной зоне, но и разрушению пены флотоконцентрата (рис. 3, табл. 1).

Аналогичные закономерности влияния материала анода и времени обработки в электрокоагуляторе при определенном режиме прослеживаются и при обработке перелива с фильтров (рис. 4). При пятиминутной обработке (рис. 4, а) первоначальная скорость осаждения частиц выше, чем при обработке 0,5 и 2 мин, но достижение предельной высоты осветленного слоя затормаживается из-за

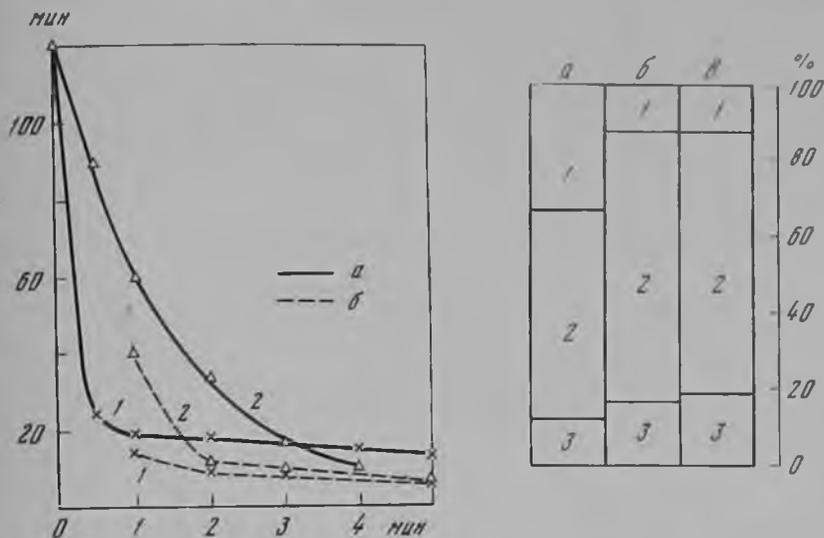


Рис. 2. Зависимость времени осаждения минеральных частиц фосфатного флотоконцентрата и фильтрата от времени электрокоагуляционной обработки и материала анода

a - флотоконцентрат; *б* - фильтрат; 1 - железо; 2 - дюралюминий. Режим: $U = 5$ В, $I = 4$ А, $i_{\text{л}} = 2$ А/л, $i_{\text{с}} = 2,6$ мА/см². По оси *x* отложено время электрокоагуляционной обработки; по оси *y* - время осаждения

Рис. 3. Диаграмма осаждения минеральных частиц фосфатного концентрата в естественных условиях (*a*) и при использовании метода электрокоагуляции с анодами из железа (*б, в*)

Режим	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
<i>U</i> , В	-	5	5
<i>I</i> , А	-	2,5	2,5
Время обработки, мин	-	2	5
Время отстаивания, мин	45	30	15
Концентрация взвешенных частиц в зоне 2, мг/л	8,09	3,53	1,36

1 - пенный слой; 2 - осветленная зона; 3 - осадок

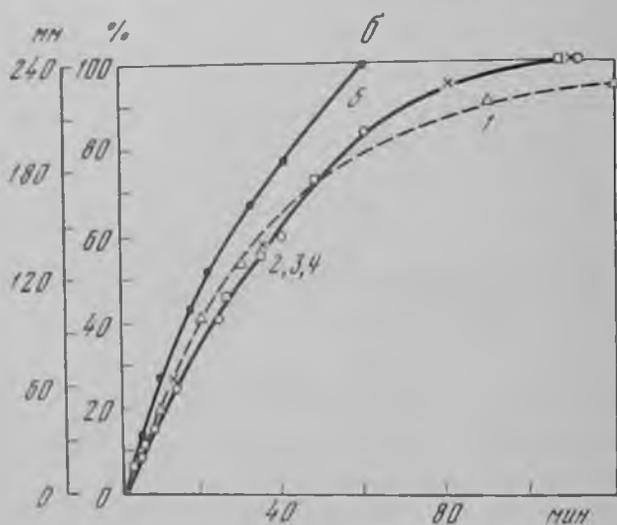
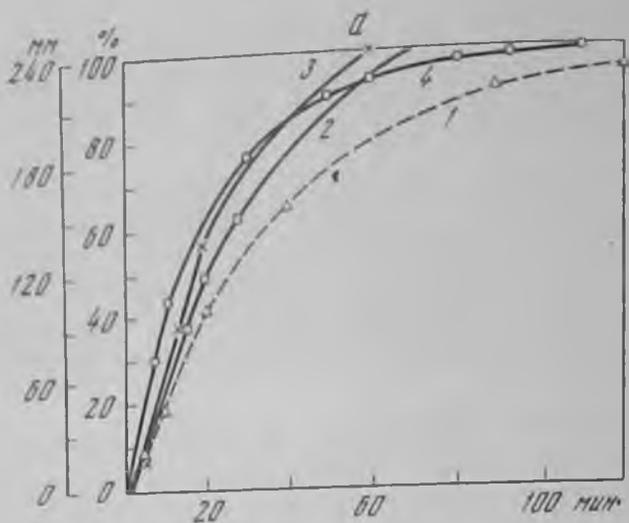


Рис. 4. Осаждение минеральных частиц перелива с фильтров при различном времени обработки в электрокоагуляторе

а. Материал анодов - железо. Время обработки, мин: 1 - без обработки; 2 - 0,5; 3 - 2; 4 - 5. Режим $U = 5$ В, $I = 3,2$ А, $i_v = 1,6$ А/л, $i_s = 2,1$ мА/см². б. Материал анодов: 2-4 - дюралюминий; 5 - дюралюминий и железо (1:1). Время обработки, мин: 1 - без обработки; 2 - 0,5; 3 - 2; 4 - 5; 5 - 5. Режим 2-4 - $U = 5$ В, $I = 4$ А, $i_v = 2$ А/л, $i_s = 2,6$ мА/см²; 5 - $U = 5$ В, $I = 3,8$ А, $i_v = 1,9$ А, $i_s = 2,5$ мА/см². По оси x отложено время осаждения; по оси y - высота осветленного слоя

Таблица 1

Сравнительные результаты осаждения минеральных частиц фосфатного флотоконцентрата в естественных условиях, с добавлением серной кислоты и после электрокоагуляционной обработки

Условия осаждения	U, В	I, А	Время обработки, мин	pH	Время осаждения, мин	Концентрация взвешенных частиц в осветленной зоне, мг/л
Естественные	-	-	-	8,95	90	7,46
С добавлением электролита 500 г/т	-	-	-	8,9	75	1,6
После электрокоагуляции (анод из железа)	5	4	5	9	60	0
После электрокоагуляции (анод из дюралюминия)	5	4	5	9,05	45	2,79

образования рыхлого осадка фосфатных шламов с гидроокислами железа и насыщенности пульпы электролизными газами.

Время осаждения взвешенных частиц слива со сгустителя сокращается с 13 мин до 5-6 мин при электрокоагуляции в условиях периодической и непрерывной работы установки с анодами из железа (табл. 2).

Оборотная вода обогатительной фабрики представляет собой очень сложный объект для очистки ее от взвешенных частиц. Она содержит высокую концентрацию стабилизированных микронных частиц фосфата и практически не осветляется при отстаивании в естественных условиях в течение нескольких суток. За 24 ч отстаивания концентрация взвешенных частиц уменьшилась с 16 г/л до 3 г/л без каких-либо заметных признаков осветления (см. ниже):

Время отстаивания, ч	-	0,5	1	24
Концентрация взвешенных частиц, г/л	16	7	6	3

Опыты по обработке оборотной воды производились в электрокоагуляторах (см. рис. 1) с анодами из железа в условиях периодической и непрерывной их работы при объемных плотностях тока в

Таблица 2

Влияние режима и времени электрокоагуляционной обработки слива сточителя на скорость осаждения взвешенных частиц в условиях периодического и непрерывного циклов работы

$U, В$	$I, А$	$i_v, А/л$	$i_s, МА/см^2$	Время, мин	
				обработки	осаждения
Опыты периодического цикла					
-	-	-	-	-	13
3,5	2	1	1,3	2	7
3,5	2	1	1,3	5	5
3,5	2	1	1,3	10	5
2	1	0,5	0,65	5	6
Опыты непрерывного цикла					
2	1	0,5	0,65	5	6

Примечание. Материал анодов - железо. i_v - плотность тока, отнесенная к единице объема электролита; i_s - плотность тока, отнесенная к единице площади поверхности рабочих электродов.

пределах от 0,5 до 2 А/л и времени электрохимического воздействия 5-20 мин.

При последующем осаждении фосфатные шламы коагулируют; время осаждения до появления четкой границы раздела фаз и концентрации взвешенных частиц в осветленной зоне 1-1,5 мг/л составляет 15-25 мин (рис. 5, 6). Влияние режима электрокоагуляционной обработки оборотной воды на осаждение взвешенных частиц (материал анодов - железо) в условиях непрерывного цикла работы установки (рис. 1, б) см. ниже:

$U, В$	14	23	30
$I, МА$	150	300	400
$i_v, А/л$	0,5	1	1,35
$i_s, МА/см^2$	0,3	0,6	0,8
Время обработки, мин	5	5	5
Время осаждения, мин	25	22	16

Изложенные выше результаты электрокоагуляционного воздействия на различные продукты обогащения фосфатного сырья свидетельствуют о том, что данный метод заметно интенсифицирует процесс осаждения фосфатных шламов, сокращая время их осаждения в 2-8 раз.

Ниже представлены ориентировочные данные по производительности электрокоагулятора объемом 1 м³, энергозатратам и расхо-

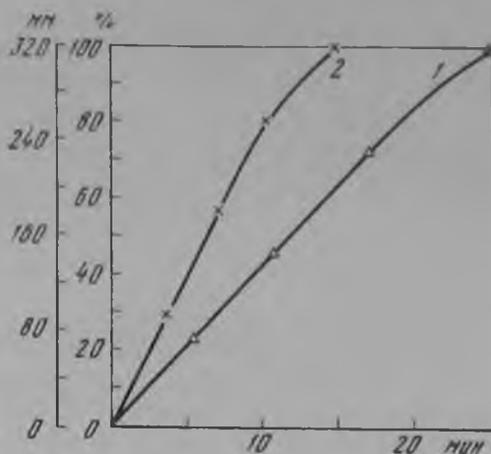
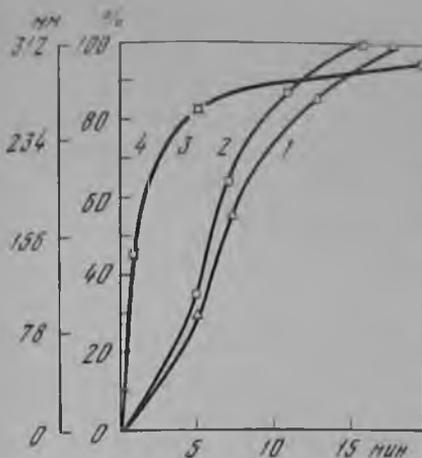


Рис. 5. Осаждение взвешенных частиц оборотной воды после обработки в электрокоагуляторе

Материал анодов - железо. Время обработки, мин: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20. Режим: $U = 3,5$ В, $I = 2$ А, $i_v = 1$ А/л, $i_s = 1,3$ мА/см². По оси x отложено время осаждения; по оси y - высота осветленного слоя

Рис. 6. Осаждение взвешенных частиц оборотной воды в условиях непрерывного цикла обработки ее в электрокоагуляторе с производительностью 400 мл/мин

Материал анодов - железо. Время обработки 5 мин. Режим: 1 - $U = 0,5$ В, $I = 2$ А, $i_v = 1$ А/л, $i_s = 1,3$ мА/см²; 2 - $U = 5$ В, $I = 4$ А, $i_v = 2$ А/л, $i_s = 2,6$ мА/см². По оси x отложено время осаждения; по оси y - высота осветленного слоя

ду материала анода (железа) на основании лабораторных опытов и теоретических расчетов:

Производительность аппарата, м ³ /ч	60	12
Время обработки 1 м ³ пульпы, мин	1	5
Объемная плотность тока, А/м ³	1000	1000
Расход электроэнергии, кВт·ч/м ³	0,06	0,3
Расход железа		
г/ч	1042	1042
г/м ³	17,4	87

Теоретически определен расход материала анода исходя из того, что для электролитического растворения 1 г металлического железа требуется количество электричества в размере 0,96 ампер-часов. Расход железа составит 17,4 - 87 г/м³ при производительности аппарата от 60 до 12 м³/час и объемной плотности тока 1000 А/м³. Однако в реальных условиях за счет одновременного протекания реакций разложения воды выход железа не достигает теоретической величины.

Таким образом, если использование коагулянта зависит от эффективности его действия, стоимости и доступности, то применение и дальнейшее развитие электрокоагуляционного метода будет определяться затратами электроэнергии, расходом металла анодов, производительностью электрокоагулятора, совершенством и надежностью его конструкции.

Литература

1. Справочник по обогащению руд, т. 2, ч. II. М., "Недра", 1974, 93 с.
2. Абрамкин А.А. Об очистке воды при помощи постоянного электрического тока. - Электричество, 1925, № 2, с.15-18.
3. Кудэн Е., Маэда М., Като Ш. Электрическая обработка промышленных сточных вод. Пер. ВИННИТИ Мицубиси дэнки гихо, 1974, т. 48, № 4, с.418-423. На яп.яз.
4. Савинка Л.А. Электрокоагуляционный метод очистки сточных вод сланцевых предприятий. - В кн.: Труды молодых ученых Института обогащения твердых горючих ископаемых. Материалы Шестой конференции, 1974 г. М., ИОТТ, 1975, с. 62-65.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СИЛЬНО МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Промышленные растворы некоторых предприятий химической промышленности, например иодобромных заводов, часто содержат ценные компоненты, выделение которых необходимо для уменьшения потерь растворов. Один из таких компонентов - стронций.

Для исследования были взяты растворы содержащие, мг/л: стронций - 445, кальций - 14 125, магний - 2125, калий+натрий - 58 087, бром - 248, SO_4^{2-} - 989, Cl^- - 119 943, бор - 23, NH_4^+ - 25; pH - 1,9. 4

Как видно из приведенных выше данных, состав сложен и выделение стронция из них трудная задача. Близость свойств соединений стронция и сопутствующих ему соединений кальция и магния весьма осложняет их разделение.

В аналитической химии для очистки и разделения соединений данных металлов обычно используют лишь незначительные различия в растворимости некоторых солей кальция, стронция, магния (табл. 1).

Исследования были начаты с изыскания селективных реагентов-осадителей для стронция. В качестве осадителей испытывались фториды, фосфаты, производные гидролизного лигнина.

Фтористый натрий был выбран с учетом низкой растворимости его соединений со щелочноземельными металлами, однако в ходе исследований выяснилось, что для полного осаждения металлов необходимы большие расходы фтористого натрия, в 150-200 раз превышающие стехиометрические (по стронцию), поэтому в дальнейших исследованиях фтористый натрий как осадитель не применялся. Так как для выделения стронция часто применяется соосаждение его с фосфорнокислыми соединениями, были проведены сравнительные опыты с использованием в качестве осадителя ортофосфата кальция (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, вместе со стронцием примерно в тех же пропорциях соосаждаются кальций и магний. Аналогичные результаты были получены и при использовании в качестве осадителей других фосфатов, Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 . Во всех случаях оптимальные условия осаждения металлов фосфатами достигались при расходах реагентов, значительно превышающих стехиометрические.

Применение предварительной электрохимической обработки фосфатов с целью снижения их расходов не дало эффекта. Электрохимическое восстановление практически не влияло на извлечение каль-

Таблица 1

Произведение растворимости некоторых соединений кальция, стронция, магния в воде [1]

Анионы	Катионы		
	стронций	кальций	магний
$H_2PO_4^-$	-	$1 \cdot 10^{-13}$	-
HPO_4^{2-}	$6 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-
PO_4^{3-}	$1 \cdot 10^{-31}$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	$1 \cdot 10^{-13}$
SO_4^{2-}	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	-
P^-	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$
CO_3^{2-}	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$C_2O_4^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
OH^-	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-10}$
$C_2O_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	-

Таблица 2

Осаждение фосфатов кальция, стронция и магния

Расход K_3PO_4 , г/л	рН раствора до осаждения	Ен раствора до осаждения, мВ	рН раствора после осаждения	Ен раствора после осаждения, мВ	Извлечение в осадок, %		
					стронция	кальция	магния
45	1,76	+495	7,55	+315	48,5	58	38,9
60	1,76	+495	7,63	+367	75,2	72,9	50
75	1,81	+470	8,27	+250	77,5	75	48,5
120	1,81	+584	8,53	+373	<98,5	99,3	96,3
150	1,81	+584	10,53	+140	<98,5	100	100

ция. С увеличением плотности тока извлечение стронция в осадок сначала снижалось, затем несколько повысилось, но оставалось ниже извлечения без электрообработки.

Помимо фосфатов в качестве реагентов-осадителей были испытаны два образца лигнинсодержащих соединений: нитро- и хлорлигнинина. Из химии лигнина известно, что соединения этого класса используются для извлечения некоторых металлов из разбавленных растворов [2].

Гидролизный лигнин получается при обработке древесины 0,5-1%-ной серной кислотой при $180^\circ C$ в течение 3-4 ч. Он имеет

сложную трехмерную структуру и высокий молекулярный вес. Гидролизный лигнин — это комплекс веществ, различных по химической природе. В него входит измельченный полимеризованный лигнин, остатки полисахаридов, не отмытые при гидролизе моносахара, минеральные и органические кислоты, воска, смолы, азотистые вещества, зольные элементы.

Хлорлигнин, полученный путем хлорирования гидролизного лигнина, в отличие от нехлорированного химически активен благодаря наличию функциональных групп карбоксильных, гидроксильных, карбонильных.

В Институте органической химии АН СССР разработаны методы хлорирования гидролизного лигнина и исследовано влияние различных условий хлорирования на свойства получающихся продуктов [3–5]. Максимальное количество хлора, введенного в состав гидролизного лигнина, составляет 30%. Часть хлора связана с лигнином очень прочно, другая часть легко удаляется при кипячении в воде, либо в щелочи.

При действии азотной кислоты на лигнин протекает процесс нитрации, оксинитрации и окисления. Как показано в [6], для получения нитролигнина, хорошо растворимого в разбавленных водных щелочах, необходимо сохранить в лигнине карбоксильные группы, образовавшиеся при его окислении. Если нитрование проводить 5–8%-ной азотной кислотой, то в этих условиях значительно ослабляются процессы декарбоксилирования и деструкции лигнина. Нитрогруппа в нитролигнине, по-видимому, связана с ароматическими ядрами макромолекул лигнина [5].

В наших опытах осаждение проводилось 2%- и 5%-ными щелочными растворами хлорлигнина и нитролигнина. Растворение данных образцов лигнинов в 3%-ном растворе едкого натрия производилось при нагревании до 75–80°C в течение 15 мин.

Результаты осаждения стронция, кальция и магния из промышленных растворов иодобромного завода хлорлигнином и нитролигнином представлены в табл. 3. Как видно из приведенных данных, хлорлигнин обладает селективностью по отношению к магнию, хотя частично с магнием соосаждается некоторое количество стронция и кальция.

Извлечение магния в осадок составило 110% при содержании хлорлигнина в жидкой фазе, равном 6,6 г/л. С целью снижения извлечения в осадок стронция и кальция была испытана двухстадийная дробная подача хлорлигнина, однако полученные результаты оказались неудовлетворительными.

С целью повышения эффективности действия хлорлигнина была применена катодная обработка промышленного раствора после осаждения металлов и отделения осадка (табл. 4).

Как видно из табл. 4, электровосстановление раствора после осаждения в нем металлов хлорлигнином позволяет повысить извлечение магния в осадок на 59%, в то время как извлечение кальция и стронция в осадок практически не изменяется и остается равным

Таблица 3

Осаждение стронция, кальция и магния из промышленных растворов
нодобромного завода лигнинами

Расход лигнина, г/л	рН раство- ра после осаждения	Е раствора после осаж- дения, мВ	Извлечение в осадок, %		
			стронция	кальция	магния
Хлорлигнин					
1	9,15	+375	0	6,7	20
2	9,23	+410	20	19,3	28,2
3	9,43	+370	24,4	16,7	50
5	9,71	+75	24,4	25	87,9
6,6	10,4	+64	24,4	33,3	100
Нитролигнин					
1	9,63	+55	20	7	20,5
2	9,75	+14	20	13,5	40,2
3	9,78	-15	28	17,3	43,6

Таблица 4

Электрохимическая обработка промышленного раствора
нодобромного завода после осаждения металлов хлоригнитом

Расход хлорлиг- нина, г/л	рН	Ен, мВ	Извлечение, %			Примечание
			строн- ция	каль- ция	маг- ния	
1	9,67	+35	20	19,3	28,2	Осаждение
2	10,05	-405	22	19,3	87,2	Электрохимическая обработка: $I =$ $- 30$ мш, $U = 5$ В, $I = 1,5-2$ А

соответственно 19,3%, 22%. Полученные данные давали основание сделать вывод о перспективности электрохимических методов для улучшения результатов селекции металлов. В настоящее время работа в данном направлении продолжается.

Учитывая низкую стоимость производных лигнина и надежную сырьевую базу для их производства, можно считать, что данные соединения найдут широкое применение для выделения щелочн-ноземных металлов из сильно минерализованных растворов и вод.

Литература

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., "Химия", 1971. 454 с.
2. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. Гослесбумиздат. М., 1962. 250 с.
3. Шорыгина Н.Н., Колотова Л.И. О зависимости свойств хлорпроизводных лигнина от условий хлорирования. - ЖОХ, 1957, т. 27(89), № 5, с. 298-300.
4. Шорыгина Н.Н., Колотова Л.И. Хлорирование гидролизованого лигнина. - Изв. АН СССР. ОХН, 1953, № 3, с.142-145.
5. Шорыгина Н.Н., Изумрудова Т.В., Эльхонес Н.М., Старостина К.М. Хлорлигнин и его промышленное получение. - Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1958, № 6, с. 8-10.
6. Шорыгина Н.Н., Изумрудова Т.В., Адель И.Б. и др. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1961, № 1, с.10-12.

ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА КОЛЛЕКТИВНЫХ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СЕЛЕКЦИИ

В настоящее время свыше 30% молибдена получается из медных порфировых руд. Содержание меди и молибдена в этих рудах колеблется в довольно широких пределах, %: $\text{Cu} - 0,079-2$; $\text{MoS}_2 - 0,006-0,1$, или по $\text{Mo} - 0,0036-0,06$, т.е. соотношение молибдена и меди достигает 1:30 и больше. Медь в этих рудах часто представлена гаммой медных минералов: халькопирит, халькозин, борнит и т.д. Таким образом, как отношение молибдена к меди, так и минералогический состав минералов меди в медно-молибденовых рудах могут быть самыми разнообразными. Кроме медных минералов порфировые руды содержат также сульфиды железа, цинка и т.д.

Порфировые руды обогащаются только флотационным методом; получают коллективные медно-молибденовые концентраты, которые затем подвергаются селексии на медные и молибденовые. Флотацию медно-молибденовых руд стараются провести при грубом измельчении (~35-55% -74 мкм), обеспечивающем отделение основной массы полезных минералов от сростков с пустой породой и минимальное переизмельчение минералов меди и молибденита. При коллективной флотации стараются применять слабые ионогенные сульфгидрильные собиратели или сочетание слабых и сильных собирателей. Часто по ходу технологического процесса используются различные по силе собиратели и пенообразователи. Практически все фабрики в цикле коллективной флотации для извлечения молибденита применяют углеводородные масла или малообразные реагенты: S - 3302 (аллиловый эфир ксантогеновой кислоты), Z - 200 (тиокарбамат), мипреки.

Подготовка медно-молибденовых концентратов перед селекцией обычно заключается в десорбции собирателей при помощи термической обработки концентрата при $T:Ж = 1:1$ в присутствии извести, сернистого натрия и т.д. Затем коллективный концентрат поступает на селекцию (как правило, после доизмельчения) в присутствии аполярного собирателя, пенообразователя и подавителя сульфидов цветных металлов.

В зависимости от содержания меди и молибдена в руде, а также природы минералов меди разделение коллективных концентратов осуществляется при помощи различных методов. Существуют два принципиально различных метода селексии медно-молибденовых концентратов:

а) флотация минералов меди при подавлении молибденита органическими подавителями (крахмалом, декстрином и т.д.) [1];

б) флотация молибденита при подавлении минералов меди (и других сульфидов). Для подавления минералов меди и железа разработано много различных способов.

В настоящее время еще не разработаны научно обоснованные рекомендации о применении того или иного метода селекции медно-молибденовых концентратов в зависимости от их минерального состава. Они подбираются чисто экспериментально.

Широкое применение в качестве десорбента и подавителя нашли сернистый натрий, смесь P_2S_5 и $NaOH$, реже - цианиды натрия. Суммарный расход сернистого натрия достигает 20-25 кг/т коллективного концентрата. Реагенты, применяемые при обогащении медно-молибденовых руд на различных фабриках, приведены ниже:

Собиратели Аэрофлот: № 238, 15; ксантогенаты: этиловый, изопропиловый, изобутиловый, бутиловый, изоамиловый, амиловый; аполярные: аллиловый эфир ксантогеновой кислоты (S-3302), керосин, масло СУ, трансформаторное масло, $Z = 200$.

Пенообразователи Метилизобутилкарбинол, гексиловый спирт, аэрофрос - 568, доуфрос-250, ОПСБ, Т-66, сосновое масло, терпинеол.

Подавители медных минералов Сернистый или гидросернистый натрий, сульфит натрия, сернистый газ, цианид, феррицианид или ферроцианид, пентасернистый фосфор + KOH , бихромат калия, перекись водорода, гипохлорит, амидол Д.

В качестве регуляторов среды используются двууглекислый натрий, известь и серная кислота; подавитель минералов пустой породы - жидкое стекло; регулятор пены - эскофом № 636; флокулянты - полиакриламид, мидел - 580 и т.д.

Отсюда видно, что как коллективная флотация, так и селекция, ведутся с целым набором реагентов, собирателей и пенообразователей, отличающихся по своей активности. Показатель извлечения молибденита при селекции медно-молибденовых руд зависит от содержания молибденита в руде и в коллективном концентрате, размера вкрапленности и типа сопутствующих сульфидов, особенно минералов меди. Из рис. 1 видно, что для медно-молибденитовых руд прослеживается связь извлечения молибденита от его содержания в руде. Отечественные фабрики обычно перерабатывают более бедные медно-молибденовые руды. Однако показатель извлечения молибденита при обогащении медно-молибденовых руд не уступает, а в ряде случаев даже превышает показатели извлечения, полученные на зарубежных фабриках [1]. Правда, качество молибденитовых концентратов обычно низкое - около 30-80% MoS_2 . Нам представ-

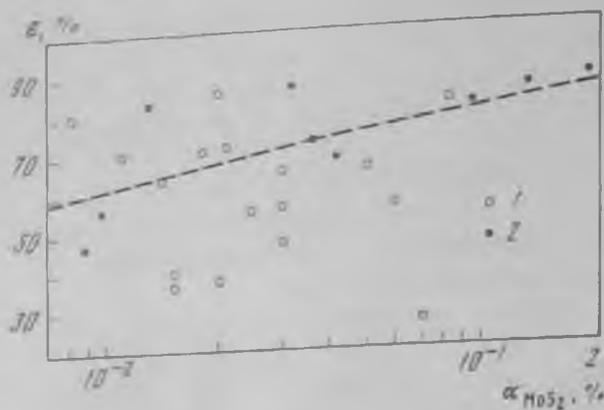


Рис. 1. Связь извлечения молибденита с содержанием его в руде (для медно-молибденовых руд)

1 - зарубежные фабрики; 2 - отечественные фабрики

тается, что получение таких концентратов совершенно оправдано, так как позволяет повысить общее извлечение молибденита.

Большой ассортимент методов селективного извлечения молибденита обеспечивает получение высоких технико-экономических показателей обогащения. Однако в каждом конкретном случае метод селективной коллективной концентрации подбирается эмпирически, что требует больших затрат времени и средств. Поэтому очевидно необходимость разработки теоретических основ селективной концентрации молибденита на основе учета вещественного состава концентратов.

В промышленной практике депрессию медных минералов удается обеспечить самыми разнообразными методами:

- 1) десорбцией собирателя и гидратацией поверхности ионами S^{2-} и смесью $P_2S_5 + KOH$ и т.п. [1-7];
- 2) удалением собирателя и гидратацией поверхности сопутствующих молибдениту сульфидов путем окисления кислородом воздуха (часто при термической обработке в известковой среде), перекисью водорода, гипохлоритом, красной кровяной солью, перманганатом калия и т.д. [1, 8, 9];
- 3) удалением собирателя и гидратацией минеральной поверхности сульфидов меди, железа и цинка при помощи щелочного цианида [1, 10, 11];
- 4) десорбцией собирателя и гидрофилизацией минеральной поверхности сульфидов меди и железа продуктами взаимодействия с ферри- и ферроцианидами [1, 11].

Очевидно, методы депрессии сопутствующих молибдениту сульфидов должны зависеть от природы этих минералов. Так, применение в качестве десорбента и подавителя сульфидов меди сернистого натрия возможно для всех сочетаний молибденита с сульфидами; необходимая концентрация ионов S^{2-} в растворе и, следовательно, расход сернистого натрия при десорбции собирателя будут зависеть от природы этих минералов (табл. 1).

Как видно из таблицы, этот метод целесообразно применять при отделении молибдена от сульфидов цинка, железа, свинца, висмута и сульфидов меди, содержащих железо, - халькопирита и борнита.

Таблица 1

Влияние концентрации S^{2-} на десорбцию бутилового ксантогената с поверхности сульфидных минералов [15]

Минерал	Критическая концентрация		Минерал	Критическая концентрация	
	г/л	моль/л		г/л	моль/л
Сфалерит	0,3	$1,25 \cdot 10^{-3}$	Халькопирит	2	$8,35 \cdot 10^{-3}$
Пирит	0,7	$2,92 \cdot 10^{-3}$	Халькозин	5,7	$23,7 \cdot 10^{-3}$
Сфалерит (активированный Cu^{2+})	1,1	$4,6 \cdot 10^{-3}$	Молибденит	45,5	$190 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Критическая концентрация в граммах на литр определена по $Na_2S \cdot 9H_2O$.

При селекции молибденита от халькозина (или коллективных концентратов со значительным содержанием халькозина в концентрате) требуются значительно более высокие концентрации S^{2-} . С одной стороны, это увеличивает затраты, с другой стороны, повышенная концентрация угнетает флотацию молибденита.

Обычно десорбция собирателя с коллективных медно-молибденовых концентратов сернистым натрием осуществляется перед селекцией, часто при повышенной температуре. Этот метод нашел широкое применение в нашей стране. Десорбция собирателя сернистым натрием с поверхности сульфидов в ряде случаев улучшается в присутствии щелочных фосфатов.

На Балхашском горно-металлургическом комбинате предложен и освоен новый метод селекции, позволяющий совместить пропарку коллективного медно-молибденового концентрата в растворе сернистого натрия и флотацию молибденита; в пульпу к импеллеру флотационной машины подается острый пар, флотация молибденита ведется при температуре пульпы $50-70^{\circ}C$ [13]. В этих условиях наблюдается резкое снижение содержания кислорода и углекислого газа в пульпе, что замедляет процесс разложения сернистого натрия, а также повышает константу диссоциации H_2S . Следствие повышения температуры пульпы и концентрации ионов S^{2-} и HS^{-} - высокая эффективность селекции коллективного концентрата, активизация флотации молибдена. Освоение на фабрике технологии так называемой паровой флотации позволило повысить извлечение молибденита и одновременно значительно снизить расход сернистого натрия (с 1,5 до 2 кг/т).

На зарубежных фабриках, особенно в США, при селекции коллективных медно-молибденовых концентратов большое применение нашли смесь P_2S_5 и $NaOH$ (реагент ноукес), а также сочетание серни-

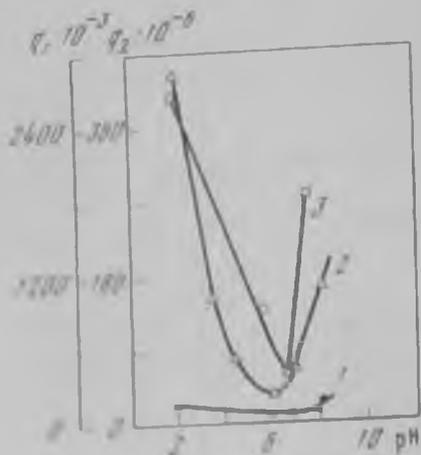


Рис. 2. Зависимость окисляемости сульфидов меди от значения pH среды [23]

q_1 и q_2 — количество сульфидной меди, перешедшей в окисленную форму с минералов: борнита и халькозина (q_1) и халькопирита (q_2); крупность минералов $-0,147+0,044$ мм. 1 — халькопирит; 2 — борнит; 3 — халькозин.

стных соединений As и Sb со щелочью или окислов фосфора, мышьяка и сурьмы с сернистым натрием [5, 6].

Другой, не менее распространенный метод селекции коллективных медно-молибденитовых концентратов основан на окислении продуктов взаимодействия сульфгидрильных собирателей и поверхности сопутствующих молибдениту сульфидов. В результате окисления на поверхности сульфидов образуются и прочно удерживаются гидрофильные пленки из гидроокислов, в то время как на поверхности халькозина, галенита и особенно молибденита продукты окисления не удерживаются. Поэтому при отделении молибденита от указанных минералов необходимо использование других методов селекции.

Наиболее активно окисление сульфидов кислородом воздуха протекает в кислой и особенно щелочной средах (рис. 2). Здесь q_1 и q_2 — количество окислившегося минерала (по меди) для борнита и халькозина (q_1) и халькопирита (q_2). Количество меди в виде соответствующего минерала в опыте постоянно; крупность порошка $-0,147+0,044$ мм [13]. Причем в кислой среде на поверхности образуется элементарная сера, а в сильнощелочной — пленки из гидроокисей. Окисляющая способность различных соединений иллюстрируется табл. 2.

В промышленной практике все эти окислители (реже бихроматы и хроматы) используются при разделении медно-молибденовых концентратов. Особенно широкое применение нашла пропарка в известковой среде (плотность пульпы 55% тв., температура пульпы 70°C , время пропарки 40–120 мин, pH среды равна 11–11,5). Такая термическая обработка позволяет не только десорбировать собиратель (происходит разрушение ксантогенатов тяжелых металлов), но и способствует окислению с поверхности сульфидов меди и железа [8]. Флотационная активность сульфидов тяжелых металлов в результате резко снижается. Однако глубокое окисление сульфидов меди и железа нежелательно, так как начинают происходить отслоение пленок гидроокислов от поверхности сульфидов тяжелых металлов, а также налипание их на молибденит.

Таблица 2

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Окислитель	Число электронов и конечный продукт окисления	Окислительный потенциал E, В
H_2O_2	$+2e + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+1,77
MnO_4^-	$+5e + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,51
HClO	$+2e + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,5
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+6e + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{O}_2 \uparrow$	$+4e + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
MnO_4^-	$+3e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
MnO_4^-	$+e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (высокощелочная среда)	+0,56
$\text{O}_2 \uparrow$	$+4e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$+e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,356
CrO_4^{2-}	$+3e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13

Продувка воздуха через пульпу повышает концентрацию кислорода в пульпе, что улучшает подавление халькопирита. Так, в институте Нипроруда (Болгария) установили, что продувка воздуха через пульпу при пропарке в известковой среде значительно интенсифицирует процесс десорбции и улучшает селекцию медно-молибденовых концентратов. Этот метод был освоен на фабрике "Медет" [14].

Коллективный концентрат после такой термической обработки отмывается от реагентов, и ведется флотация молибденита. В качестве подавителя сульфидов меди (и других сульфидов) при селекции медно-молибденовых концентратов после их пропарки в известковой среде вместо сернистого натрия рекомендованы медный купорос или смесь щелочных или щелочноземельных сульфитов с медным купоросом. Эти режимы разработаны в Механобре [15].

В качестве окислителей собирателя с коллективных медно-молибденовых концентратов и для окисления поверхности медных минералов на ряде фабрик применяются: перекись водорода [фабрика Сан-Мануэль (США) и Токвепала (Перу)] [1], гипохлорит натрия (фабрика Сан-Мануэль). Обработка коллективных концентратов указанными реагентами способствует разрушению ксантогенатов металлов, образовавшихся на поверхности сульфидов, и переводу ксантогената в диксантогенид [1, 3]. Последний - более слабый и более селективный собиратель сульфидов тяжелых металлов, поскольку диксантогенид слабо закрепляется на минеральной поверхности.

При изучении депрессирующего действия различных окислителей (KMnO_4 , H_2O_2 и NaOCl) на медные минералы установлено, что максимум депрессирующего действия окислителей наблюдается при рас-

ходах, отвечающих содержанию кислорода в пульпе 35 мг/л. Оптимальное значение pH = 6÷7; в кислой и щелочной областях происходит разложение окислителей и эффективность депрессии снижается. Для гипохлорита и перекиси водорода оптимальное значение температуры 40–50°C, для перманганата 15–30°C [16].

Распространенный метод удаления собирателя с поверхности медно-молибденитового концентрата – температурная обработка пульпы (например, в автоклаве [17]) и обжиг коллективных концентратов. Различают низкотемпературную обработку обезвоженного концентрата (до 100°C), при которой удаляется только собиратель; среднетемпературный обжиг (до 300°C), который обеспечивает не только удаление собирателя, но и частичное окисление сульфидов цветных металлов; обжиг коллективного концентрата при 400°C обеспечивает практически полное окисление сульфидов цветных металлов; после обжига молибденит флотируют аполярными собирателями.

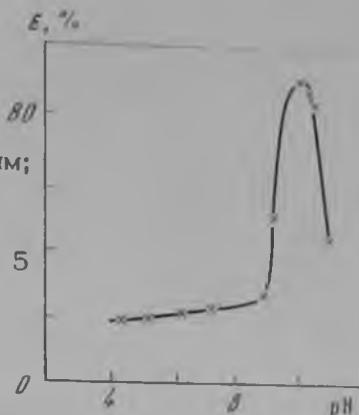
При наличии в коллективном концентрате сульфидов железа для усиления их депрессии целесообразно вводить небольшие количества цианида натрия (или калия) или ферроцианида. Щелочной цианид или его сочетание с шнчковым купоросом могут успешно применяться и при отделении халькопирита, а также сульфидов шпика от молибденита. Однако при содержании в коллективных концентратах значительных количеств вторичных сульфидов меди, особенно халькозина и ковеллина, депрессия при помощи окислителей и цианидов щелочных металлов делается неустойчивой. Пленки из гидроокиси удерживаются на поверхности указанных сульфидов недостаточно прочно. Низкая эффективность щелочных цианидов обусловлена тем, что в результате интенсивного растворения этих сульфидов меди и продуктов их окисления циан-ионы связываются в медьцианистые растворимые комплексные соединения. Связывание циан-ионов снижает концентрацию их в растворе, и десорбируемый с поверхности вторичного сульфида меди ксантогенат снова начинает сорбироваться на поверхности сульфидов. Кинетика этого процесса зависит от содержания вторичных сульфидов меди, концентрации цианида, величины pH и температуры пульпы.

Более эффективная депрессия вторичных сульфидов меди наблюдается в случае применения ферри- и ферроцианидов, которые образуют на поверхности минералов меди и железа труднорастворимые гидрофильные соединения. Кроме того, при наличии в жидкой фазе катионов тяжелых металлов введение ферри- и ферроцианидов приводит к образованию труднорастворимых солей еще в объеме пульпы. Затем эти осадки налипают на поверхность сульфидов меди и железа. Приведем примеры растворимости и произведения растворимости некоторых ферроцианидов (см. ниже):

Ферроцианид	$Zn_2Fe(CN)_6$	$Cu_2Fe(CN)_6$	$Fe_2Fe(CN)_6$
Растворимость, моль/л	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$5,07 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-14}$

Рис. 3. Зависимость подавляющего действия $K_3Fe(CN)_6$ на смесь халькозина и борнита (1:1) от значения pH раствора

Крупность минералов $-0,147+0,044$ мм; время контакта 5 мин. Концентрация (мг/л): $K_3Fe(CN)_6$ - 187, этилового ксантогената - 25, соснового масла - 5



Депрессирующее действие красной кровяной соли на вторичные сульфиды меди и активированный сфалерит иллюстрируется рис. 3. Оптимум депрессирующего действия красной кровяной соли наблюдается при $pH = 4\frac{1}{2}-8$.

Активный подавитель сульфидов меди и железа - ферроцианид натрия, желтая кровяная соль. Способность этой соли к десорбции ксантогената с минеральной поверхности сульфидов меди и ее депрессирующее действие зависят от температуры и pH среды [18]. Особенно эффективно десорбция собирателя происходит при температуре $85-90^{\circ}C$ и нейтральном значении pH; с увеличением pH способность соли к десорбции падает. Эффективная депрессия сульфидов меди и железа этой солью происходит при малых концентрациях - $100-400$ г/т. На флотацию молибденита ферроцианид влияния практически не оказывает.

В табл. 3 представлены сводные данные о вещественном составе медных минералов в коллективном медно-молибденовом концентрате, о применяемых реагентах и методах селекции.

Таблица 3

Методы разделения коллективных медно-молибденовых концентратов [1-20]

Фабрика (страна)	Основной медный минерал	Дополнительные подавители	Литература
1	2	3	4
Сернистый натрий			
Агаракская (СССР)	Халькопирит	-	[19, 20]
Алмалыкская (СССР)	Халькопирит и др.	"Паровая" флотация с сернистым натрием	[11, 21]
Ахтальская (СССР)	Халькопирит	-	[20]
Дастакертская (СССР)	"	-	[22]
Каджаранская (СССР)	"	"Паровая" флотация с сернистым натрием	[23]

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4
Медет (Болгария)	Халькопирит	-	[14]
Росен (Болгария)	"	NaCN	[24]
Сорская (СССР)	"	-	[25]
Тучковская (СССР)	"	-	[26]
Майданпек (Югославия)	"	После десорбции Na_2S используются ферроцианиды	[27]
Мишен (США)	Халькопирит и др.	NaCN , ZnSO_4 , SO_2	[1]
Балхашская (СССР)	Халькозин	"Паровая" флотация с сернистым натрием	[12]
Бетлехем (Канада)	Халькопирит и др.	NaHS - основной подавитель	[1, 28]
Реагент ноукес (смесь P_2S_5 с NaOH или Ca(OH)_2)			
Макгилл (США)	Халькопирит	-	[1, 2]
Чико (США)	Халькопирит и др.	После обработки острым паром	[1, 2, 30]
Инспирейши (США)	Халькопирит	В сочетании с NaCN и Na_2SO_3	[1, 2, 30]
Эль-Тенниенте (Чили)	"	В сочетании с NaCN	[1, 3]
Багдад (США)	Халькозин	Пропарка коллективного концентрата с известью	[1, 2, 29]
Эль-Сальвадор (Чили)	"	-	[1, 30]
Шаниды			
Бренда (Канада)	Халькопирит и др.	В сочетании с бихроматом калия	[31]
Гаспе (Канада)	То же	После пропарки с известью депрессия ведется с NaCN и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	[1, 30]
Нью-Корнелия (США)	Халькопирит, борнит и др.	Ca(CN)_2	[29, 30]
Сан-Мануэль (США)	Халькопирит и др.	После обработки H_2O_2 селекция ведется с шанидом, цинковым купоросом и феррицианидами	[1, 2]
Токвепала (Перу)	Халькозин и др.	После обработки гипохлоритом основная селекция ведется с NaCN и ZnSO_4 , в перемешивании - с феррицианидами	[1, 30]

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4
Чуквикамата (Чили)	Халькозин и др.	-	[1, 30]
Моренси (США)	Халькозин	В сочетании с феррицианидами	[1, 2, 29, 30]
Эсперанца (США)	"	С феррицианидами	[1, 2, 11, 30]
Лорлекс (Канада)	Борнит	"Молиб" и цианистый комплекс щелка	[32]
Декстрин			
Артур и Магна (США)	Халькопирит и др.	-	[1, 2, 11]
Сильвер-Белл (США)	Халькозин и др.	Декстрин с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCN	[1, 2]
Разные (неизвестные)			
Коннекогт (США)	Халькопирит	-	[33]
Колон (Чили)	"	-	[1]
Минерал Парк (США)	"	-	[1, 2]
Рей (США)	"	-	[1, 2, 34]
Рио-Бланко (Чили)	"	-	[1, 35]
Дьевелл-Сьеррита (США)	Халькозин и др.	-	[1, 2, 36]
Майами (США)	Халькозин	Пропарка острым паром с $\text{Ca}(\text{OH})_2$	[2]
Пима (США)	Халькопирит и др.	Пропарка с $\text{Ca}(\text{OH})_2$	[1, 2]

На отечественных фабриках широкое применение нашли два метода обработки коллективных медно-молибденовых концентратов: селекция в среде сернистого натрия (в том числе и обработка пыли острым паром) и пропарка в известковой среде. В нашей стране в качестве эффективного подавителя сульфидов тяжелых металлов предложена смесь медного купороса и сульфита натрия. Достоинства метода — высокая селективность разделения молибденита от сульфидов цветных металлов при любых сочетаниях последних. Этот метод предполагается освоить на Сорской фабрике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ работы отечественных фабрик, перерабатывающих медно-молибденовые руды, показал, что величина показателя извлечения молибденита близка к извлечению на зарубежных фабриках, хотя на наших фабриках обычно перерабатываются более бедные руды. Получение на ряде отечественных фабрик молибденитового концентрата

та пониженного качества (28-80% MoS_2) с последующей доводкой молибденитовых концентратов на доводочной фабрике позволяет получить более высокое извлечение и обеспечивает высокие результаты обогащения.

2. Существуют общие методы селекции, не зависящие от вещественного состава коллективных медно-молибденовых концентратов. Однако ряд методов селекции необходимо выбирать в зависимости от состава коллективных концентратов.

3. Один из путей повышения извлечения молибденита, особенно из руд, характеризующихся высоким содержанием сопутствующих сульфидов, - освоение наиболее эффективных методов селекции, учитывающих вещественный состав коллективных медно-молибденовых концентратов.

Литература

1. Современное состояние технологии извлечения молибдена на обогатительных фабриках капиталистических стран. М., Цветметинформация, 1969, 65 с.
2. Цветная металлургия США. М., Цветметинформация, 1972, 495 с.
3. Производство и потребление цветных металлов в капиталистических и развивающихся странах. М., Цветметинформация, 1970, 365 с.
3. Шоршер И.Н. Способ флотационного обогащения медно-молибденитовых руд. Авт. свид. № 138899. Бюл. изобрет. и товар. знаков, 1961, № 6.
5. Гендерсон Г.Б. Извлечение молибденита флотацией. Патент США, № 2957576, 25.10.60.
6. Деланей Д.Ф. Выделение сульфидов молибдена от сульфидов меди. Патент США, кл. 209-163, № 3655044, 20.01.70.
7. Бартоя К. Флотация молибденита и сульфидов меди. Патент США, кл. 209-167, № 3375024, 2.04.68.
8. Рубаков В.В. Разрушение кантогената при пропарке медно-молибденовых концентратов с известью. - Обогащение руд, 1966, № 3, с. 5-8.
9. Тевонян М.С. Исследование поверхности сульфидных минералов, обработанных марганцевыми соединениями, методом дифференциального термовесового анализа. - Труды Кавказ. ин-та минерального сырья, Тбилиси, вып. 10, 1972, 156 с.
10. Рикардо М.М. Извлечение молибдена из медных руд. Патент США кл. 209-3, № 3351193, 12.10.64.
11. Curtis C.H. The Esperanza concentrator. - Mining Engng, 1961, v. 13, N 11, p. 1234-1239.
12. Плакса Н.Е. Совмещение пропарки и селективной флотации медно-молибденовых концентратов. - Цветные металлы, 1970, № 1, с. 79-82.
13. Глембоцкий В.А., Сорокин М.М. Влияние щелочности растворов на кинетику окисления и растворения сульфидов меди. - Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 1959, № 5, с. 107-114.
14. Ширков П., Несторова П., Василев Ц. и др. Повышение эффективности на пропарката при селекциата на медно-молибденовия концентрат от смесевите сульфидно-окисни руди от мотодиле "Медет". - Рубозоб.

- металлургия, 1966, т. 21, № 8, с. 11-15.
15. Конева Л.А. Способ флотации сульфидных руд, например молибденовых. Авт. свид. кл. 1с. 10/01. (В 03), № 171334. - Бюл. изобрет. и товар. знаков, 1964, № 8.
 16. Escalera S.J., Roshan B. Bhappi. Selective flotation of molybdenite from chalcopyrite concentrates by potassium permanganate. - State Bur. Mines and Mineral Resources. N. Mex. Inst. Mining and Technol. Circ., 1970, N 106, p. 15.
 17. Атвуд Г.Е., Куртис Ч.Н. Метод извлечения молибденита. Патент США, кл. 209-4, № 3102854, 28.01.60.
 18. Акметова Д.Д., Ревазашвили Б.И., Плакса Н.Е. О десорбции ксантогената с поверхности сульфидов. - Цветные металлы, 1974, № 8, с. 79-81.
 19. Пашковин А., Колосов С. Результаты промышленных испытаний изменений реагентного режима на Агаракской обогатительной фабрике. - Промышленность Армении, 1967, 3, с. 45-48.
 20. Саградян А.Л. Состояние и перспективы комплексного использования медных и медно-молибденовых руд Армянской ССР. - В кн.: Комплексное использование медно-молибденовых руд. Ереван, "Айастан", 1970, с. 5-15.
 21. Митрофанов С.И., Цветкова И.Т., Курочкина А.В. Совершенствование реагентного режима флотации медно-молибденовых руд на медных фабриках. - Цветные металлы, 1973, № 12, с. 69-72.
 22. Акмаева С.С., Арутюнова И.Н. Некоторые данные о работе Дастакертской обогатительной фабрики. - Науч. труды Науч.-исслед. горно-металлург. ин-та Арм.ССР, 1960, вып. 1, с. 153-159.
 23. Тагворян К.А., Раганиян А.Н., Аджемян А.З. О снижении расходов сернистого натрия при разделении медно-молибденового концентрата на Каджаранской обогатительной фабрике. - В кн.: Всесоюз. науч.-техн. конф. молодых спец. по пробл. обогащ. и окискования полезн. ископ. Тезисы докл. и сообщ. Л., 1974, с. 54-55.
 24. Ковачев К., Алексов А. О флотации частично окисленной медной руды с высоким содержанием глины и шламов. - "Минное дело и металлургия", 1963, 18, № 10, с. 20-22.
 25. Шубов Л.Я., Митрофанов С.И., Иванков С.И. и др. Пути интенсификации флотации медно-молибденовых пиритсодержащих руд. - Цветные металлы, 1971, № 6, с. 73-76.
 26. Коган Д.И., Рычагов В.А., Порсин А. Д. и др. Промышленные испытания сульфидной щелочи на Тузмской фабрике. - Цветные металлы, 1967, № 8, с. 39-40.
 27. Salatič Dušan. Tehnološke možnosti izdvajanja molibdena iz koncentrata bakra flotacije u majdanpeku. - Rud. glasnik, 1967, N 2, с. 33-42.
 28. Wright L.F. The copper of Craigmont and Bethlenem. - Mining Engng, 1963, v. 15, N 12, p. 67-72.
 29. Цветная металлургия капиталистических стран в 1958-1965 гг. М., Metallurgиздат, 1966, 239 с.
 30. Цветная металлургия капиталистических стран. Новое в технике обогащения руд цветных и редких металлов в капиталистических странах. М., Цветметинформация, 1966, ч. 3, 170 с.

32. Sulfate using new molybdenum reaction process at Brenda mine. — *Engng and Mining J.*, 1970, v. 171, N 3, p. 142.
33. Lornox. — *Mining Mag.*, 1971, v. 128, N 3, p. 153, 155, 157, 159, 160, 162.
34. Molybdenum recovery. — *Mining J.*, 1962, v. 259, N 6644, p. 583.
34. New silicate copper ore plant at Ray Mines Div. to start up in 1968. — *Engng and Mining J.*, 1967, v. 168, N 10, p. 114, 116.
35. Rio Blanco protects in self against harsh winter snows. — *Engng and Mining J.*, 1967, v. 168, N 5, p. 126.
36. Duval Sierrita. — *Mining Mag.*, 1971, v. 128, N 3, p. 192-195, 197, 199.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ВЫБОР КРИТЕРИЕВ ДВУХУРОВНЕВОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ

Ранее проведенные исследования показали возможность оптимального управления флотационными циклами на обогатительной фабрике по разомкнутой системе [1, 2]. Полученные для управления модели включают в качестве управляющих воздействий параметры реагентного режима, плотности пульпы, регулирования рН и др. Проведено промышленное опробование системы управления. В качестве критериев оптимизации и ограничений для этих моделей принято качество получаемых промпродуктов и содержание металлов в отходах по отдельным флотационным циклам.

Однако при этом остается неясным, являются ли принятые критерии оптимизации и ограничения для отдельных циклов достаточными для управления фабрикой в целом, поскольку эти показатели не были исследованы в качестве параметров, влияющих на критерий оптимальности работы фабрики. Очевидно, что оптимизация работы всей фабрики по разомкнутым моделям неудовлетворительна из-за их громоздкости и невозможности одновременного управления всеми параметрами фабрики для оптимизации единственного критерия.

С другой стороны, максимизация или минимизация качества или выхода промпродуктов в отдельных циклах с точки зрения управления фабрикой вообще не имеет смысла, так как очевидно, что существуют оптимальные значения этих параметров с точки зрения оптимальности работы всей флотационной системы.

В связи с этим предложен алгоритм двухуровневой оптимизации процесса флотации на фабрике [3, 7], включающий:

- 1) выбор оптимизируемых критериев и задание ограничений в отдельных флотационных циклах, таких, что их оптимизация однозначно определяет оптимум критерия прибыли и суммарного извлечения в кондиционные концентраты по фабрике в целом;
- 2) оптимизацию выбранных критериев при заданных ограничениях в зависимости от качества исходной руды в отдельных циклах.

Выполнение данного исследования в условиях Лениногорской обогатительной фабрики определяется тем, что здесь существует налаженная система сбора, корректировки и первичной обработки информации о параметрах флотационного процесса, намечено внедрение датчиков анализа вещественного состава руды и продуктов обогащения в потоке на основе рентгенофлуоресцентного анализа, что делает реальным в ближайшее время создание АСУТП фабрики.

Важнейшая составная часть данной работы - сбор и корректировка достоверной информации о процессе. Обработка полученной

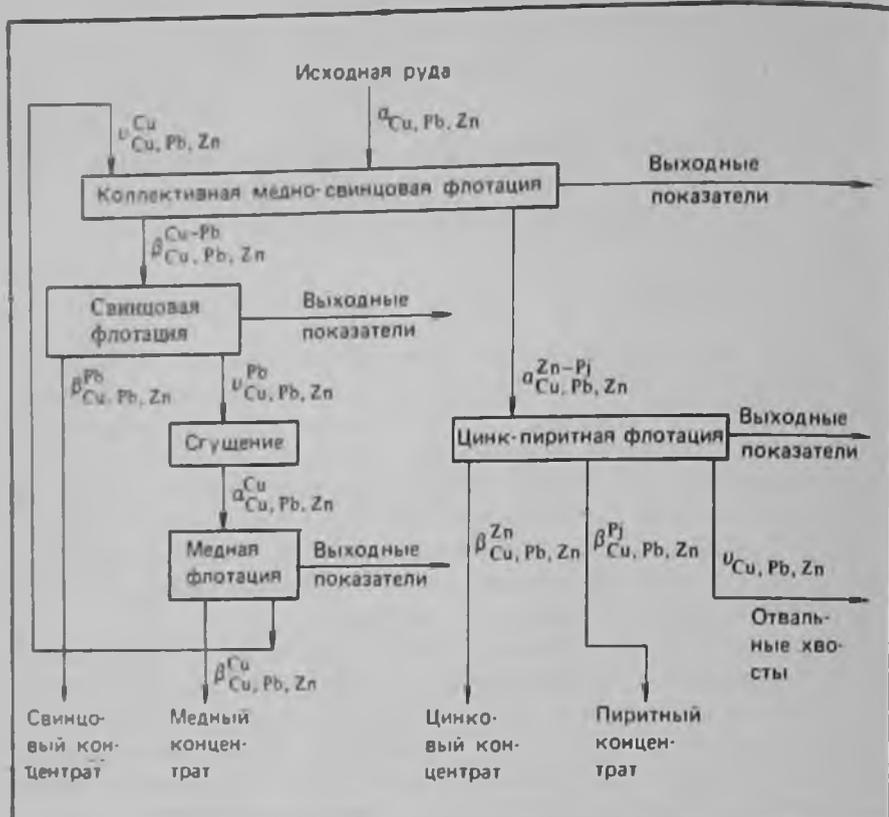


Рис. 1. Блок-схема цикла флотационного обогащения

информации проводилась на ЭВМ "Напри" и "ЕС-1020". Декомпозиция технологической схемы флотации (рис. 1) производилась в соответствии со сложившейся на фабрике практикой управления процессом и точками опробования, позволяющими регистрировать параметры подсистем.

Основная цель коллективной флотации – выделение медно-свинцового концентрата с максимальной селекцией минералов свинца и меди от цинковых минералов и пирита, направляемых на цинк-пиритную флотацию.

Основная цель всех последующих циклов – селективное выделение минералов в соответствующие концентраты. Параметрическое описание подсистем приведено в табл. 1 и на рис. 1. Как известно из рис. 1, кроме входных и выходных измеряемых технологических параметров в подсистемах определены выходные параметры-критерии, наиболее употребляемые для оценки работы обогатительных, в частности флотационных, процессов. Исходная группа критериев приведена в табл. 1.

Для статистического анализа взаимосвязь выходных параметров в подсистемах (циклах) и для всей системы в целом были рассчитаны значения выбранных критериев для сменных и суточных массивов.

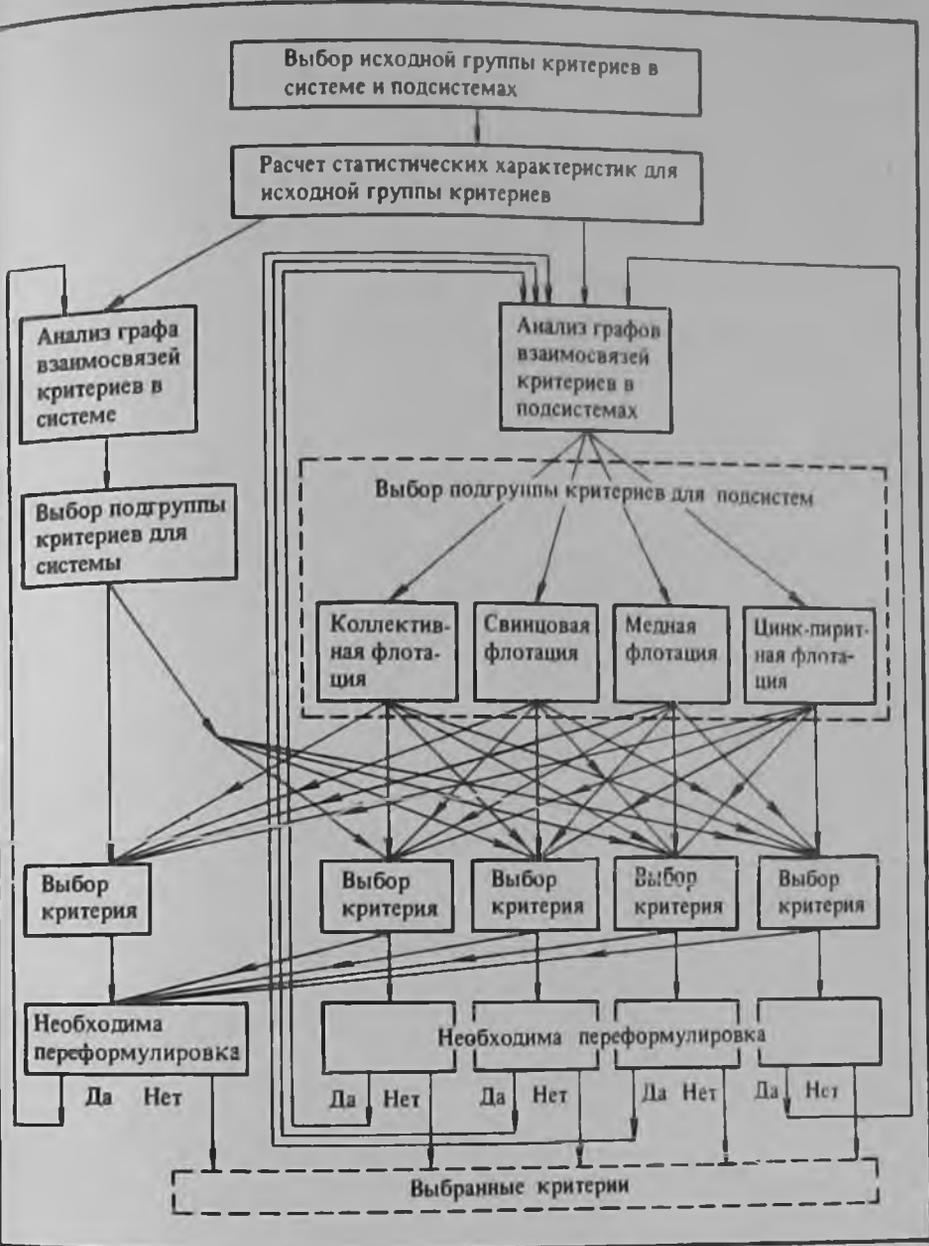


Рис. 2. Блок-схема алгоритма формирования критериев

В соответствии с принципами, изложенными в [5-8], разработана блок-схема алгоритма формирования критериев в подсистемах (рис. 2).

Подсистема коллективной флотации рассчитана по сменным анализам, так как получаемый промпродукт коллективной флотации не используется в суточном балансе. Учитывая, что запаздывание в этой подсистеме невелико, можно считать, что входные и выходные параметры в этой подсистеме в пределах смены соответствуют друг

Таблица 1
Критерии оптимизации

Номер по порядку	Критерии	Формула
<u>Подсистема коллективной флотации</u>		
	Степень обогащения	
1	шлика	$I_{Zn} = \frac{Z_n - P_j}{Z_n} = \frac{\alpha Z_n - P_j}{\alpha Z_n}$
2	меди	$I_{Cu} = \frac{C_u - P_b}{C_u} = \frac{\beta C_u - P_b}{\alpha C_u}$
3	свинца	$I_{Pb} = \frac{C_u - P_b}{P_b} = \frac{\beta P_b - P_b}{\alpha P_b}$
4	Разделительный потенциал по содержанию меди	$\Phi_{Cu}(\beta) = (2\beta \frac{C_u - P_b}{C_u} - 1) \ln \frac{\beta \frac{C_u - P_b}{C_u}}{1 - \beta \frac{C_u - P_b}{C_u}}$
5	свинца	$\Phi_{Pb}(\beta) = (2\beta \frac{C_u - P_b}{P_b} - 1) \ln \frac{\beta \frac{C_u - P_b}{P_b}}{1 - \beta \frac{C_u - P_b}{P_b}}$
	Разделительный потенциал, рассчитываемый от содержания в исходной руде меди	$\begin{aligned} \Phi_{Cu}(\alpha, \beta) = & (2\beta \frac{C_u - P_b}{C_u} - 1) \ln \frac{\beta \frac{C_u - P_b}{C_u} (1 - \alpha C_u)}{\alpha C_u (1 - \beta \frac{C_u - P_b}{C_u})} \\ & + \left(\beta \frac{C_u - P_b}{C_u} - \alpha C_u \right) \frac{1 - 2\alpha C_u}{\alpha C_u (1 - \alpha C_u)} \end{aligned}$
7	свинца	$\begin{aligned} \Phi_{Pb}(\alpha, \beta) = & (2\beta \frac{C_u - P_b}{P_b} - 1) \ln \frac{\beta \frac{C_u - P_b}{P_b} (1 - \alpha P_b)}{\alpha P_b (1 - \beta \frac{C_u - P_b}{P_b})} \\ & + \left(\beta \frac{C_u - P_b}{P_b} - \alpha P_b \right) \frac{1 - 2\alpha P_b}{\alpha P_b (1 - \alpha P_b)} \end{aligned}$

Таблица

Номер по порядку	Критерии	Формула
8	Селективность меди и свинца от цинка	$L_{Cu-Pb} = \frac{C_{Cu} - Pb}{Z_n} \cdot \frac{C_{Cu} + Pb(1-\epsilon)Z_n}{(1-\epsilon)C_{Cu}(1-\epsilon)Pb\epsilon Z_n}$
9	Произведение извлечений меди и свинца в конечные концентраты	$\Pi_{\epsilon} = C_{Cu} + Pb$
10	Сумма извлечений меди и свинца в конечные концентраты	$\Sigma \epsilon = C_{Cu} + Pb$
<u>Подсистемы медной, свинцовой и цинк-пиритной флотаций</u>		
11	Выход продуктов	$\gamma = a\epsilon/\beta$
12	Степень обогащения	$l = \beta/a$
Критерии		
13	Фоменко	$E_B = \epsilon(1 - \epsilon)$
14	Барского	$E = 1 - \lg \epsilon / \lg \gamma $
Энтропия		
15	выделения	$H^B = -\ln a + \epsilon \ln \beta + (1 - \epsilon) \ln \nu$
16	разделения	$\Delta S = [a \ln a + (1 - a) \ln(1 - a)] + \gamma [\beta \ln \beta + (1 - \beta) \ln(1 - \beta)] + (1 - \gamma) [\epsilon \ln \epsilon + (1 - \epsilon) \ln(1 - \epsilon)]$
Разделительный потенциал		
17	относительно a	$\Phi(a, \beta) = (2\beta - 1) \ln \frac{\beta(1-a)}{a(1-\beta)} + \frac{(\beta-a)(1-2a)}{a(1-a)}$
18	по содержанию металлов	$\Phi(\beta) = (2\beta - 1) \ln \frac{\beta}{1 - \beta}$
Критерии		
19	Стивенса	$E_{Стив} = \frac{\beta - a}{a}$
20	Дугласа	$E_{Дугл} = \frac{(\epsilon - \gamma)(\beta - a)}{(1 - \gamma)(1 - a)}$
21	Стейнера	$E_{Стейн} = \epsilon \left(1 - \frac{\lg \beta}{\lg a} \right)$
<u>Системы в целом</u>		
22	Произведение извлечений	$\Pi_{\epsilon} = C_{Cu} + Pb + Z_n$

Таблица 1 (окончание)

Номер по порядку	Критерии	формула
23	Сумма извлечений Критерии	$\Sigma z = C_{Cu} + P_{Pb} + Z_{Pb}$
24	Верховского	$\frac{\sum_{i=1}^3 [y_i (\beta_i - a_i) / a_i (1 - a_i)]}{3}$
25	Дугласа	$\frac{\sum_{i=1}^3 y_i (\beta_i - a_i)}{\sum_{i=1}^3 a_i (1 - a_i)}$
26	Суммарная энтропия разделения	$\Sigma \Delta S = \Delta S_{Cu} + \Delta S_{Pb} + \Delta S_{Zn}$
27	выделения	$\Sigma H^B = H_{Cu}^B + H_{Pb}^B + H_{Zn}^B$
28	Экономический критерий	$1 - \sum_{i=1}^3 a_i \beta_i / (a_i \beta_i)$

другу. По остальным подсистемам и всему циклу флотации в целом взяты суточные балансы. Выборка для сменных анализов равна 120 сменам, для суточных - 141 суткам.

Основные показатели для выбора критериев:

Коэффициенты вариации соответствующих выходных параметров, указывающие на их чувствительность к колебаниям входных и режимных параметров процесса. При коэффициенте вариации менее 10% его можно считать малочувствительным, и использование такого критерия не может быть рекомендовано.

Коррелированность выходного параметра с другими выходными параметрами данной подсистемы, определяющая информативность рассматриваемого выходного параметра о других, коррелированных с ним.

Коррелированность выходного параметра данной подсистемы с критериями вышней по иерархии подсистемы, например коллективной флотации со свинцовой, свинцовой с медной, коллективной с шпик-спиритной, свидетельствует о необходимости управления процессом в низшей подсистеме по данному параметру, обеспечивая корреляцию управляющих воздействий в последовательных подсистемах.

пению обогащения соответствующих металлов. Разделительные потенциалы, рассчитанные по каждому металлу, связаны только с соответствующей концентрацией металла, а взаимосвязь характеристик между металлами не прослеживается.

Таким образом, процесс коллективной флотации следует вести по любому критерию, представляющему соответствующий контур, например по коэффициенту селективности меди и свинца от цинка.

Графы взаимосвязи параметров свинцового, медного и цинкового циклов более полные, практически почти замкнутые. Особенно тесные связи с большинством параметров имеют выходы (γ), критерий Фоменко (E), энтропия выделения (H^B) и разделения (ΔS), критерий Штейнера ($E_{\text{Штейн}}$), разделительный потенциал относительно α ($\Phi(\alpha, \beta)$).

Практически любой из перечисленных критериев, судя по корреляционным связям, может характеризовать соответствующий флотационный цикл. Однако, учитывая коэффициент вариации, следует исключить из рассмотрения критерии Фоменко ($E = 2,3 \div 7\%$), Штейнера ($E_{\text{Штейн}} = 2,6 \div 6\%$).

Граф взаимосвязи параметров всей системы (рис. 4) распадается на два, связанные только через выходы медного и свинцового концентратов. Первый граф замкнут через извлечения, их сумму и произведение и критерий Верховского. Следовательно, параметры из этого подграфа могут быть рекомендованы в качестве критериев оптимизации. Отметим, что эти показатели слабо коррелированы с параметрами вещественного состава руды. Коэффициенты вариации их также невелики. Однако, так как второй граф является более насыщенным, его критерии тесно связаны с содержанием меди, свинца и цинка в исходной руде, в качестве критериев принимаются имеющие достаточно большие коэффициенты корреляции экономический критерий (23,3%) или суммарная энтропия разделения (13,1%).

Графы взаимосвязи подсистем построены также по корреляции параметров между двумя подсистемами.

В цикле коллективной флотации наиболее информативные параметры по отношению к другим циклам — это степени обогащения свинца и цинка, соответствующие разделительные потенциалы с учетом исходного содержания и коэффициентов селективности, сумма и произведение извлечений. Наиболее тесная корреляция, естественно, отмечается между показателями по соответствующему металлу.

Суммарное извлечение и произведение извлечений имеют более тесную связь, чем коэффициент селективности, для циклов свинцовой и медной флотации; для цинкового цикла более значим коэффициент селективности. Со стороны циклов свинцового, медного и цинкового информативными являются все показатели, но наиболее сильные связи приходится на энтропию разделения и выделения и разделительные потенциалы по соответствующим металлам. Эти же показатели взаимосвязаны в подсистемах циклов свинцовой и мед-

Таблица 2
Выбор критериев по подсистемам

По коэффициенту вариации	По корреляции с		
	γ	l	ϵ
Коллективная флотация			
$L_{Cu}, L_{Pb}, L_{\frac{Cu, Pb}{Zn}}$	Не коррелируются $\Phi_{Pb}(\alpha, \beta)$		$L_{\frac{Cu, Pb}{Zn}}$
$\Phi_{Cu}(\alpha, \beta), \Phi_{Pb}(\alpha, \beta)$			
Свинцовая флотация			
$l, \Delta S, \Phi(\alpha, \beta), E_{Стин}, \Phi(\beta)$	$l, \epsilon, E, \Delta S, \Phi(\alpha, \beta), \gamma, \alpha, E, \Delta S, \Phi(\alpha, \beta), E_{Стин}$	$E_{Стин}$	$E, E^B, \gamma, E_{Дугл}, E_{Стейн}$
Медная флотация			
$l, \Delta S, \gamma, \Phi(\alpha, \beta), E_{Стин}$	$l, E, \alpha, \Delta S, \alpha, \Phi(\alpha, \beta), \gamma, \gamma, \alpha, \Delta S, \Pi^B, \gamma^{XB}, E_{Стин}$	$E_{Стин}, \Phi(\alpha, \beta)$	$\gamma, E, E^B, \epsilon^{XB}, E_{Стейн}, E_{Дугл}$
Цинковая флотация			
$l, \gamma, \Phi(\beta), \Phi(\alpha, \beta), E_{Стин}$	$l, \Pi^B, \gamma^{XB}, \alpha, \Delta S, \Phi(\alpha, \beta), E_{Стин}$	$\gamma, \gamma^{XB}, \alpha, \Delta S, \Pi^B, E_{Стин}, \Phi(\alpha, \beta)$	ϵ^{XB}, E, E^B
Цикл флотации в целом			
$\Sigma \Pi^B, \Sigma \Delta S, \gamma$	$\Sigma \Pi^B, \Sigma \Delta S, \gamma$	Не коррелируются	$\Pi \epsilon, \Sigma \epsilon, E_{Верх}$

ной флотаций. Кроме того, в этих подсистемах существенную роль играют выходы, степени обогащения и критерий Стивенса.

Цинковая флотация связана со свинцовой и медной главным образом через разделительный потенциал, рассчитанный с учетом исходного содержания, через энтропию разделения и степень обогащения.

Рассматривая взаимосвязь подсистем со всей системой, можно считать наиболее информативными для системы экономический критерий, суммарную энтропию разделения, сумму и произведение извлечений. Последние, однако, имеют меньшие коэффициенты корреляции с циклами свинцовой и медной флотаций, а с циклом цинковой флотации эти коэффициенты вообще мало значимы (рис. 5). Для коллективной флотации существуют те же связи, но эко-

По корреляции с

ΔS	технологически- ми параметрами	\exists	критериями системы
------------	-----------------------------------	-----------	-----------------------

Коллективная флотация

Не коррелируются $\Phi(a, \beta)$ $I_{Zn}, I_{Pb}, \Phi_{Pb}(a, \beta)$ Не коррелируются

Свинцовая флотация

$l, a, \gamma, \epsilon^{XB}, E_{Стив}, \Phi(a, \beta)$ $\gamma, \Delta S, l, \Phi(a, \beta), E_{Стив}$ $\gamma, l, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стив}$ $\gamma, l, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стив}$

Медная флотация

$\gamma, l, E_{Стив}, \Phi(a, \beta)$ $\gamma, l, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стив}$ $\gamma, l, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стив}$ $\gamma, l, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стив}$

Цинковая флотация

$\gamma, l, a, H^B, \gamma^{XB}, E_{Стив}, E_{Стейн}$ $l, H^B, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стив}, E_{Стейн}$ $\gamma, l, H^B, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стейн}$ $\gamma, l, H^B, \Delta S, \Phi(a, \beta), E_{Стив}, E_{Стейн}$

Цикл флотации в целом

\exists, H^B $\exists, \Sigma H^B, \Sigma \Delta S$ $H^B, \Sigma \Delta S$ Не коррелируются

номический критерий и энтропия разделения просматриваются более четко.

Со стороны подсистем по отношению к системе информативными можно считать разделительные потенциалы и критерий Стивенса, а также энтропию разделения.

Обобщая результаты качественного анализа взаимосвязи критериев (табл. 2), полученные при анализе графов, и учитывая коэффициенты корреляции, можно сделать следующие выводы.

Сильными параметрами, оказывающими существенное влияние на процесс во всех подсистемах, являются выходы концентратов, на которые, как и на качество промпродуктов, должны быть наложены ограничения.

Для всей системы можно рекомендовать комплексный экономический критерий или равноценную ему по силе связи суммарную энтропию разделения. При наличии ограничений на качество концентратов определенной номенклатуры экономический критерий не теряет свой смысл. При отсутствии таких ограничений экономический критерий позволяет одновременно оптимизировать с экономической точки зрения и выпуск концентратов соответствующего наименования.

В качестве критериев по подсистемам свинцовой, медной и шпиковой флотации могут быть рекомендованы энтропии разделения и выделения и соответствующие потенциалы разделения. Однако желательнее для упрощения расчетов и удобства технологов выделить однотипных критериев во всех подсистемах. Таковой является энтропия разделения, которая пригодна как аддитивная функция и для коллективной флотации, и для всей системы.

Литература

1. Козин В.З., Блинов Е.Е., Ефремов В.Н. Алгоритм управления производительностью фабрики с учетом состояния технологического оборудования. - Изв. вузов. Горный журн., 1973, № 2, с. 28-31.
2. Барский Л.А., Козин В.З. Системный анализ в обогащении полезных ископаемых. М., "Недра", 1978. 731 с.
3. Барский Л.А., Голосов С.В., Кобринец В.М. и др. К вопросу о выборе оптимальных параметров элементов флотационного раздельного каскада. - Изв. вузов. Горный журн., 1973, № 3, с. 158-166.
4. Барский Л.А., Плаксин И.Н. Критерии оптимизации раздельных процессов. М., "Наука" 1967. 119 с.
5. Муравьева С.К., Васильев В.С., Сидоренко Л.Н. Программа статистического анализа данных для ЭВМ "Наирис", вып.1.М., СФТП ИФЗ АН СССР, 1971, 48 с.
6. Барский Л.А., Рубинштейн Ю.Б. Кибернетические методы в обогащении полезных ископаемых. М., "Недра", 1970. 314 с.
7. Барский Л.А., Персиц В.З., Антонян А.Ш. Оптимизация решений с учетом иерархии критериев в задачах обогащения полезных ископаемых. - В кн.: Переработка минерального сырья. М., "Наука", 1976, с.153-162.
8. Озерной В.М. Принятие решений. - Автоматика и телемеханика, 1971, № 11, с.106-121.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ПРОМЫШЛЕННОЙ ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ

При оптимизации процесса обогащения на флотационной фабрике по статистическим моделям принято считать, что наилучшие результаты получаются при усреднении всей руды. Это действительно так в тех случаях, когда неизвестен оптимальный режим флотации руд различных типов, перерабатываемых на данной фабрике. Процесс управления тем эффективнее, чем больше типов руды и соответствующих им оптимальных режимов может быть практически выделено.

Смысл управления состоит в адаптации режима к возмущающим воздействиям, т.е. к изменению параметров вещественного состава исходного сырья. Отсутствие на фабриках экспрессных датчиков контроля вещественного состава и специальных исследований по обогатимости соответствующих типов руд данного месторождения не позволяет ставить вопрос об управлении процессом по конкретному типу поступающей на обогащение руды. В этом случае пользовались построением среднестатистических моделей процесса по всем типам руд. Уравнения описания процесса в качестве корректирующих членов включали содержания металлов в руде (например, [1, 2]).

Освоение рентгенофлуоресцентных датчиков содержания металла в пробе позволяет поставить вопрос об оперативном управлении процессом флотации с учетом исходных содержаний металлов. В этом случае на модель накладывается только то ограничение, что выходные параметры не должны измеряться со значительным запаздыванием по отношению к входным. Однако запаздывание не всегда можно точно установить при наличии в процессе циркулирующих промпродуктов.

Дополнительная трудность заключается в необходимости включения в одну модель значительного количества факторов - параметров вещественного состава и управляющих воздействий. Для полиметаллической руды в большинстве случаев характерен довольно сложный вещественный состав, так что параметрическое включение его делает модель управления столь громоздкой, что адекватность ее существенно снижается. В исследованиях по статистическому описанию флотации полиметаллических руд давно обращалось внимание на необходимость учета в модели не только содержаний металлов, но и соотношений этих содержаний, т.е. взаимодействия параметров вещественного состава [3, 4]. Таким образом, необходимо включение в модель этих факторов в виде нелинейных функций с взаимодействиями.

В тех же работах [1-4] обращалось внимание на необходимость обязательного учета таких факторов, как степень окисленности руды, наличие шламов и др. В этих условиях параметрическое описание вещественного состава руды в модели управления процессом становится невозможным и необходим другой подход.

Наиболее простое и технологически осмысленное - это разбиение статистического массива на отдельные группы по типам перерабатываемых руд [5]. В этом случае экспрессный контроль вещественного состава исходной руды необходим только при идентификации типа руды. Для управления процессом выбирается модель, соответствующая данному типу руды, и корректировка режима флотации может производиться либо по заранее составленной таблице, либо с учетом одного-двух параметров вещественного состава, изменяющихся внутри данного типа.

С целью определения информативности отдельных параметров вещественного состава для идентификации типов руды на Лениногорской фабрике был проведен соответствующий анализ. Моделировалась взаимосвязь параметров вещественного состава с извлечением металлов в кондиционные концентраты. Исследование проводилось на сульфидных рудах Типинского месторождения, перерабатываемых на Лениногорской фабрике по схеме коллективно-селективной флотации.

В качестве информации для моделирования были взяты данные суточных балансовых расчетов, получаемые на фабрике на ЭВМ "Наирн", данные рациональных анализов поступающей на обогащение руды за тот же период времени и подсчитанные отношения содержания металлов в руде ($a_{Pb}, a_{Cu}, a_{Zn}, a_{S_2}, a_{P_2}$).

Выбор массивов для расчетов определялся в основном типизацией руд (табл. 1), основанный на ранних исследованиях (ВНИИЦветмет). Кроме того, учитывалось распределение информационного массива по качеству исходной руды таким образом, чтобы получить достаточные по объему статистические выборки для каждого типа руды.

Уравнения регрессии для суточных данных, полученные по методу наименьших квадратов, рассчитывались для массивов, приведенных в табл. 2. Полученные для расчетов матрицы корректировались путем удаления строк с некорректными или частично отсутствующими данными.

Статистический анализ проводился на ЭВМ "Наирн-С" и "ЕС-1020". Рассчитывались средние значения параметров, квадратичные отклонения, коэффициенты регрессии и критерий Фишера.

Анализ полученных данных для общего массива (8) и массива по лучшим суткам (7), выделенного для получения дополнительных выводов и с целью уменьшения разброса данных, показал, что на извлечение цинка оказывают влияние его общее содержание в руде и содержание его сульфидных форм, но отношения содержаний Zn и Cu , а также Zn и Pb более значимы (рис. 1). На извлечение свинца влияют как его содержание в руде, так и отношение Pb

Таблица 1

Типы перерабатываемых руд

Параметр типизации	Руда	Характеристика типа руды
Степень окисления	Сульфидная	Содержание сульфидных форм свинца > 90%, шпинка > 92%; окисленных форм меди < 0,2%
	Смешанная	Содержание сульфидных форм свинца 50-90%, шпинка 75-92%; окисленных форм меди < 0,3%
	Типичная для зоны вторичного сульфидного обогащения	Содержание окисленных форм меди > 0,3%
Отношение содержания свинца и меди	Свинцово-цинковая	Содержание свинца в 2,2 и более раза выше содержания меди
	Переходная разность	Содержание свинца в 2,2-1 раз выше содержания меди
	Медно-цинковая	Содержание свинца равно содержанию меди или ниже его
Степень концентрации руденения	Богатая полиметаллическая	Сумма содержаний меди, свинца и шпинка по условному шпинку выше 18%. Руды сплошные и густовкрапленные
	Рядовая балансовая полиметаллическая	Сумма содержаний меди, свинца и цинка по условному шпинку от 3 до 18%. Руды вкрапленные

держаний Pb и Cu. В прямой зависимости находится извлечение меди в медный концентрат от ее общего содержания в руде и содержания сульфидных форм; заметное влияние оказывает и отношение содержаний Zn и Cu. С увеличением отношения содержаний Pb и Cu наблюдается ухудшение извлечения меди при росте отношения содержаний Zn и Cu.

При разбивке всей исходной информации на массивы по типам руд, к сожалению, не во всех случаях удалось получить адекватные уравнения, так как выборки были недостаточны по объему.

Таблица 2

Группировка руды по вещественному составу

Номер массива	Характеристика массива по типу перерабатываемых руд	Выборка, число сут-ток
1	$a_{Pb}/a_{Cu} > 2,2$ $a_{Zn}/a_{Pb} > 5$	45
2	$a_{Pb}/a_{Cu} > 2,2$ $a_{Zn}/a_{Pb} < 5$	37
3	$a_{Pb}/a_{Cu} < 2,2$ $a_{Zn}/a_{Pb} > 5$	39
4	$a_{Pb}/a_{Cu} < 2,2$ $a_{Zn}/a_{Pb} < 5$	20
5	$a_{PbS} > 90\%$	103
6	$a_{PbS} < 90\%$	38
7	Массив по суткам с лучшими показателями	50
8	Общий массив по всем исследуемым суткам	141

Примечание. a_{Cu} , a_{Pb} , a_{Zn} - содержание меди, свинца, цинка в руде; a_{CuS} , a_{PbS} , a_{ZnS} - содержание в руде меди, свинца, цинка в сульфидной форме.

Анализ полученных для массивов 1-6 данных показывает, что при высоком содержании цинка извлечение его в одноименный концентрат зависит от содержания окисленных форм. При содержании окисленного цинка более 0,2% извлечение цинка снижается с увеличением общего его содержания даже при увеличении содержания его сульфидов в руде; при меньшем содержании окисленного цинка извлечение увеличивается с увеличением его общего содержания.

Увеличение содержания свинца незначительно влияет на извлечение цинка, особенно при высоких содержаниях цинка. Увеличение содержание меди существенно снижает общее извлечение цинка вследствие нарушения селективности из-за активации сфалерита медью. Максимальное извлечение цинка наблюдается при больших отношениях содержаний цинка и меди, особенно при большом относительном содержании цинка в исходной руде (рис. 2).

Аналогично цинку на извлечение свинца влияет содержание его окисленных форм: при малых их значениях извлечение свинца зависит только от общего содержания этого металла, а при высокой степени окисления происходит снижение флотуемости свинца. При высоких значениях содержания свинца содержания меди и цинка мо-

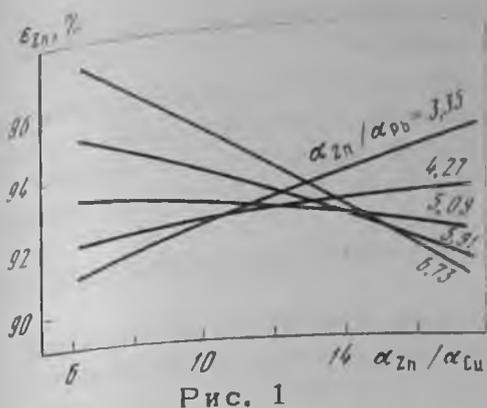


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость извлечения цинка от отношений содержаний цинка и меди, а также цинка и свинца (массив 7)

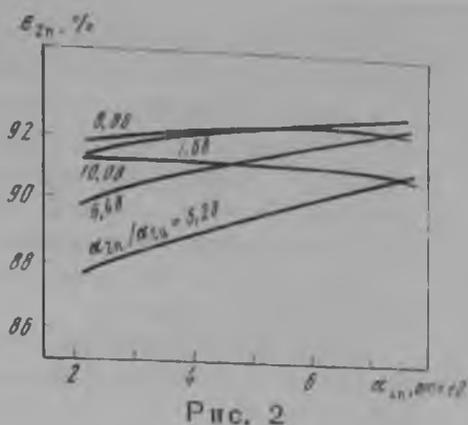


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость извлечения цинка от содержания цинка и отношения содержаний цинка и меди (массив 4)

$$a_{Pb}/a_{Cu} < 2,2; a_{Zn}/a_{Pb} < 5$$

Рис. 3. Зависимость извлечения свинца от отношений содержаний свинца и меди, а также цинка и свинца (массив 4)

$$a_{Pb}/a_{Cu} < 2,2; a_{Zn}/a_{Pb} < 5$$

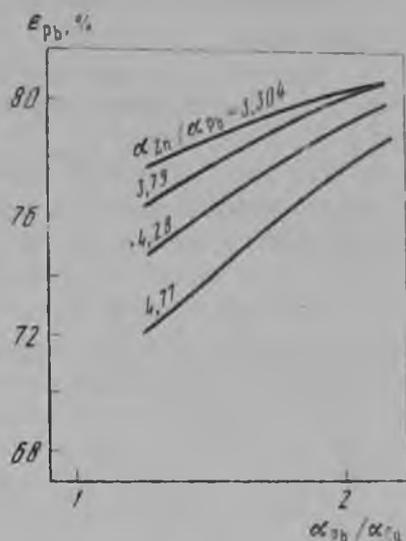


Рис. 3

ло влияют на его извлечение, однако при малых содержаниях свинца в руде извлечение его тем выше, чем ниже содержание конкурирующих металлов (рис. 3).

Извлечение меди в значительной степени зависит от окисленности руды: со снижением содержания окисленной меди увеличивается извлечение меди в медный концентрат. Увеличение содержания свинца в руде отрицательно сказывается на извлечении меди, особенно при низких содержаниях меди. Тенденция к росту извлечения меди с увеличением ее содержания в руде сохраняется в большинстве случаев, за исключением случаев с относительно высоким содержанием цинка.

Основная задача проведенного анализа состоит не в прогнозировании показателей извлечения для каждого массива по двум параметрам вещественного состава исходной руды. В связи с относительной нестационарностью флотационного процесса точный численный прогноз невозможен, и можно более или менее уверенно говорить о средних показателях для каждого массива и относительном

улучшении или ухудшении показателей извлечения при изменении значений параметров в заданном диапазоне.

Общие тенденции, отмеченные для всего массива и лучших смен, совпадают и указывают на существование некоторых общих закономерностей. Однако, как показали анализ уравнений и их графическая интерпретация, каждому типу руд присущи собственные закономерности влияния вещественного состава.

Следовательно, система автоматического управления на фабрике должна предусматривать:

экспрессное определение содержаний металлов в исходной руде и некоторых показателей фазового состава (степени окисленности свинца и меди);

вычисление характеристик вещественного состава по отношениям содержаний;

идентификацию типов поступающей руды по вычисленным характеристикам;

обращение управляющей вычислительной машины (УВМ) к соответствующей модели и вычисление по ней оптимального режима для данного типа руды.

По мере накопления опыта работы АСУТП могут производиться корректировка модели по типам руд и уточнение типизации месторождения по обогатимости

Литература

1. Власов Ю.С. О моделировании взаимосвязей некоторых параметров промышленной флотации полиметаллических руд. - В кн.: Переработка минерального сырья. М., "Наука", 1967, с. 168-178.
2. Власов Ю.С., Голосов О.В., Околович А.М. и др. Анализ коллективной флотации на Лениногорской обогатительной фабрике с применением статистических методов. - В кн.: Алгоритмизация и управление процессами обогащения руд. Ташкент, Научн.-техн. об-во УзССР, 1969, с. 141-144.
3. Околович А.М. Влияние вещественного состава на изменение технологических свойств полиметаллической руды Текелийского месторождения. - Науч. сообщ. ИГД им. А.А. Скопинского, вып. X. М., Госгортехиздат, 1961, с. 63-76.
4. Околович А.М., Фигуркова Л.И., Сидоренко Л.Н. Влияние соотношения минералов в полиметаллической руде на результаты селективной флотации. - Теория и технология переработки минерального сырья. М., "Наука", 1977, с. 82-85.
5. Околович А.М., Марсаева И.В., Куденко А.А., Байчур Л.И. Прогнозная карта обогатимости руд Текелийского месторождения. - В кн.: Проблемы разработки твердых полезных ископаемых. М., "Наука", 1973, с. 139-145.

ИЗУЧЕНИЕ ОБОГАТИМОСТИ В ТЯЖЕЛЫХ СРЕДАХ ФОСФОРИТОВЫХ РУД ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ АКСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В связи с возрастающей потребностью в фосфорных удобрениях намечаются значительное увеличение выпуска фосфатного сырья на действующих предприятиях и освоение ряда новых месторождений с низким содержанием P_2O_5 и сложным минеральным составом.

Геологические исследования показали, что для некоторых месторождений бассейна Каратау с увеличением глубины расположения рудного тела содержание P_2O_5 в руде снижается до 18-20%, а под уровнем грунтовых вод - еще более.

В соответствии с новыми условиями качество бедных руд должно быть повышено до содержания P_2O_5 не менее 24,5%, что обуславливает необходимость их обогащения. В этом отношении перспективным следует считать метод обогащения в тяжелых суспензиях, как в статических условиях, так и в гидроциклонах. Однако ввиду сложного минералого-петрографического состава руд гравитационные методы следует применять в сочетании с флотацией. В проведенной нами работе показаны результаты обогащения различных типов фосфоритовых руд в тяжелой суспензии с применением вибрации.

Химический состав исследованных проб руд приведен в табл.1.

Каждую пробу дробили до крупности -15 мм, при этом выход класса -1 мм составил 12-16%, что можно считать благоприятным обстоятельством при подготовке к обогащению в тяжелых средах. Обязательное условие при подготовке руд к сепарации - удаление шламов, поскольку их попадание в суспензию недопустимо. Содержание компонентов в отмытом продукте и шламах показано в табл. 2. После отмывки для всех трех проб наблюдается повышение содержания P_2O_5 в отмытом продукте.

В дальнейшем обесшламленные продукты всех проб подвергались фракционному анализу для выявления возможности и оптимальных условий обогащения в тяжелой суспензии. Расслоение фракций при разных плотностях проводилось в тяжелой жидкости, поэтому полученные результаты можно считать близкими к идеальным. Результаты фракционного анализа руды пробы 1, распределение фосфата и других компонентов по классам и фракциям приведены в табл. 3. По характеру распределения минералов по классам и фракциям все пробы очень близки, поэтому в данной работе мы сочли вполне достаточными построение и анализ кривых обогатимости по распределению фосфата только для первой и третьей проб. В табл. 4 приведены результаты разделения руды

Таблица 1

Химический состав (%) проб фосфоритовых руд Аксайского месторождения

Компоненты	Проба 1, карбонатный тип	Проба 2, известковая разновидность	Проба 3, кремнисто-карбонатная разновидность
P_2O_5	24,1	21,9	19,4
MgO	2,4	1,8	2,6
н.о. (SiO_2)	14,87	23,68	28,11
CO_2	9,91	8,11	9,13
CaO	41,44	37,52	34,72
Al_2O_3	0,7	0,96	1,15
S сульфидная	0,11	0,12	0,15
Fe_2O_3 общее	1,45	1,45	1,58
FeO	0,66	0,54	0,84

Таблица 2

Результаты промывки проб фосфоритовых руд

Класс крупности, мм	Выход от руды, %	P_2O_5	MgO	н.о.	CO_2
Проба 1					
-15+1	80,6	$\frac{24,04}{82,3}$	$\frac{2,6}{73,9}$	$\frac{13,85}{79,6}$	$\frac{10,15}{77,1}$
-1	19,4	$\frac{21,5}{17,7}$	$\frac{3,8}{26,1}$	$\frac{14,69}{20,4}$	$\frac{12,51}{22,9}$
Исходная проба	100	$\frac{23,53}{100}$	$\frac{2,84}{100}$	$\frac{13,96}{100}$	$\frac{10,61}{100}$
Проба 2					
-15+1	85,2	$\frac{22}{86}$	$\frac{1,9}{83,5}$	$\frac{25,2}{86,8}$	$\frac{6,74}{80,2}$
-1	14,8	$\frac{20,7}{14}$	$\frac{2,15}{16,5}$	$\frac{22,04}{13,2}$	$\frac{9,59}{19,8}$

Таблица 2 (окончание)

Класс крупности, мм	Выход от руды, %	P ₂ O ₅	MgO	н.о.	CO ₂
Исходная проба	100	$\frac{21,81}{100}$	$\frac{1,94}{100}$	$\frac{24,71}{100}$	$\frac{7,16}{100}$
Проба 3					
-15+1	83,7	$\frac{20,5}{85,7}$	$\frac{2,2}{79,7}$	$\frac{26,87}{82,9}$	$\frac{7,33}{80}$
-1	16,3	$\frac{17,6}{14,3}$	$\frac{2,9}{20,3}$	$\frac{28,68}{17,1}$	$\frac{9,48}{20}$
Исходная проба	100	$\frac{20,06}{100}$	$\frac{2,26}{100}$	$\frac{27,27}{100}$	$\frac{7,69}{100}$

Примечание. Числитель дроби -- содержание компонентов, %; знаменатель -- извлечение, %.

Таблица 3

Фракционный анализ руды пробы 1 (класс -15+3 мм)

Удельный вес влажности, г/см ³	Выход γ , %	P ₂ O ₅	MgO	н.о.	CO ₂
Класс крупности -15+10					
-2,7	8,9	$\frac{4}{1,4}$	$\frac{2,8}{8,5}$	$\frac{72,76}{42,9}$	$\frac{4,83}{5}$
+2,7-2,75		$\frac{8,4}{1,7}$	$\frac{5,2}{8,8}$	$\frac{44,91}{14,8}$	$\frac{13,82}{8}$
+2,75-2,8	2,5	$\frac{10,4}{3,8}$	$\frac{10,9}{33,2}$	$\frac{14,06}{8,3}$	$\frac{26,26}{28,4}$
+2,8-2,85;	4,5	$\frac{29,6}{93,1}$	$\frac{1,9}{45,5}$	$\frac{6,67}{34}$	$\frac{6,57}{58,6}$
+2,85-2,9		$\frac{24,52}{100}$	$\frac{2,95}{100}$	$\frac{15,17}{100}$	$\frac{8,65}{100}$
+2,9	77,1				
Сумма	100				

Класс крупности -10+7

-2,7	8,2	$\frac{4}{1,3}$	$\frac{2,3}{6,1}$	$\frac{69}{41,3}$	$\frac{7,46}{6,4}$
------	-----	-----------------	-------------------	-------------------	--------------------

Таблица 3 (окончание)

Удельный вес жидкости, гс/см ³	Выход у, %	P ₂ O ₅	MgO	н.о.	CO ₂
+2,7-2,75; +2,75-2,8	5	$\frac{7,6}{1,5}$	$\frac{8}{12,8}$	$\frac{32,1}{12,1}$	$\frac{20,47}{10,8}$
+2,8-2,85	6,3	$\frac{6,6}{1,7}$	$\frac{13}{26,2}$	$\frac{13,61}{6,3}$	$\frac{31,22}{20,8}$
+2,85-2,9	4	$\frac{17,3}{2,8}$	$\frac{6,8}{8,6}$	$\frac{14,32}{4,2}$	$\frac{17,87}{7,6}$
+2,9	76,5	$\frac{29,9}{92,7}$	$\frac{1,9}{46,3}$	$\frac{6,46}{36,1}$	$\frac{6,75}{54,4}$
Сумма	100	$\frac{24,67}{100}$	$\frac{3,13}{100}$	$\frac{13,68}{100}$	$\frac{9,47}{100}$

Класс крупности -7+3

-2,7	8,5	$\frac{4}{1,4}$	$\frac{1,3}{3}$	$\frac{76,66}{46}$	$\frac{3,75}{3}$
+2,7-2,75; +2,75-2,8	2,9	$\frac{7,3}{1,2}$	$\frac{6,7}{7}$	$\frac{35,15}{9,7}$	$\frac{19,72}{7,3}$
+2,8-2,85	6,1	$\frac{5,2}{1,3}$	$\frac{14,1}{23,3}$	$\frac{12,57}{5,5}$	$\frac{33,82}{19,7}$
+2,85-2,9	7,2	$\frac{13,3}{4,1}$	$\frac{9,5}{18,4}$	$\frac{12,63}{6,5}$	$\frac{24,58}{16,9}$
+2,9	74,3	$\frac{29}{92}$	$\frac{2,4}{48,3}$	$\frac{6,11}{32,2}$	$\frac{7,5}{53,1}$
Сумма	100	$\frac{23,5}{100}$	$\frac{3,7}{100}$	$\frac{14,1}{100}$	$\frac{10,49}{100}$

Примечание. Числитель дроби - содержание компонентов, %; знаменатель - извлечение, %.

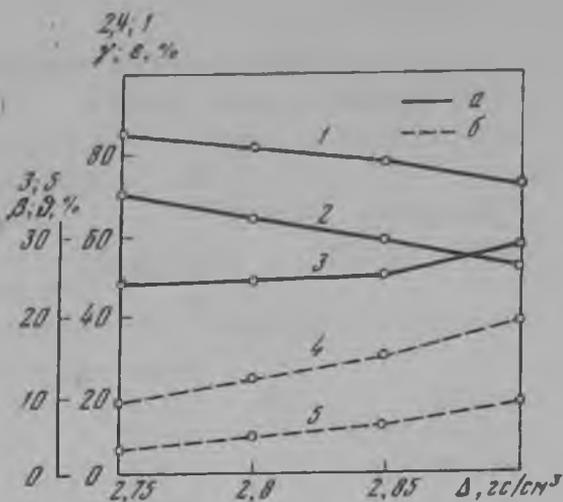
в тяжелой жидкости в статических условиях. На основании данных табл. 4 построена табл. 5.

В табл. 5 результаты обогащения всех классов объединены по фракциям, полученным в результате разделения руды в тяжелой жидкости различного удельного веса. По данным табл. 5 построены кривые обогатимости, изображенные на рис. 1.

Полученные в результате исследования данные (см. табл. 3-5) и кривые обогатимости рис. 1 дают ясное представление о воз-

Рис. 1. Кривые обогатимости фосфоритовой руды глубоких горизонтов Аксайского месторождения в тяжелой среде

a — тяжелые фракции; *b* — легкие фракции, *a*: 1 — извлечение, 2 — выход, 3 — содержание полезного компонента, *b*: 4 — выход, 5 — содержание полезного компонента



возможности применения к этой руде метода обогащения в тяжелых средах. Из этих результатов следует, что оптимален вариант двухстадиального обогащения руды в тяжелой среде, при котором можно получить кондиционный концентрат, отвальные хвосты и промпродукт, который необходимо обогащать флотационным методом.

При осуществлении такой схемы качество конечных продуктов и их выход (выход продукта связан с его качеством) будут определяться предъявляемыми к ним требованиями со стороны потребителя и из экономических соображений. В этом случае имеется возможность поддерживать потери P_2O_5 с хвостами в строго определенных границах за счет регулирования их выхода и соответственно содержания в них P_2O_5 . Возможность получения отвальных хвостов определенной кондиции подтверждена нашими исследованиями и другими работами [1, 2].

При изучении обогатимости данных рудных проб необходимо было выяснить три основных вопроса: 1) возможность получения кондиционного концентрата из всех трех проб; 2) возможность использования в качестве суспензонда смеси ферросилиция с магнетитом при максимально возможном количестве последнего (во всех опытах сепарация проводилась в суспензии, в которой объемное соотношение ферросилиция и магнетита составляло 1:1); 3) влияние низкочастотных колебаний на результаты сепарации.

Выбор такого соотношения составляющих суспензонда был преднамеренным. Были созданы самые тяжелые условия для разделения минералов, так как суспензия находится близко к границе потери текучести (речь идет о разделении в суспензии плотностью 2,83–2,85 г/см³), а дальнейшее увеличение доли магнетита делает ее нетекучей. Смысл этого эксперимента заключался в выяснении возможности использования суспензии с повышенным содержанием магнетита. Полученные нами результаты показали, что можно исполь-

Таблица 4

Выход фракций различной плотности и распределение P_2O_5 по фракциям, руда пробы 3

Плотность, фракции, гс/см ³	Выход фракции, %		Содержание P_2O_5 , %	Распределение P_2O_5 , (%) от содержания	
	от класса	от руды		в классе	в руде
	Класс крупности -15+10 мм				
-2,75	19,9	5,97	7,2	6,8	2,19
+2,75-2,85	12,6	3,78	11,7	7	2,21
+2,85-2,9	8,2	2,46	18,4	7,2	2,3
+2,9	59,3	17,79	27,9	79	25,3
	100	30	20,91	100	32
	Класс крупности -10+7 мм				
-2,75	19,7	4,72	6,9	6,6	1,66
+2,75-2,85	14,5	3,48	10,4	7,3	1,94
+2,85-2,9	6,5	1,56	19,2	6,1	1,52
+2,9	59,3	14,24	27,5	80	19,9
	100	24	20,47	100	25,1
	Класс крупности -7+3 мм				
-2,75	21,6	5,4	5,8	6,4	1,59
-2,75-2,85	12,2	3,05	10,4	6,5	1,61
+2,85-2,9	7,9	1,98	15,2	6,1	1,53
+2,9	58,3	14,57	27	81	20,07
	100	25	19,52	100	24,8
	Класс крупности -3+1 мм				
-2,75	23,3	2,01	4,9	5,8	0,5
+2,75-2,85	10,9	0,98	9,5	5,5	0,47
+2,85-2,9	8	0,72	13	5,5	0,36
+2,9	58,8	5,29	26,5	83,2	7,1
	100	9	18,77	100	8,61
	Класс крупности -1 мм				
		12	15,37		
	Исходная руда				
	100		19,6	100	100

Таблица 5

Содержание и распределение P_2O_5 по фракциям различной плотности в классе крупностью $-15+1$ мм

Плотность фракции, гс/см ³	Выход фракции $\gamma_{фр}$, %	Содержание P_2O_5 в каждой фракции $\gamma_{фр}$, %	Извлечение $\gamma_{фр}$ по фракциям, % от содержания в руде
2,75	$\frac{18,1}{18,1}$	$\frac{6,45}{6,45}$	$\frac{5,9}{5,9}$
2,85	$\frac{11,29}{29,39}$	$\frac{10,76}{8,07}$	$\frac{0,1}{12}$
2,9	$\frac{6,72}{36,11}$	$\frac{16,74}{9,68}$	$\frac{5,8}{17,8}$
2,9	$\frac{51,89}{88}$	$\frac{27,39}{20,12}$	$\frac{72,6}{90,4}$

Примечание. Числитель дроби - частное значение; знаменатель - суммарное.

зывать такие суспензии, но в этом случае сепарацию нужно проводить в вибрирующей среде. При масштабах, в которых намечается использование процесса для руд бассейна Каратау, это имеет большое экономическое значение, поскольку можно будет использовать дешевый магнетит и свести расходы дорогостоящего ферросилиция к минимуму.

В сводной табл. 6 приведены результаты обогащения руды всех трех проб в тяжелой двухкомпонентной суспензии (объемное соотношение ферросилиция и магнетита 1:1) с получением кондиционного концентрата. Имеется в виду обогащение легкой фракции во второй стадии для получения отвальных хвостов и промпродукта. Обогащению подвергалась руда класса $-15+2$ мм, выход этого класса для всех проб в среднем составляет 82-86%.

Результаты, помещенные в табл. 6, являются усредненными по данным трех контрольных опытов (без вибраций) и по трем опытам для каждой пробы руды, проведенным при оптимальном режиме колебаний суспензии (число колебаний $n = 200$ кол/мин и амплитуда колебаний $A = 0,6$ см). Все остальные условия опытов одинаковы для обогащения всех проб руды. Режим колебания суспензии был выбран по результатам предварительно проведенных опытов при трех различных режимах.

Все продукты обогащения рассеивались на классы $-15+10$; $-10+5$ и -5 мм, в которых определялось содержание и извлечение компонентов; сравнивалась эффективность обогащения различных классов руды без вибрации и с применением вибрации. Результаты этих

Таблица 6

Результаты сепарации в тяжелой суспензии трех проб фосфори

Фракция	Без вибрации					
	Выход у, %	P ₂ O ₅ , %		MgO, %		M
		β	ε	β	ε	
Проба 1						
Легкая	76,8	23,58	71	3,48	91,8	3,27
Тяжелая	23,2	31,84	29	1,04	8,2	3,27
Итого:	100	25,47	100	2,92	100	
Проба 2						
Легкая	81,5	21,66	79	1,73	85,5	4,59
Тяжелая	18,5	25,26	21	1,31	14,5	4,59
Итого:	100	22,23	100	1,65	100	
Проба 3						
Легкая	76	18,74	70	3,54	84,9	8
Тяжелая	24	25,33	30	2,02	15,1	8
Итого:	100	20,32	100	3,17	100	

Примечание. Плотность суспензии 2,73 г/см³.

анализов показали преимущество обогащения в вибросуспензиях, которое достаточно ярко выражено для всех классов. Полученные результаты аналогичны результатам, приведенным в табл. 6, поэтому коротко проанализируем только эти данные.

В табл. 6 отображена эффективность обогащения руды всех трех проб в тяжелой суспензии в статических условиях и в вибрирующей суспензии. Как видно во всех случаях, для повышения выхода концентрата и извлечения P₂O₅ в нем необходимо применение вибрационных воздействий. При практически одинаковом качестве концентрата (а для пробы 2 содержание P₂O₅ в концентрате выше на 1,76%) выход его в этом случае возрастает, что приводит к значительному повышению извлечения P₂O₅. Следует особо отметить снижение содержания MgO, которая представляет собой наиболее вредную примесь. Снижение содержания MgO приводит к снижению модуля $M (M = \frac{MgO}{P_2O_5} \cdot 100)$, который строго регламентируется и является составляющим фактором при определении кондиции кон-

товой руды

С вибрацией					
M	Выход γ, %	P ₂ O ₅ , %		MgO, %	
		β	ε	β	ε
Проба 1					
1,91	67,7	22,32	60	3,13	91,8
1,91	32,3	31,31	40	0,6	8,2
	100	25,2	100	2,91	100
Проба 2					
0,81	66,6	20,17	59,8	1,35	92
0,81	33,4	27,02	40,2	0,23	8
	100	22,4	100	0,98	100
Проба 3					
5,05	66,3	18,95	59,6	3,23	83,5
5,05	33,7	25,25	40,4	1,28	16,5
	100	21,1	100	2,57	100

центрата. Сравнивая результаты табл. 6, видим, что при применении вибрации для руды пробы 1 выход концентрата возрастает на 9%, а извлечение на 11%; для пробы 2 имеем прирост соответственно на 15 и 19% и для пробы 3 - на 9,7 и 10,4%. Во всех случаях отмечено также заметное снижение модуля. Эти цифры дают основание рекомендовать применение вибрации при обогащении руд бассейна Каратау в тяжелой суспензии. Такая рекомендация основывается также на результатах, полученных нами ранее при применении этого процесса в лабораторных условиях для других типов руд этого бассейна.

В дополнение к этому необходимо отметить, что разделение минералов в тяжелосредних вибросепараторах типа СК-20 в двухстадиальной схеме уже проведено и внедрено в промышленных условиях для углей.

На основании результатов проведенных исследований по обогащению руды проб 1-3 можно рекомендовать принципиальную технологическую схему, изображенную на рис. 2. Включение в эту схему обогащения в тяжелосредних виброциклонах рекомендуется по

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ РУДНЫХ ПУЛЬПАХ

Известно, что кислород, растворенный в жидкой фазе рудных пульп, расходуется на окисление поверхности сульфидных минералов. В результате этого иногда в процессе флотации наблюдается недостаток кислорода [1-4], несмотря на его пополнение за счет аэрации в аппаратах и в первую очередь во флотомашинах. В таких случаях с целью интенсификации флотации сульфидов и улучшения селективности их разделения применяется предварительная аэрация пульпы в соответствующих точках технологического процесса [2-11]. Имеются, однако, сведения о том, что при введении дополнительной аэрации не всегда достигается желаемый эффект [11].

Таким образом, возникает необходимость определения содержания растворенного кислорода в промышленных условиях флотации. Контроль концентрации кислорода в пульпе необходим и при ведении процессов цианирования золотосодержащих руд [12]. Ранее было установлено, что для определения содержания растворенного кислорода в рудных пульпах пригоден полярографический метод с применением твердых электродов, защищенных мембраной [13-15]. Известно, что за рубежом для этого применяется полярографический кислородный датчик, выпускаемый фирмой Бэкман [11, 16, 17].

Для измерения содержания растворенного кислорода во флотационных пульпах в лаборатории Сектора физико-технических горных проблем ИФЗ АН СССР был изготовлен специальный датчик, в основу которого была положена конструкция, ранее подробно описанная в [13]. Датчик погружался непосредственно в пульпу, при этом каких-либо затруднений из-за абразивного действия заметно не было. Измеренное количество растворенного кислорода выражалось в мг/л (расчет по закону Генри с учетом влияния изменения температуры в каждом отдельном случае) и в процентах от его предельной растворимости при соответствующей температуре и давлении. Оценка точности проводилась в сравнении с методом Винклера по результатам десяти измерений концентрации растворенного кислорода в дистиллированной воде, насыщенной газами воздуха при атмосферных условиях. Погрешность при измерении концентрации кислорода методом Винклера составляет $\pm 0,3\%$, а полярографическим методом (кислородным датчиком) $\pm 3\%$.

Таким образом было измерено содержание растворенного кислорода в различных точках технологического процесса: после измельчения руды - в сливе классификаторов; в основных, контрольных и перечистных операциях флотации; в циклах цианирования флотокон-

концентрата и осадения металла из растворов. Работа была проведена на сульфидной свинцово-цинковой руде Верхнего, Садового и 2-го Советского рудников, в которой рудные минералы представлены сфалеритом, галенитом, халькопиритом с небольшим количеством пирротита и арсенопирита (руда 1). Смесь руд из этих рудников (руда 1) перерабатывается по схеме селективной флотации с выдачей свинцового и цинкового концентратов на I секции Центральной обогатительной фабрики Дальневосточного горно-металлургического комбината - ЦОФ ДВГМК (табл. 1), работа велась также на вкрапленной медно-никелевой руде (руда 2), содержащей 4-5% сульфидов, из которых на долю пирротина приходится 50-55%, халькопирита 24-27%. Спробовалась коллективная флотация на II секции Норильской обогатительной фабрики - НОФ (табл. 2). Кроме того, обрабатывалась кварцево-глинистая руда (руда 3), отличающаяся наличием неравномерно обохренных конгломератов: каолинита до 30%, кварца до 52,5% и только 0,53% сульфидов (табл. 3). Флотация этой руды, измельченной в мельницах "Каскад", осуществляется по комбинированной флотационно-цианистой схеме.

В период измерений атмосферное давление и температура изменялись в интервале: для руды 1 (декабрь 1974 г.) 732-735 мм рт. ст., 5-27°C, для руды 2 (декабрь 1975 г.) 729-760 мм рт. ст., 699-708 мм рт. ст., 10-15°C; для руды 3 (сентябрь 1975 г.) 699-708 мм рт. ст., 12-18°C. Для удобства сопоставления насыщенности кислородом пульпы разных руд и в различных операциях результаты весового содержания кислорода в мг/л приведены к постоянной температуре, равной 20°C. В табл. 1-3 представлены средние из семи определений значения содержания растворенного кислорода.

Из полученных данных видно, что основное количество кислорода поглощается при измельчении сульфидных руд в металлических мельницах, поэтому концентрация его в сливе классификаторов снижается до 3,8; 1,2 и даже до 0,6 мг/л. Растворенный в пульпе кислород расходуется здесь на окисление как содержащихся в руде сульфидов, так и продуктов износа дробящей среды, и концентрация его в жидкой фазе остается весьма низкой, несмотря на аэрацию материала в мельнице и подачу свежей воды, насыщенной кислородом, в ее разгрузку. При измельчении в мельнице "Каскад", измельчающей средой в которой является рудная галля, содержание кислорода в сливе классификаторов высокое, достигает 92-95% от насыщения. Однако следует иметь в виду, что в руде 3 невелико количество сульфидов.

Содержание кислорода в жидкой фазе существенно увеличивается после перекачивания пульпы насосами. Так, в частности, на Норильской обогатительной фабрике (руда 2) общий слив пяти классификаторов насыщался кислородом до 94,8%, а основная коллективная флотация медно-никелевой руды проводилась в пульпе, насыщенной кислородом на 95,8-97,7%. На Центральной обогатительной фабрике ДВГМК (руда 1) слив классификатора, поданный насосами в первую камеру основной свинцовой флотации, имел насыщение кис-

Таблица 1

Содержание растворенного кислорода в промышленном процессе флотации свинцово-цинковой руды (руда 1)

Точка опробования	Садовый и Верхний рудники	Садовый, Верхний и 2-й Советский рудники	Точка опробования	Садовый и Верхний рудники	Садовый, Верхний и 2-й Советский рудники
Слив классификаторов			II контрольная свинцовая флотация		
мельница 1	$\frac{3,7}{44,1}$	$\frac{1,5}{15,6}$	хвосты	$\frac{7,8}{85,7}$	$\frac{7,9}{86,9}$
" 2	$\frac{0,6}{6,7}$	$\frac{0,7}{7,6}$	Основная цинковая флотация		
I основная свинцовая флотация			питание	$\frac{8}{88}$	$\frac{8}{88}$
питание	$\frac{7,6}{84}$	$\frac{8,4}{92,5}$	хвосты	$\frac{8,1}{88,8}$	$\frac{7,5}{82}$
хвосты	$\frac{8,1}{88,8}$	$\frac{7,6}{84}$	I контрольная цинковая флотация		
I перечистная свинцовая флотация			питание	$\frac{8,2}{90,5}$	$\frac{7,7}{85}$
питание	$\frac{6,1}{67,2}$	$\frac{6,5}{71,3}$	II контрольная цинковая флотация		
III перечистная свинцовая флотация			хвосты	$\frac{8,1}{88,8}$	$\frac{7,9}{86,9}$
хвосты	$\frac{6,3}{69}$	$\frac{6,5}{71,3}$	III перечистная цинковая флотация		
II основная свинцовая флотация			хвосты	$\frac{7,8}{85,5}$	$\frac{6,4}{70,5}$
питание	$\frac{8,1}{88,8}$	$\frac{7,9}{86,9}$			
хвосты	$\frac{8,3}{91,3}$	$\frac{7,9}{86,9}$			

Примечание. В числителе дроби - значение концентрации кислорода, мг/л; в знаменателе - то же, % от насыщения.

Таблица 2

Содержание растворенного кислорода в промышленном процессе основной коллективной флотации медно-никелевой руды (руда 2)

Точка отprobования	Концентрация кислорода	Точка отprobования	Концентрация кислорода
Слив классификаторов мельница 2-1	$\frac{3,8}{41,9}$	Контрольная флотация	
" 2-2	$\frac{1,4}{15,6}$	камера 1	$\frac{8,8}{96,6}$
" 2-7	$\frac{2,8}{31,6}$	" 6	$\frac{8,9}{97,3}$
" 4-6	$\frac{1,4}{15,6}$	Вторая нитка флотомашин	
" 4-12	$\frac{1,2}{13,5}$	Основная флотация	
Общий слив пяти классификаторов	$\frac{8,6}{94,8}$	камера 1	$\frac{8,7}{95,8}$
Первая нитка флотомашин		" 6	$\frac{8,7}{95,8}$
Основная флотация камера 1	$\frac{8,7}{95,8}$	Контрольная флотация	
" 6	$\frac{8,7}{95,8}$	камера 1	$\frac{8,8}{96,6}$
		" 6	$\frac{8,9}{97,7}$

Примечание. Номера мельниц соответствуют фабричным. В числителе дроби - значение концентрации кислорода, мг/л; в знаменателе - то же, % от насыщения.

лородом 84-92,5% от предельной растворимости его при насыщении. В перемешивающих операциях свинцового и цинкового концентратов его концентрация несколько снижалась.

Вместе с тем имеющиеся данные показывают, что концентрация кислорода в промышленном процессе флотации свинцово-цинковой и медно-никелевой руды во всех контролируемых точках не соответствовала величине полного насыщения кислородом жидкой фазы при данных условиях. Это, по-видимому, является следствием недостаточной аэрации пульпы в камерах флотомашин, и только при обогащении руды 3 в трех стадиях основной, а также иловой флотации такая аэрация обеспечивает 100%-ное насыщение кислородом жидкой фазы.

Таблица 3

Содержание растворенного кислорода в промышленном процессе флотации и цианирования руды 3

Точка опробования	Концентрация кислорода	Точка опробования	Концентрация кислорода
Слив классификаторов "Каскад" 1	$\frac{8,3}{91,5}$	III основная флотация	
" " 2	$\frac{8,1}{88,7}$	хвосты	$\frac{9,1}{100}$
I основная флотация питание	$\frac{9,1}{100}$	Иловая флотация питание	$\frac{9,1}{100}$
хвосты	$\frac{9,1}{100}$	хвосты	$\frac{9,1}{100}$
II основная флотация питание	$\frac{9}{99}$	I цианирование	$\frac{8}{88}$
хвосты	$\frac{9,1}{100}$	II цианирование	$\frac{8,9}{98}$
III основная флотация питание	$\frac{9,1}{100}$	Смеситель металл-содержащих растворов, направляемых на осаждение	$\frac{4}{44,2}$

Примечание. В числителе дроби — значение концентрации кислорода, мг/л; в знаменателе — то же, % от насыщения.

Опробование I цианирования флотационного концентрата показало недостаточное насыщение пульпы кислородом (88%), который расходуется в процессе растворения металла и не пополняется аэролифтами, установленными в агитаторе. Такое ненормальное положение устраняется лишь во II приеме цианирования.

Измерениями также установлено, что в смесителе, куда согласно технологической схеме должны поступать обескислороженные (в ресивере под вакуумом) металлосодержащие растворы, содержание кислорода оказалось достаточно высоким и колебалось от 2,9 до 4 мг/л. Такие концентрации в значительной степени превышали установленную по технологическому режиму норму (не более 0,5 мг/л). Одной из причин нарушения режима могла быть нестабильная работа вакуум-насоса и т.д., что требует уточнения

Таблица 4

Сравнительные результаты определения содержания растворенного кислорода и окислительно-восстановительного потенциала в питании основной коллективной флотации

Параметр	Статистические характеристики				
	min	max	\bar{X}	σ	$V, \%$
Содержание O_2 , мг/л	9,3	10,4	9,7	0,25	2,6
Окислительно-восстановительный потенциал, мВ	-18	-376	-155	79	51

На Норильской обогатительной фабрике (табл. 4) одновременно с измерением содержания кислорода полярографическим датчиком в дискретных пробах фильграта объединенного слива всех классификаторов (питание основной коллективной флотации) измерялся окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) компенсационным методом при помощи платинового и хлорсеребряного электродов; в схему измерения включался рН-метр типа ЛПУ-01 в сочетании с имитатором электродной системы ИМ-01. Среднеквадратичная ошибка измерения составила 17 мВ.

Из табл. 4 следует, что концентрация растворенного кислорода в период измерения была довольно стабильной (ее изменения находятся в пределах ошибки измерения), величина же окислительно-восстановительного потенциала изменялась существенно - коэффициент вариации составлял 51%. По полученным данным были также рассчитаны уравнения регрессии окислительно-восстановительного потенциала пульпы с содержанием в ней кислорода (C_{O_2}): $\phi = -135,65 - 0,40 C_{O_2}$, но при невысоком значении коэффициента пар-

ной корреляции ($r = -0,01$), что согласуется с результатами исследований [11, 17]. Причины изменений ОВП подлежат специальному изучению, так как они существенно связаны с непостоянством свойств поступающей на переработку руды [18].

Таким образом, проведенные на фабриках опробования показали, что предложенный полярографический кислородный датчик позволяет измерять содержание растворенного кислорода непосредственно в пульпе в промышленных условиях. Однако для длительной работы в производственных условиях необходимы кислородные анализаторы заводского изготовления, которые станут основой для создания систем контроля и оптимизации кислородного режима промышленных процессов флотации сульфидных руд и цианирования металлсодержащих растворов.

Литература

1. Плаксин И.Н., Классен В.И., Тюрникова В.И. и др. Некоторые новые исследования в теории флотации медно-цинковых руд. - В кн.: Комплексное использование медно-цинковых руд и концентратов. Свердлов. изд-во, 1960, 158 с.
2. Плаксин И.Н., Бессонов С.В. Роль газов во флотационных реакциях. - В кн.: Плаксин И.Н. Избр. труды. Обогащение полезных ископаемых. М., "Наука", 1970. 188 с.
3. Тюрникова В.И. Повышение эффективности действия собирателей при флотации руд. М., "Недра", 1971. 150 с.
4. Глазунов Л.А., Митрофанов С.И., Ратникова О.А. Кислородный режим пульпы в процессе селективной флотации свинцово-цинково-пиритной руды. - Цветные металлы, 1958, № 7, с.1-6.
5. Вершинин Е.А., Косиков Е.М., Каковский И.А. и др. О предварительной аэрации пульпы при селективной флотации медно-цинковых руд. Тез. докл. науч. конф. "Комплексное использование сырьевых ресурсов предприятий цветной металлургии". 8-10 октября, Ереван, 1974, с. 22-24.
6. Посыпкин Л.Д., Федоров В.В. Внедрение аэрации пульпы в цикле медно-свинцовой флотации на Золотушинской фабрике. - Обогащение руд., 1971, № 1, с.12-14.
7. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. М., "Металлургия", 1973. 288 с.
8. Нейфельдт М.А. О значении подготовки пульпы для селективной флотации минералов меди из сплошных сульфидных медно-никелевых руд. - Труды Всесоюз. науч.-исслед. и проектн. ин-та мех. обработки полез. ископ., вып. 138, 1973. с.68-77.
9. Königsmann K.V. Aeration in plant practice. - Canad. Mining J., 1973, v. 94, N 6, p. 52-53.
10. Карасев К.А., Ковальчук В.А., Головин А.А. Внедрение аэрации пульпы в щелочной среде на золотоизвлекательной фабрике. - Цветная металлургия, 1973, № 15, с.12-14.
11. Остаточная концентрация ксантогената, окислительно-восстановительный потенциал, концентрация кислорода и другие параметры фабричных флотационных пульп. Экспресс-информация. Обогащение полезных ископаемых, 1970, № 7, с. 2-6.
12. Плаксин И.Н. Избр. труды. Гидрометаллургия. М., "Наука", 1970. 233 с.
13. Дебердеев И.Х., Венкова М.Д., Меркурова М.С. Применение полярографии на твердых защищенных электродах для исследования процесса флотации. - Труды Ин-та обогащения твердых горючих ископаемых (ИОГТ), Лиезма (ЛатССР), 1972, т. 1, вып.2, с.102-112.
14. Ушев Н.И. Определение содержания растворенного кислорода в пульпах флотации, цианирования и сточных водах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Иркутск, 1970. 18 с. (Иркутский политехн. ин-т).
15. Косиков Е.М., Каковский И.А., Вершинин Е.А. Применение полярографических датчиков для измерения концентрации растворенного кислорода. - Обогащение руд, 1973, № 4, с. 39-41.

16. Spira P., Koestelitz F. Oxygen demand of flotation pulp. - *Canad. Mining J.*, 1974, № 6, p.40-42.
17. Изучение химических параметров флотационных пульп свинцово-цинковых фабрик Австралии (рН; редокс-потенциал и концентрации кислорода). - *ЭИ ОПИ*, 1971, № 5, с.1-5.
18. Ильковская З.Ф., Машев-

ский Г.И., Околович А.М., Самбурский Г.А. Концентрация ионов кальция и электропроводность в жидкой фазе пульпы - параметры контроля флотации вкрапленных мелко-шкелевых руд. - В кн. *Физико-технические проблемы обогащения полезных ископаемых*, М., СФТИ ИФЗ АН СССР, 1975, с.124-133.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОГЛОЩЕНИЯ КСАНТОГЕНАТА РУДАМИ

Руды двух месторождений, перерабатываемые по технологической схеме на одной из фабрик, представлены гидротермальными кварц-сульфидными жилами, минерализованными зонами, содержат повышенные концентрации благородных металлов, полиметаллических, редких и рассеянных элементов и отличаются разнообразным поликомпонентным составом. Содержание сульфидов и сульфосолей в них варьирует в широких пределах и составляет для месторождения I 10–15%, снижаясь для месторождения II до 3–6%.

Различные количества присутствующих сульфидов, неодинаковый химический состав минералов, наличие в них разных примесей, изоморфных замещений определяют разнообразие флотационных и сорбционных свойств руд данных месторождений. О существующих различиях в поглотительной способности даже у одинаковых минералов, выделенных из исследуемых месторождений, свидетельствуют результаты выполненных опытов [1].

Для изучения особенностей поглощения ксантогената рудами различного вещественного состава в лаборатории фабрики было проведено исследование на пробах, отобранных от исходных, поступающих на переработку руд. Измельченные до одинаковой крупности пробы флотировались при содержании твердого 35% по действующей схеме фабрики, включающей двухстадийное измельчение. Продукты флотации подвергались химическому и минералогическому анализу. Из полученных концентратов, дубликатов исследуемых проб, в лаборатории ИМГРЭ проводилось извлечение сульфидной реакции, осуществлялась ее селекция по методикам ИМГРЭ [2] с привлечением гравитационных методов, флотации, тяжелых жидкостей, а также с применением электромагнитной и электростатической сепарации. Чистота полученных фракций контролировалась просмотром под бинокулярным микроскопом. Выделенные монофракции взвешивались и анализировались химически.

Во флотационных опытах определялось содержание ксантогената в пульпе по операциям, и на основании полученных значений рассчитывался баланс распределения собирателя между твердой и жидкой фазами. Исходя из количества поступающего во флотацию ксантогената, количества воды, добавляемой в процесс, определялось количество поглощенного твердой фазой ксантогената, называемое далее поглощением Q .

Исследования показали, что руды данных месторождений относятся к легкофлотуемым и входящие в рудный комплекс сульфиды

быстро переходят в пенный продукт при флотации. В зависимости от содержания в руде сульфидов и благородных металлов различно поглощение ксантогената и концентрация его в пульпе варьирует в широких пределах, коэффициенты вариации ее значений изменяются от 24,5 до 70,2%. Несмотря на это обстоятельство, между отдельными операциями существует линейная зависимость и коэффициенты парной корреляции между питанием I и II флотаций, между питанием и хвостами флотаций составляют 0,73-0,84.

Остаточная концентрация ксантогената C_{KC} при перемешивании пульпы перед началом флотации не всегда определяется расходом вводимого собирателя; наиболее тесная связь здесь прослеживается с качеством поступающих на переработку руд. Невысокая C_{KC} наблюдается у руд, содержащих большее количество сульфидов главным образом в виде пирита, блеклых руд; более высокое значение этого параметра у руд, включающих больше кварца, карбонатов (рис. 1). Как видно из приведенных в табл. 1 данных, при введении 52,5 мг ксантогената и перемешивании пульпы в течение 2 мин содержание его изменяется от 14,5 до 25 мг/л при снижении количества сульфидов в пробах с 10,8 до 7,1%, пирита - с 6,6 до 4,5%.

Анализ результатов опытов флотации проб примерно с одинаковым содержанием сульфидов 7,1-7,5% показал, что из 52,5 мг введенного собирателя в агитацию пульпы перед началом процесса проба 1 поглощает 15 мг этого реагента. За то же время кондиционирования проба 2 поглощает только 11,25 мг ксантогената. В течение I флотации сорбция собирателя на твердой фазе у пробы 2 несколько возрастает и содержание реагента в водной фазе хвостов

Таблица 1

Изменение остаточной концентрации (C_{KC}) ксантогената в пульпе в зависимости от качества перерабатываемых руд

Номер пробы	Концентрация ксантогената C , мг/л	Расход ксантогената q , мг	Поглотительная способность пульпы C/q	Содержание, %	
				сульфидов	пирита
1	25	52,5	0,48	7,1	4,5
9	14,5	52,5	0,28	10,8	6,6
6	16,5	57,6	0,28	13	8,2
7	17,3	57,6	0,3	9,2	5,3
8	17,7	57,6	0,31	8,5	4,7
3	20,3	41,4	0,49	6,3	3,5
4	18,5	41,4	0,45	7,6	4,1

Рис. 1. Изменение величины остаточной концентрации ксантогената $C_{КС}$ в зависимости от увеличения содержания в руде сульфидов (%)

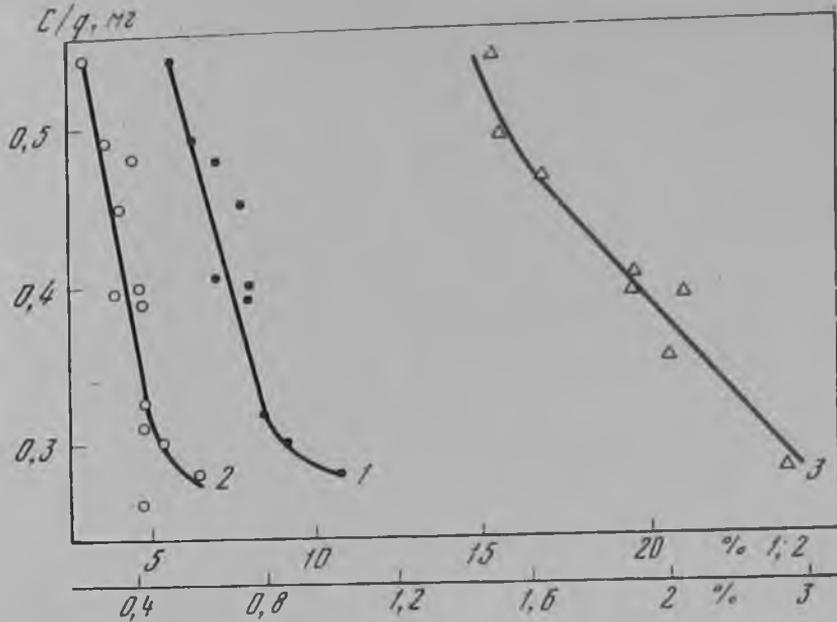
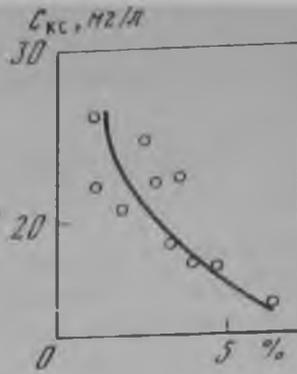


Рис. 2. Изменение поглотительной способности пульпы в зависимости от содержания в руде сульфидов (1), пирита (2), халькопирита (3)

снижается до 7,8 против 9,2 мг/л – у пробы 1. Продолжение ведения процесса, загрузка дополнительного количества ксантогената приводит вновь к снижению его поглощения пробой 2. В водных фазах хвостов и концентратов здесь скапливается больше реагента (табл. 2).

Данные замедленного поглощения ксантогената пробой 2 соответствуют конечным показателям флотации – они ниже результатов флотации пробы 1 по качеству концентратов, извлечению благородных металлов.

Причина различия флотационного поведения двух сравниваемых проб, неодинаковой их сорбционной активности – вещественный состав, присутствие в пробе 1 большого количества пирита (4,5%), блеклых и сажистых руд, меньше халькопирита (1,62%), пирротина (0,19%). В пробе 2, наоборот, преобладают менее активные по-

Таблица 2

Распределение ксантогената при флотации проб руды

Номер пробы	Содержание ксантогената, мг/л					Расход ксантогената в I стадии флотации q, мг
	Питание основной флотации	Хвосты основной флотации	Хвосты II основной флотации	Хвосты контрольной флотации	Хвосты отвальные	
1	25	9,2	5,6	5,6	3	52,5
2	26,1	7,8	6,5	10	3,5	52,2
3	20,3	4,6	3	3,1	2	41,4
4	18,5	2,5	1,7	1,9	2,4	41,4
5	21,7	9	3,9	4,4	4,5	40
6	16,5	3,5	1,7	2,2	3	57,6
7	17,3	2,6	-	1,9	2,5	57,6
8	17,7	4,2	3,2	4,4	3,4	57,6
9	14,5	4	2,6	3	3,5	52
10	2,5	6,2	5,1	5,6	3,8	52
11	11	3	1,7	2,2	2,4	41,5
12	22,5	5	2,2	3,6	5,6	56
13	3,2	10,3	7	7,7	6,5	77
	Средние значения					
	10,89	5,4	3,7	4,4	4,2	51,71
	22,75	48,62	55,38	70,25	44,39	24,77

глутители ксантогената - халькопирит (2,02%), пирротин (0,87%), арсенопирит, галенит, сфалерит, меньше пирита (3,7%), в концентратах встречается больше кварца, биотита. Именно благодаря присутствию повышенного количества пирита и блеклых руд в пробе 1 увеличивается "емкость" ее по отношению к ксантогенату, проявляющаяся особенно заметно в первые минуты взаимодействия руды с собирателем.

Руда месторождения II, содержащая меньше сульфидов - 5,6-6,4% (проба 5,10), поглощает из 68-81,4 мг ксантогената, загружаемого во флотацию, только 68-73,7%. Сульфиды этих проб (за исключением пирита) характеризуются повышенной флотационной активностью и увлекают в пену ценные металлы, включенные в рудный комплекс.

Основные потери здесь связаны с присутствием "свободного металла". Требование применения высоких расходов ксантогената, аналогичных расходам флотации руды из месторождения I, обуслови-

Поглощено ксантогената в I стадии флотации, мг	Всего поглощено ксантогената, %	Поглотительная способность руды в I стадии флотации, C/q	Количество сульфидов, %	Количество пирита, %	Количество халькопирита, %
15	74,5	0,48	7,1	4,5	1,62
11,25	73,5	0,5	7,5	3,7	2,02
10,2	77	0,49	6,3	3,5	1,55
13,6	79,3	0,45	7,8	4,1	2,18
7,5	68	0,54	5,6	2,8	1,56
32,85	81,3	0,38	13	8,2	2,16
31,65	80,4	0,3	9,2	5,3	1,86
31,1	77,3	0,31	8,5	4,7	2,02
30,25	78,4	0,28	10,8	6,6	2,4
21,25	73,7	0,39	6,4	3,2	2,1
25	79,3	0,26	8,22	4,7	1,95
22,4	78,2	0,4	8,22	4,7	1,95
21,7	70	0,39	8,22	4,7	1,95
Средние значения					
21,06	76,22	0,39	8,22	4,67	1,95
16,83	5,3	30,86	12,93	24,42	19,77

вается содержанием труднофлотируемого пирита, поглощающего при насыщении большое количество собирателя [1].

Предварительное перед флотацией выделение шламов пустой породы не влияет на показатели поглощения ксантогената (проба 9), и только присутствие сульфидов определяет величину этого параметра (табл. 2).

Поглощение ксантогената тесно связано с поглотительной способностью пульпы, рассчитываемой отношением остаточной концентрации ксантогената C к расходу реагента q [3, 4], и большему поглощению собирателя соответствуют результаты снижения поглотительной способности пульпы по отношению к ксантогенату, увеличение извлечения благородных металлов при флотации.

Степень взаимодействия данных параметров оценивается коэффициентом парной корреляции r , равным для начала процесса 0,93, а уравнение регрессии имеет вид

$$C/q = 0,75 - 0,013 Q.$$

Подобно поглощению поглотительная способность определяется концентрацией ксантогената в пульпе и зависит от состава перерабатываемых руд, количества присутствующих сульфидов, пирита, халькопирита.

Уравнения регрессии при этом имеют следующий вид (рис. 2):

$$C_x q = 0,51 - 0,627 n_1, \quad r = -0,8;$$

$$C_x q = 0,45 - 0,03 n_2, \quad r = -0,75;$$

$$C_x q = 0,58 - 0,15 n_3, \quad r = -0,57,$$

где n_1 , n_2 и n_3 – количества сульфидов, пирита и халькопирита соответственно.

Этот параметр может служить определителем качества перерабатываемых руд и дает возможность составить представление об изменениях вещественного состава поступающего во флотацию минерального сырья.

Проведенные опробования технологического процесса на фабрике позволили выявить эффективные условия ведения процесса флотации, изыскать оптимальные концентрации ксантогената в пульпе и подтвердили значение контроля концентрации ксантогената и определения поглотительной способности для руд как одного из основных параметров, характеризующих качество перерабатываемых руд. Даны рекомендации внедрения на фабрике контроля концентрации ксантогената, дозирование которого должно осуществляться по изменению поглотительной способности пульпы [5].

Литература

1. Дмитриева Г.М., Козельская Л.И., Мозолькова Е.А. О поглощении ксантогената рудами и минералами золотосодержащих месторождений. – В кн.: Физико-технические проблемы обогащения полезных ископаемых. ИФЗ АН СССР, 1975, с.28-39.
2. Пиккат-Ордынская А.П. Выделение акцессорных минералов из изверженных горных пород. – В кн.: Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. М., "Наука", 1977, с.52-56.
3. Швиденко А.А., Сорокер Л.В., Марасанова Л.В. и др. Автоматическая оптимизация расхода ксантогената с учетом его концентрации в рудной пульпе. – В кн.: Контроль ионного состава рудной пульпы при флотации. М., "Наука", 1974, с.4-12.
4. Марасанова Л.В. Оптимальное содержание ксантогената при флотации галенита и закономерности его изменения в условиях мономинеральной, рудной и промышленной пульпы. – В кн.: Контроль ионного состава рудной пульпы при флотации. М., "Наука", 1974, с.17-26.
5. Дмитриева Г.М., Козельская Л.И., Лидзарь и др. Определение концентрации ксантогената в пульпе при флотации золотосодержащих руд. – В кн.: Совершенствование флотации руд и растворенных веществ. "Наука", 1976, с.37-42.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ МИНЕРАЛОВ В ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ

Изучение зависимости технологических показателей обогащения и соотношения содержаний минералов в руде проводилось ранее применительно к полиметаллическим рудам Текелийского и Березовского месторождений [1-3].

Дальнейшее развитие эти исследования получили в работах по оптимизации промышленного процесса флотации на основе контроля ионного состава жидкой фазы рудной пульпы на обогатительной фабрике, где перерабатываются сульфидные свинцово-цинковые руды с небольшим содержанием минералов меди и пирита. На данной фабрике дважды были проведены дискретные опробования (I и II) промышленного процесса с получением в первом случае 112 и во втором - 126 данных. При статистической обработке результатов этих опробований показано, что содержания основных металлов - свинца и цинка - в рудах данного месторождения находятся в значительной зависимости. Коэффициент корреляции r и корреляционное отношение η между этими параметрами по данным опробования II равны 0,79 при $r_{\text{знач}} = 0,18$. С повышением содержания свинца в руде увеличивается и содержание в ней цинка (рис. 1, прямая I).

$$a_{Zn} = 2,3618 + 0,9061 a_{Pb} \quad (1)$$

Но колеблемость содержания свинца больше, чем содержания цинка, коэффициенты вариации равны 21,7 и 35,9% соответственно (таблица). Между содержанием цинка и железа связи нет; коэффициент корреляции между ними незначимый ($r = 0,07$).

С повышением содержания металлов в руде отношение содержаний цинка и свинца уменьшается (рис. 1, кривые 2 и 3):

$$\frac{a_{Zn}}{a_{Pb}} = 4,0422 - 1,225 a_{Pb} + 0,143 a_{Pb}^2, \quad \eta = 0,79, \quad (2)$$

$$\frac{a_{Zn}}{a_{Pb}} = 3,8689 - 0,6648 a_{Zn} + 0,0544 a_{Zn}^2, \quad \eta = 0,29. \quad (3)$$

Из сравнения корреляционных отношений ($\eta = 0,79$ и $\eta = 0,29$) видно, что большее влияние на изменение этого соотношения оказывает содержание свинца. И, несмотря на то, что содержание свинца

2,3 1
 α_{Zn}/α_{Pb} $\alpha_{Zn}, \%$

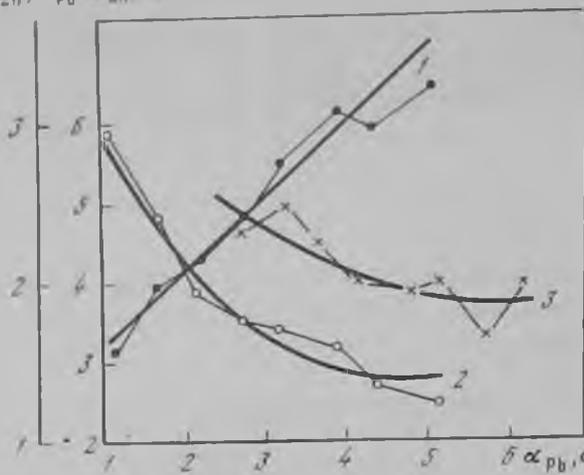
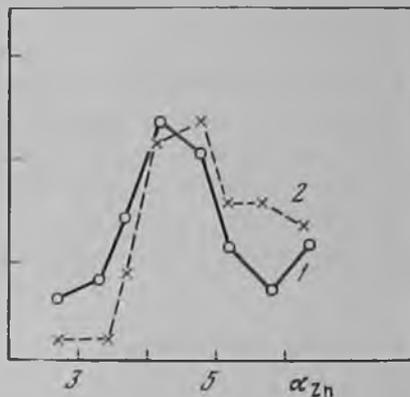
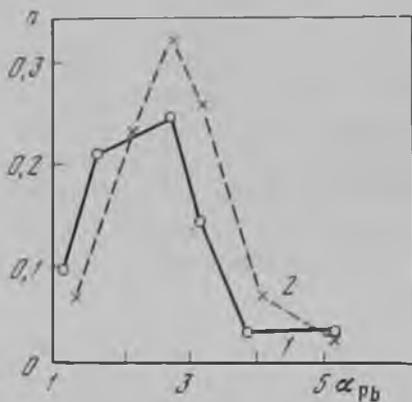


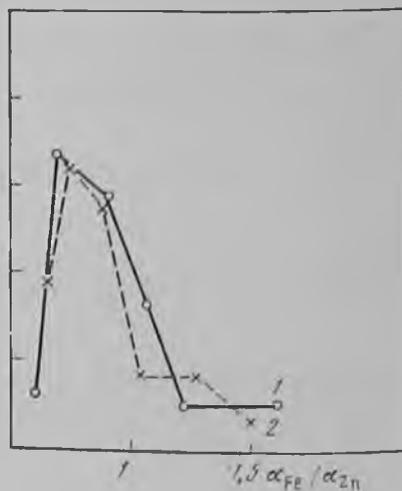
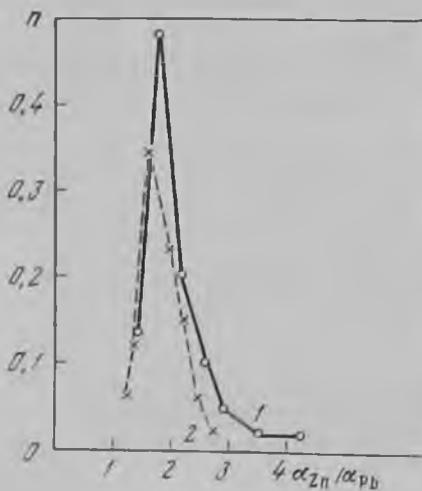
Рис. 1. Изменение содержания в руде шпика (1) и отношения содержания цинка и свинца в зависимости от содержания свинца (2) и цинка (3)

Рис. 2. Кривые распределения содержания металлов в руде (а) и отношений (б) 1 - весь массив 2 - данные выборки

а



б



ца и цинка в руде изменяется пропорционально, отношение содержаний этих металлов колеблется значительно, коэффициент вариации равен 26,5% (таблица). Особо резко повышение этого отношения отмечается при снижении содержания свинца в руде ниже 3%. При содержании же последнего 4-5% оно практически остается постоянным (рис. 1, кривая 2). Если повышение свинца и цинка в руде однозначно определяет уменьшение отношения содержаний цинка и свинца, то отношение содержаний железа и цинка становится больше по мере увеличения содержания железа и уменьшается с ростом содержания цинка. При этом с последним прослеживается более тесная связь:

$$\frac{a_{Fe}}{a_{Zn}} = 0,0893 + 0,2083 a_{Fe}, \quad r = 0,54, \quad (4)$$

$$\frac{a_{Fe}}{a_{Zn}} = 3,115 - 0,7594 a_{Zn} + 0,0594 a_{Zn}^2, \quad \eta = 0,8. \quad (5)$$

На рис. 2, а, б представлены кривые распределения содержаний металлов и их отношений для данных всего опробования и выборки. В выборку были включены 47 из 126 разовых опробований ($\epsilon > 94\%$, $\beta_{Pb} \geq 74,5\%$, $\beta_{Zn} \leq 4\%$). Их анализ показал, что принятый на фабрике реагентный режим свинцовой флотации не соответствовал оптимальным условиям флотации руды с высоким отношением содержаний цинка и свинца. Максимальное значение его для выборки составило 2,83 против 4,61 во всем массиве. Руды с повышенным отношением содержаний цинка и свинца характеризуются и большим отношением содержаний в них железа и цинка

$$\frac{a_{Fe}}{a_{Zn}} = 0,6205 + 0,1606 \frac{a_{Zn}}{a_{Pb}}, \quad r = 0,32. \quad (6)$$

Плановые и выше технологические показатели цинковой флотации ($\epsilon_{Zn} \geq 93\%$, $\beta_{Zn} \geq 52\%$, $\beta_{Fe} \leq 9\%$) были получены в 58 из 126 разовых опробований. Эти случаи соответствовали рудам с меньшим отношением содержаний железа и цинка по сравнению с рудами, при переработке которых показатели обогащения были ниже плановых. Средние значения отношения $\frac{a_{Fe}}{a_{Zn}}$ равны 0,87 и 1 соответственно.

Следовательно, руды, более благоприятные по соотношению содержаний в них цинка и свинца, и более благоприятны по отношению содержаний в них железа и цинка. Между извлечением свинца и цинка в одноименные концентраты получена также значимая прямая связь:

$$r = 71,275 + 0,2409 \epsilon_{Pb}, \quad r = 0,23. \quad (7)$$

Статистические оценки параметров вещественного состава руды соответствующей оптимальным условиям свинцовой флотации (вы

Параметры	N = 126				
	max	min	\bar{X}	v	σ
a_{Zn}	6,77	2,49	4,55	21,7	0,99
a_{Pb}	5,21	0,77	2,41	35,9	0,87
a_{Fe}	8,05	3,09	4,11	17	0,7
$\frac{a_{Zn}}{a_{Pb}}$	4,61	1,19	2,02	26,5	0,54
$\frac{a_{Fe}}{a_{Zn}}$	1,93	0,56	0,94	28,3	0,27

С увеличением отношения содержаний в руде цинка и свинца наблюдаются снижение извлечения свинца и уменьшение его содержания в концентрате. Содержание цинка в свинцовом концентрате при этом увеличивается. Данные зависимости описываются следующими уравнениями:

$$r_{Pb} = 97,961 - 1,454 \frac{a_{Zn}}{a_{Pb}}, \quad r = -0,42, \quad (8)$$

$$\beta_{Pb} = 81,087 - 2,325 \frac{a_{Zn}}{a_{Pb}}, \quad r = -0,29, \quad (9)$$

$$\beta_{Zn}^{Pb} = 2,078 + 0,994 \frac{a_{Zn}}{a_{Pb}}, \quad r = 0,3. \quad (10)$$

При сопоставлении уравнения (8) с зависимостью от содержания свинца в руде видно, что извлечение свинца находится в тесной связи с содержанием свинца. Эта зависимость достоверно описывается нелинейным уравнением

$$r_{Pb} = 92,4476 + 1,0639 a_{Pb}, \quad r = 0,49, \quad (11)$$

$$r_{Pb} = 90,378 + 2,8 a_{Pb} - 0,3227 a_{Pb}^2, \quad \eta = 0,52. \quad (12)$$

При этом обращает на себя внимание соответствие между ростом извлечения свинца (рис. 3, кривая 1) и установлением постоянного отношения $\frac{a_{Zn}}{a_{Pb}}$ (рис. 1, кривая 2) при повышении содер-

для данных всего опробования ($N = 126$) и данных выборки, борка ($N = 47$)

Параметры	$N = 47$				
	max	min	\bar{X}	v	σ
$aZ_{п}$	6,38	2,65	4,87	17,9	0,86
$aP_{б}$	5,21	1,2	2,74	31,1	0,85
aFe	8,05	3,23	4,23	21,1	0,89
$\frac{aZ_{п}}{aP_{б}}$	2,83	1,10	1,87	19,8	0,37
$\frac{aFe}{aZ_{п}}$	1,52	0,61	0,89	26,6	0,24

жания свинца в руде выше 4%. Значимые, но не совпадающие по знаку связи получены также между содержанием свинца в руде и содержанием металлов (свинца и цинка) в свинцовом концентрате:

$$\beta_{P_{б}} = 72,531 + 1,593 a_{P_{б}}, \quad r = 0,32, \quad (13)$$

$$\beta_{Z_{п}}^{P_{б}} = 5,366 - 0,526 a_{P_{б}}, \quad r = -0,26. \quad (14)$$

Для того чтобы выяснить, какой из параметров – содержание свинца или отношение содержаний цинка и свинца при их высокой коррелируемости – оказывает преобладающее влияние, были рассчитаны зависимости технологических показателей от содержания

свинца в руде с практически одинаковым отношением $\frac{aZ_{п}}{aP_{б}}$. Таким

условиям отвечали данные 61 опробования, когда значение этого параметра колебалось в узком интервале от 1,6 до 2 при среднем 1,8. Зависимость извлечения свинца от содержания свинца в руде, полученная по данным этой выборки, описывается уравнением прямой

$$r_{P_{б}} = 92,3321 + 1,1672 a_{P_{б}}, \quad r = 0,37 r_{\text{знач}} - 0,26. \quad (15)$$

Указанная зависимость совпадает с линейной частью зависимости (12), полученной для всего массива данных (рис. 3, кривые 3, 1). При сохранении постоянного отношения содержаний цинка и свинца связь между содержанием свинца в руде и содержанием свинца и цинка в свинцовом концентрате не проявляется, о чем свидетельствуют незначимые коэффициенты корреляции r , равные 0,19 и

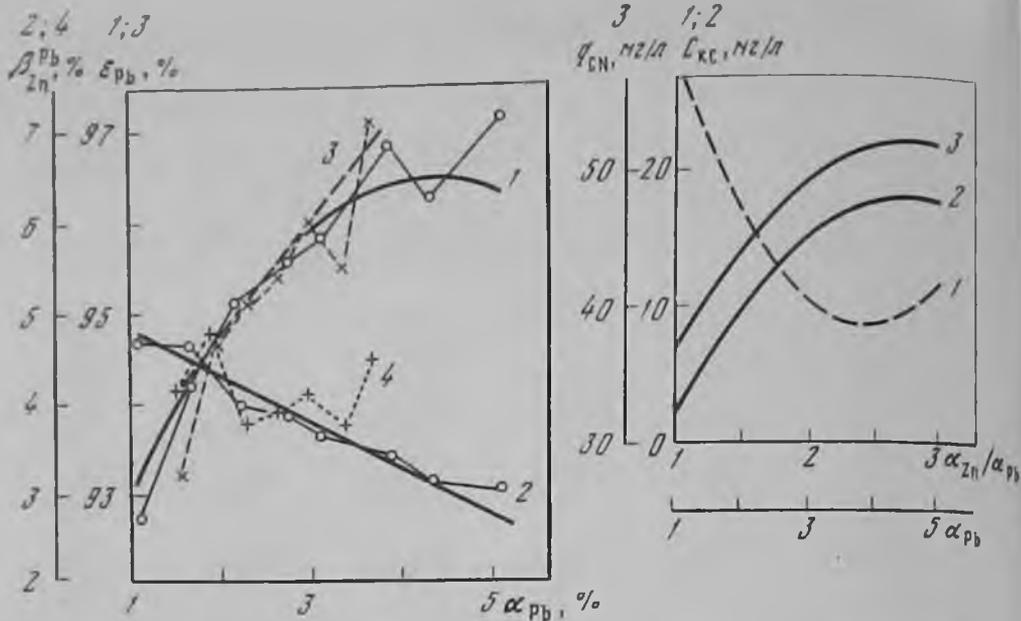


Рис. 3. Зависимость извлечения свинца (1, 3) и содержания цинка в свинцовом концентрате (2, 4) от содержания свинца в руде 1, 2 - весь массив данных; 3, 4 - постоянное соотношение содержаний цинка и свинца

Рис. 4. Зависимость оптимальной остаточной концентрации ксантогената (1, 2) и оптимального расхода цианида (3) в свинцовой флотации от вещественного состава руды

1 - от содержания свинца в руде; 2, 3 - от соотношения содержаний цинка и свинца

-0,032 соответственно. На рис. 3 приведена зависимость содержания цинка в свинцовом концентрате от содержания свинца в руде для всего массива данных (прямая 2), уравнение (14), и эмпирическая линия регрессии (кривая 1) для условий постоянного соотношения металлов. Связь между содержанием цинка в свинцовом концентрате и его содержанием в руде также не была выявлена.

Таким образом, отношение содержаний основных металлов - цинка и свинца - в руде данного месторождения оказывает наибольшее влияние на качество свинцового концентрата.

Установленные зависимости проявляются и в реагентном режиме, соответствующем оптимальным условиям процесса флотации. Например; рассчитанная для условий промышленного процесса оптимальная остаточная концентрация ксантогената, определяющая извлечение свинца, в основном зависит от содержания свинца в руде (рис. 4, кривая 1):

$$C_{KC, \text{опт}} = 44,7011 - 18,8285 \alpha_{Pb} + 2,4462 \alpha_{Pb}^2, \quad \eta = 0,54. \quad (1b)$$

Кривая 2 выражает собой зависимость

$$C_{\text{КС. опт}} = -22,1683 + 29,408 \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Pb}}} - 5,3968 \left(\frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Pb}}} \right)^2, \quad \eta = 0,4. \quad (17)$$

Оптимальный же расход цианида, влияющий на селективность свинцовой флотации, определяется отношением содержаний цинка и свинца (рис. 4, кривая 3)

$$q_{\text{CN опт}} = 10,1117 + 31,358 \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Pb}}} - 5,8588 \left(\frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Pb}}} \right)^2, \quad \eta = 0,27. \quad (18)$$

Не случайно, что при анализе технологически обоснованных комбинаций входных воздействий, количественно определяющих режим депрессии цинковых минералов, отношение содержаний в руде цинка и свинца вошло в комплексный параметр, реализованный в уравнении для управления расходом сернокислого цинка в системе автоматизированной оптимизации свинцово-цинковой флотации, введенной на данной фабрике [4].

Перспективность развития данных работ подтверждена и применительно к рудам Тырнаузского месторождения [5], для которых выведено уравнение, связывающее извлечение триоксида вольфрама с расходом олеиновой кислоты и соотношением содержаний флюорита и триоксида вольфрама.

При изыскании условий оптимизации цинковой флотации [6] были получены количественно не совпадающие зависимости извлечения цинка от расхода основных реагентов – сернокислой меди и извести – для руд с пониженным и повышенным отношением содержаний цинка и железа [6]. В частности для извлечения сфалерита из руд с большим значением этого отношения требуется больший расход активатора, чем для руд с преобладающим содержанием железа, для которых избыток сернокислой меди вызывает снижение извлечения цинка. Соотношение содержаний цинка и железа в руде $\frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Fe}}}$ в качестве дополнительного параметра использовано при расчете количественной связи оптимального расхода сернокислой меди, ксантогената и извести с параметрами ионного состава жидкой фазы рудной пульпы; расход сернокислой меди определяется с корректировкой на остаточную концентрацию ксантогената в свинцовой флотации C_0 :

$$q_{\text{CuSO}_4} = 622,929 - 24,52 C_0 - 120,403 \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Fe}}} + 0,495 C_0^2 + 37,969 \left(\frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Fe}}} \right)^2 + 3,32 C_0 \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Fe}}}, \quad F = 7,64. \quad (19)$$

Щелочность среды, контролируемая электропроводностью κ , должна повышаться при увеличении содержания в руде железа:

$$\kappa \cdot 10^3 = 13,2 - 16,8 \frac{a_{Zn}}{a_{Fe}} + 6,2 \left(\frac{a_{Zn}}{a_{Fe}} \right)^2, \quad \eta = 0,43. \quad (20)$$

Концентрация гидроксильных ионов, изменяя поглотительную способность рудной пульпы по отношению к собирателю, определяет необходимую оптимальную концентрацию ксантогената в основной шихтовой флотации:

$$C_{\text{ОПТ}} = 19,42 + 1,1 [\text{ОН}^-] - 0,0077 [\text{ОН}^-]^2, \quad \eta = 0,26. \quad (21)$$

Таким образом, оказалось возможным описать количественные зависимости значений оптимальных параметров ионного состава жидкой фазы пульпы с учетом качества перерабатываемых руд.

Литература

1. Околович А.М. Влияние вещественного состава на изменение технологических свойств полиметаллической руды Текелийского месторождения. Науч. сообщ. ИГД им. А.А. Скочинского, вып. X. М., Госгортехиздат, 1961, с.63-76.
2. Околович А.М., Марасанова Л.В., Куденко А.А., Байчук Л.И. Прогнозная карта обогатимости руд Текелийского месторождения. - В кн.: Проблемы разработки твердых полезных ископаемых. М., "Наука", 1973, с.139-145.
3. Околович А.М., Сидоренко Л.Н., Махмутов Ш.А. Пути снижения потерь цинка на Березовской обогатительной фабрике. - Цветная металлургия, 1964, № 10, с.18-23.
4. Швиденко А.А., Романов Е.Ф., Федоров В.Г. и др. Система автоматизированной оптимизации свинцово-цинковой флотации. - Цветные металлы, 1976, № 6, с.78-81.
5. Волянский Б.М. Интенсификации флотации шеелитово-повеллитовых шламов (на примере Тырныаузской обогатительной фабрики). Автореф. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1976, 21 с. (СФТП ИФЗ АН СССР).
6. Околович А.М., Фигуркова Л.И. Особенности флотации сфалерита из полиметаллических сульфидных руд. М., "Наука", 1977, 115 с.

О ВОЗМОЖНОЙ ОЦЕНКЕ ЩЕЛОЧНОСТИ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ АПАТИТОВОЙ ФЛОТАЦИИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В лаборатории укрупненных технологических исследований Горного института Кольского филиала Академии наук СССР разработана технология режима обогащения апатито-нефелиновой руды комбината "Апатит" с использованием оборотного водоснабжения. При этом показано определяющее влияние щелочности на формирование ионного состава оборотных растворов и установлена необходимость точного контроля данного параметра при дозировке извести в сгуститель для осветления растворов апатитовой флотации, составляющих основную часть водооборота. Осветление растворов производится при высоких значениях pH (~11,5), при которых применяемый потенциометрический метод контроля достаточной чувствительностью не обладает [1].

В результате работ, проведенных в Секторе физико-технических горных проблем Института физики Земли Академии наук СССР, в качестве метода повышенной точности контроля щелочности жидкой фазы в операции цинковой флотации был предложен и внедрен на Центральной обогатительной фабрике ДВГМК кондуктометрический метод анализа [2]. В настоящее время кондуктометрия с успехом применяется в системах автоматического дозирования извести на Центральной и Мизурской обогатительных фабриках.

Правомерность использования данного метода для контроля щелочности оборотных растворов апатитовой флотации обусловлена высоким суммарным вкладом в их электропроводность ионов OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , составляющим ~80%. Метод был проверен при испытании технологического режима на полупромышленной обогатительной установке Горного института Кольского филиала АН СССР.

При испытании определялись следующие параметры, характеризующие состав оборотных растворов: электропроводность, pH, свободная и общая щелочность, жесткость, а также концентрация ионов кальция. Отбор проб производился через 15 мин в двух точках - с поверхности и из глубины (-50 см) сгустителя.

Электропроводность измерялась кондуктометром типа ОК 102/1, отградуированным непосредственно в единицах сименс, что позволяло производить отсчет показаний и посредственно по шкале прибора. Измерение pH производилось pH-метром типа pH-340. Концентрация ионов кальция и жесткость определялись титрованием 0,05N раствором трилона Б с мурексидом в первом случае и хромогеном черным I - во втором. Свободная и общая щелочность определялась количеством 0,1N соляной кислоты, пошедшей на

Статистические характеристики и уравнения связи параметров флотации

Параметр	Статистические характеристики				
	min	max	x	σ	σ_x

Отбор проб с поверхности сгустителя

$\kappa \cdot 10^{-3}$, См/см	2,91	3,98	3,31	0,32	9,57
pH	10,5	11,78	11,53	0,244	2,11
p , мг·экв/л	2,4	2,95	5,66	1,82	32,2
m , мг·экв/л	4,8	12,45	8,81	2,232	25,3
$[Ca^{2+}]$, мг/л	9	25	14,5	4,26	29,42
C , мг·экв/л	0,45	1,3	0,797	0,219	27,48

Отбор проб с глубины сгустителя

$\kappa \cdot 10^{-3}$, См/см	2,9	3,87	3,38	0,279	8,27
pH	11	11,75	11,5	0,00	0,024
p , мг·экв/л	2,72	3,86	5,71	1,905	33,36
m , мг·экв/л	4,4	12,6	8,89	2,474	27,84
$[Ca^{2+}]$, мг/л	11,5	24	16,4	3,399	20,73
C , мг·экв/л	0,675	1,275	0,888	0,195	21,23

титрование 100 мл пробы соответственно по фенолфталеину и метилоранжу.

Экспериментальные данные обрабатывались по способу наименьших квадратов на ЭВМ "Наири-С". Характеристики параметров и уравнения связи приведены в таблице. Линейные и нелинейные уравнения связи общей (m , мг·экв/л) и свободной (p , мг·экв/л) щелочности с удельной электропроводностью ($\kappa \cdot 10^{-3}$ См/см) имеют практически одинаковые оценки тесноты связи. Поэтому может быть

Уравнения связи (линейные и нелинейные)	Оценка достоверности связи		
	r	η	F

Отбор проб с поверхности сгустителя

$p = -11,07 + 5,03k$	0,9		5,56
$p = 10,71 - 8,25k + 2k^2$		0,91	
$m = -11,601 + 6,01k$	0,86		3,67
$m = 23,78 - 15,11k + 3,16k^2$		0,86	
$[Ca^{2+}] = -163,01 + 107,64k - 16,17k^2$		0,25	1,04
$C = -8,29 + 5,49k - 0,8234k^2$		0,25	1,04

Отбор проб с глубины сгустителя

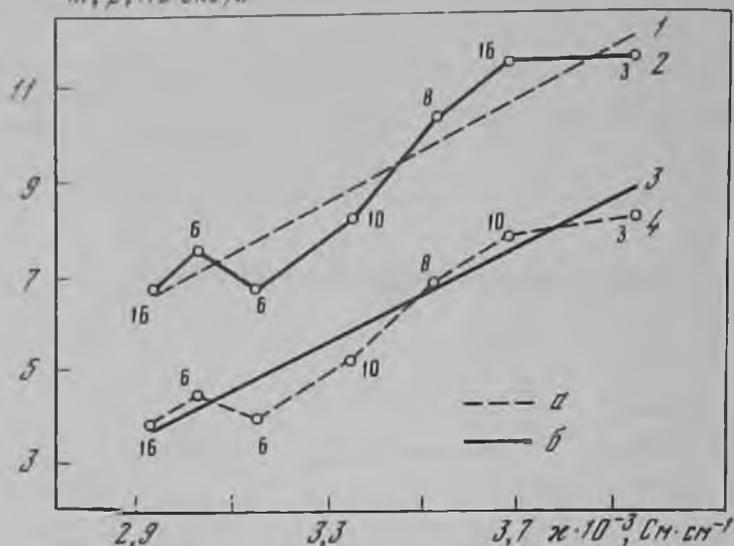
$p = -16,08 + 6,46k$	0,95		9,3
$p = -16,15 + 6,5k - 0,0063k^2$		0,94	8,9
$m = -17,92 + 7,94k$	0,9		4,97
$m = -10,19 + 3,31k - 0,69k^2$		0,89	4,7

принят более простой вид связи – линейный (см. рисунок). Статистические зависимости концентрации ионов кальция (мг/л), и жесткости (С, мг·эquiv/л) от удельной электропроводности описываются уравнениями второго порядка, которые можно использовать для оценки этих параметров.

Большая достоверность связи щелочности с удельной электропроводностью подтверждает возможность применения кондуктометрического метода контроля и использования для этого имеющего-

1, 2; 3, 4

т, р, мг экв/л



Кривые зависимости между удельной электропроводностью и щелочностью оборотных растворов апатитовой флотации

Теоретические (а) и экспериментальные (б) линии регрессии для общей (1, 2) и свободной (3, 4) щелочности

ся опыта по аппаратурному оформлению автоматической системы оптимизации расхода извести в цинковой флотации на Центральной обогатительной фабрике ДВГМК.

Положительный опыт применения данного метода на полупромышленной обогатительной установке Горного института КФАН СССР дал основание рекомендовать его для внедрения на обогатительной фабрике комбината "Апатит".

Литература

1. Арутюнян З.А. О методах повышения точности контроля параметров щелочности пульпы. - В кн.: Контроль пошного состава рудной пульпы при флотации. М., "Наука", 1974, с. 96-98.
2. Арутюнян З.А. Контроль щелочности рудных пульп для оптимизации цинковой флотации. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1975, 26 с. (СФТГП ИФЗ АН СССР).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ПУЛЬПЫ ПРИ ФЛОТАЦИИ НЕСУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД¹

Основной принцип регулирования флотации несulfидных руд в настоящее время эмпирический: реагенты дозируются пропорционально количеству поступающей руды без учета изменений ее состава, а управление процессом осуществляется флотаторами визуально.

Учитывая научные достижения и положительный практический опыт регулирования и оптимизации флотации полиметаллических руд на основе контроля параметров жидкой фазы пульпы [1], авторы считают весьма актуальной и целесообразной постановку аналогичной задачи применительно к несulfидным рудам.

Однако если при флотации полиметаллических руд уже созданы и внедряются в практику локальные системы автоматического регулирования расхода ксантогената по его остаточной концентрации в пульпе, то для несulfидных руд этот вопрос находится в начальной стадии исследования и не получает необходимого развития из-за своей сложности.

Имеющиеся литературные сведения в этой области крайне ограничены [2, 3]. Противоречивы мнения исследователей о возможности использования остаточной концентрации карбоксильного собирателя в пульпе в качестве определяющего параметра контроля процесса. Отсутствуют также данные по количественной оценке взаимосвязи различных информативных параметров ионного состава пульпы с режимными факторами, характеристикой руды и технологическими показателями флотации.

Такое состояние вопроса, по-видимому, можно объяснить специфическими свойствами реагента-собирателя (высокомолекулярных карбоновых кислот и их мыл), ограниченно растворимого в воде и находящегося в пульпе в сложном коллоидно-дисперсном состоянии. Многообразие и значимость факторов, влияющих на сосуществование различных форм собирателя данного типа, и его межфазное распределение обуславливают методические трудности количественного определения собирателя в пульпе, а также сложность оценки рациональности его использования. В связи с этим особый интерес представляют комплексные исследования ионного состава пульпы при флотации несulfидных руд с определением других информативных параметров жидкой фазы и выявлением взаимосвязи их между собой, режимными факторами и технологическими показателями.

¹ Работа велась под научным руководством канд. техн. наук. Околович

В данной работе этот вопрос рассматривается на примере моно-минеральной флотации кальцита, пробы фосфоритовой руды и промышленной фосфоритовой пульпы Подмосковского горнохимического завода (ПГХЗ). Выбор в качестве исследуемого минерала кальцита обусловлен тем, что он представляет собой один из основных составляющих разнообразных рудных комплексов (флюоритовых, фосфоритовых, шеелитовых, баритовых и др.). Будучи легкофлотируемым, кальцит часто нарушает селективность процесса, особенно когда требуемое для раскрытия рудных компонентов измельчение приводит к переизмельчению этого минерала. В обычных условиях ведения несulfидной флотации с подогревом пульпы это обстоятельство оказывает значительное влияние на изменение ионного состава жидкой фазы за счет растворения кальцита и повышения его сорбционной способности по отношению к собирателю.

Исследование флотируемости кальцита и определение остаточной концентрации олеата натрия в пульпе в зависимости от различных режимных факторов для учета совокупности влияния последних проводились с применением статистического планирования экспериментов по методу латинских квадратов. Переменные факторы (расход соды, жидкого стекла, олеата натрия, керосина, температура пульпы) и интервалы их варьирования выбраны с учетом практики флотации.

Для нивелирования изменений расхода собирателя на его остаточную концентрацию (c) использовалась относительная величина ($\frac{c}{C_0}$, здесь C_0 - исходная концентрация реагента при флотации).

При этом величина $1 - \frac{c}{C_0}$ может служить оценкой суммарных затрат собирателя на адсорбцию его на минерале (руде), пенообразование и взаимодействие с катионами пульпы.

В результате корреляционного анализа полученных данных (в изученных интервалах изменения режима) была установлена отрицательная связь извлечения кальцита с относительной остаточной концентрацией олеата натрия в пульпе, характеризующаяся уравнением регрессии

$$\epsilon = 114,2 - 3,08 \frac{c}{C_0}, \quad r = 0,63 \text{ при } r_{\text{знач}} = 0,38.$$

Отдельные зависимости рассматривались нами ранее [4].

В условиях действующего производства крайне важно знание характера ионного состава, отражающего все многообразие процессов, протекающих во флотационной пульпе. Уже при подготовке руды к флотации и особенно при введении реагентов в пульпу жидкая фаза претерпевает значительные изменения. В зависимости от состава руд концентрация растворенных солей в пульпе может достигать значительной величины, что ведет не только к увеличению расхода реагентов, но и к нарушению селективности флотации. В связи с этим в экспериментах на руде представлялось необходимым прежде всего проследить формирование ионного состава жидкой фазы пульпы к началу флотации. Знание ионного состава пульпы перед

Таблица 1

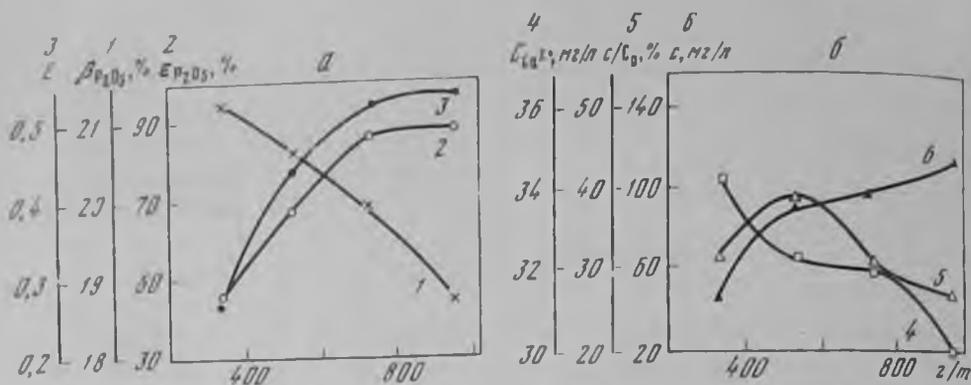
Методы анализа параметров жидкой фазы рудной пульпы [5,6]

Параметр	Метод определения	Предел обнаружения	Точность определения, %
pH	Потенциометрический	-	$\pm 0,5$
Общая жесткость	Комплексонометрическое титрование	$0,05 \frac{\text{мг. экв}}{\text{л}}$	$\pm 1-5$
Ca^{2+}	То же	1,0 мг/л	$\pm 1-5$
Общая щелочность	Алкалиметрическое титрование	$0,005 \frac{\text{мг. экв}}{\text{л}}$	$\pm 1-5$
$\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-$	То же	0,3 мг/л	$\pm 1-5$
Жирные кислоты	Экстракционно-фотометрический	0,05 мг	± 10

флотацией, изучение причин его изменения, а также влияния на технологические показатели может быть использовано в последующем для разработки мероприятий по устранению нарушающих процесс явлений.

Исследования проводились на пробе фосфоритовой руды ПГХЗ. Пульпа подвергалась перемешиванию при Т:Ж = 1:1 с реагентами (содой, жидким стеклом в течение 5 мин, а также со смесью сульфатного мыла с керосином в соотношении 1:1 в течение 5 мин); после разведения пульпы водой до плотности 1:3 и центрифугирования в жидкой фазе определялись различные параметры по указанным в табл. 1 методикам. Параллельно в этих же условиях проводились флотационные опыты.

На рисунке представлены зависимости технологических показателей флотации фосфоритов (а) и некоторых параметров жидкой фазы (б) от расхода сульфатного мыла. Из сопоставления результатов флотации с изменением параметров жидкой фазы пульпы видно, что с увеличением расхода собирателя от 300 до 950 г/т максимум извлечения P_2O_5 в концентрат (кривая 2) достигается при 700 г/т. При этом остаточная концентрация собирателя в пульпе увеличивается от 45 до 100 мг/л (кривая 6), а общая щелочность и pH изменяются в пределах 10,6–10,9 мг.экв/л и 8,9–9 соответственно. С увеличением расхода собирателя от 700 до 950 г/т извлечение P_2O_5 в концентрат и эффективность флотации (кривые 2 и 3) изменяются незначительно, однако при этом отно-



Влияние расхода сульфатного мыла (г/т) на результаты флотации фосфоритовой руды (а) и ионный состав пульпы (б)

1 - содержание P_2O_5 в концентрате; 2 - извлечение P_2O_5 в концентрат; 3 - эффективность обогащения по Хенкоку; 4 - концентрация ионов кальция; 5 - относительная остаточная концентрация собирателя; 6 - остаточная концентрация собирателя в пульпе

сильная остаточная концентрация собирателя снижается (кривая 5). Изменение содержаний кальция и сульфатного мыла в жидкой фазе пульпы в зависимости от расхода последнего имеет противоположный характер (кривые 4 и 6), что отражает взаимодействие этих компонентов в пульпе.

С целью выявления первоочередных информативных параметров контроля жидкой фазы рудной пульпы и определения пределов их колеблемости проводилось опробование промышленного процесса рудоподготовки и флотации фосфоритовых руд ПГХЗ. Технология обогащения данных руд состоит в следующем: хвосты рудомоек после измельчения, классификации, обесшламливания и сгущения в гидrocиклонах поступают в контактные чаны для перемешивания с реагентами-регуляторами (жидким стеклом и содой) и собирателем (сульфатным мылом и керосином в соотношении 1:1), после чего пульпа подвергается основной, контрольной и перечисточной флотации.

Представленные в табл. 2 результаты опробования свидетельствуют о том, что выведение из руды в процессе ее подготовки к флотации переизмельченных и растворимых составляющих приводит к снижению колеблемости в жидкой фазе пульпы содержания ионов кальция, карбонат- и бикарбонат-ионов, а также pH в 2-3 раза по сравнению с изменением этих параметров в исходном питании.

Следует обратить внимание на тот факт, что при введении в пульпу соды и жидкого стекла наблюдается резкое изменение (в 7-8 раз) содержания в жидкой фазе ионов кальция, карбонат- и бикарбонат-ионов, общей жесткости и щелочности. При накоплении достаточного статистического материала это обстоятельство может быть использовано для выявления взаимосвязи указанных информативных параметров исходной пульпы и расхода реагентов-регуляторов.

Таблица 2

Изменение информативных параметров жидкой фазы промышленной пульпы фосфоритовой флотации ПГХЗ

Точки опробования процесса	pH	Общая жесткость, мг.эquiv л	Содержание Ca^{2+} , мг/л	Общая щелочность, мг.эquiv л	Содержание CO_3^{2-} , мг/л	Содержание HCO_3^- , мг/л	Остаточная концентрация сульфатного мыла, мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8
Техническая вода	$\frac{7,77}{-}$	$\frac{9,4}{-}$	$\frac{153}{4,7}$	$\frac{2,9}{20}$	Не обнаружено	$\frac{177}{20}$	Не определялась
Рудоподготовка							
Хвосты рудомойки	$\frac{7,03}{8}$	$\frac{9,4}{-}$	$\frac{152}{22}$	$\frac{1,75}{59}$	То же	$\frac{107}{59}$	То же
Пески гидроциклона диаметром 250 мм	$\frac{7,74}{4,8}$	$\frac{9,3}{-}$	$\frac{151}{8,2}$	$\frac{3,34}{50}$	"	$\frac{168}{13}$	*
Агитация пульпы с реагентами							
Пульпа концентратного чана							
1	$\frac{9,28}{6,3}$	$\frac{1,3}{27}$	$\frac{20}{44}$	$\frac{25,3}{55}$	$\frac{281}{89}$	$\frac{973}{36}$	*
2	$\frac{9,17}{6,3}$	$\frac{1,3}{-}$	$\frac{21}{-}$	$\frac{18,4}{35}$	$\frac{182}{72}$	$\frac{933}{27}$	80
Флотация							
Основная флотация							
питание	$\frac{8,91}{6,9}$	$\frac{1,8}{-}$	$\frac{31}{58}$	$\frac{12}{47}$	$\frac{75}{47}$	$\frac{578}{47}$	7,25
концентрат	$\frac{8,89}{4,3}$	$\frac{1,8}{4,9}$	$\frac{29}{50}$	$\frac{13,3}{25}$	$\frac{63}{69}$	$\frac{684}{21}$	11,1
хвосты	$\frac{9,06}{-}$	$\frac{2}{-}$	$\frac{35}{-}$	$\frac{14,1}{-}$	$\frac{98}{-}$	$\frac{662}{-}$	4,7
Контрольная флотация							
концентрат	$\frac{8,85}{3,5}$	$\frac{1,9}{49}$	$\frac{24}{59}$	$\frac{11,4}{28}$	$\frac{55}{51}$	$\frac{586}{27}$	31,7
хвосты	$\frac{8,85}{3,8}$	$\frac{2,1}{45}$	$\frac{30}{42}$	$\frac{12,4}{23}$	$\frac{66}{21}$	$\frac{622}{26}$	21

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Перечистная флотация							
концентрат	$\frac{8,75}{4,1}$	$\frac{2,5}{54}$	$\frac{38}{49}$	$\frac{9,1}{11}$	$\frac{46}{20}$	$\frac{464}{14}$	6
промпродукт	$\frac{8,85}{-}$	$\frac{3,2}{-}$	$\frac{45}{-}$	$\frac{9,8}{-}$	$\frac{58}{-}$	$\frac{483}{-}$	1,6

Примечание. В числителе дроби приведено среднее значение параметра; в знаменателе - коэффициент вариации, %. Прочерк означает, что коэффициент вариации не приведен из-за недостаточного числа измерений.

Изменения характеристики перерабатываемых руд и реагентного режима, а также постоянное введение в процесс технической воды повышенной жесткости приводят в конце флотации (перечистная и контрольная) к увеличению в жидкой фазе пульпы содержания ионов кальция в 1,5-2 раза при значительном уменьшении концентрации карбонат- и бикарбонат-ионов; повышается и колеблемость указанных параметров.

Совокупностью указанных обстоятельств можно объяснить и резкие колебания остаточной концентрации сульфатного мыла в пульпе по фронту флотации, особенно в зимнее время. Так, если при опробовании процесса в октябре остаточная концентрация сульфатного мыла в отвальных хвостах контрольной флотации составляла 1,6-6 мг/л, то в феврале этого же года она возросла до 2-3 г/л. Поскольку содержание кальция и жесткость пульпы в зимний период уменьшились в 1,5-2 раза, то наблюдавшееся повышение остаточной концентрации собирателя в жидкой фазе, вероятно, обусловлено в основном падением эффективности его действия, вызванным снижением температуры пульпы при флотации до 10-14°C.

Знание величины остаточной концентрации собирателя в пульпе и изменение ее по фронту флотации могут быть использованы для оценки эффективности его действия, определения оптимальных точек введения в процесс и выбора методов предварительной подготовки реагентов данного типа (ультразвуковая, электрохимическая обработка, сочетание с ПАВ и др.).

Таким образом, проведенными исследованиями в условиях мономинеральной флотации кальцита установлена корреляционная связь его флотиремости с относительной остаточной концентрацией собирателя.

На основании анализа колеблемости параметров контроля ионного состава пульпы промышленной флотации фосфоритовой руды ПГХЗ и сравнения методов их определения в качестве первоочередных выбраны следующие: общая жесткость и содержание кальция, общая щелочность и содержание карбонат- и бикарбонат-ионов, а также остаточная концентрация собирателя.

Литература

1. Околович А.М. Контроль и оптимизация состава жидкой фазы флотационных пульп. - В кн.: Переработка минерального сырья. М., "Наука", 1976, с.49-90.
2. Гайдаржиев С., Минчев Д. Зависимость между остаточной концентрацией на олеиновой кислоте в жидкой фазе на пульпе и технологические показатели при флотации. - Рудодобыв, 1969, бр. 2, с.15-18.
3. Финкельштейн Н.Р., Ловелл В.М. Основные направления исследований процесса флотации в Национальном институте металлургии ЮАР. Экспресс-информация, Обогащение полезных ископаемых. 1973, № 3, с.11.
4. Вигдергауз В.Е. Влияние некоторых реагентов на остаточную концентрацию олеата натрия при флотации кальцита. - В кн.: Физико-технические проблемы разработки и обогащения полезных ископаемых, М., СФТП ИФЗ АН СССР, 1976, с.21-24.
5. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю.А. Лурье, Изд. 2-е. М., "Химия", 1973, с.58-165.
6. Sullivan J.W., Witt P.R. The adaptation of a colorimetric method to the determination of fatty acids in wort and beer. - Amer. Soc. Brew Chemists Proc., 1965, p. 222-224.

СОДЕРЖАНИЕ

Чантурия В.А., Лебедев В.Д., Лунин В.Д., Теплякова М.В., Уколов Г.К., Ермолина Г.И. Исследование механизма адсорбции ксантогената и его производных на сульфидах при электрохимической обработке флотационных пульп	3
Назарова Г.Н., Дорохина Л.Н., Костина Л.В. Усовершенствованная методика экспериментального определения заряда пузырьков водорода и кислорода, выделяющихся при электролизе водных сред . .	14
Бурдова М.Г., Краснов Г.Д. Исследование аэрационных и технологических характеристик пульсационной флотационной машины . . .	20
Маевский Ю.Р., Зарубин Л.С., Краснов Г.Д., Липшиц В.И., Гришечко Н.Д. Влияние тонких классов угля на вязкость магнетитовой суспензии	27
Гольман А.М., Шрадер Э.А., Солнцева Д.П., Сидоров В.А. К вопросу о выборе собирателя для ионной флотации вольфрама и молибдена	31
Лунин В.Д., Чантурия В.А., Вдовиченко Г.Н. Электрокоагуляционный метод интенсификации процесса осаждения фосфатных шламов	42
Назарова Г.Н., Костина Л.В., Ковалева Н.В. Извлечение некоторых щелочноземельных металлов из сильно минерализованных промышленных растворов	51
Сорокин М.М. Влияние вещественного состава коллективных медно-молибденовых концентратов на эффективность селекции	56
Барский Л.А., Антонян А.Ш., Персиц В.З., Тугаринов В.К. Статистический анализ и выбор критериев двухуровневой оптимизации процесса обогащения	69
Барский Л.А., Данильченко Л.М., Антонян А.Ш., Тугаринов В.К. Взаимосвязь параметров промышленной флотации полиметаллической руды	81
Томов Т.Г., Краснов Г.Д. Изучение обогатимости в тяжелых средах фосферитовых руд глубоких горизонтов Аксайского месторождения	87
Венкова М.Д., Богачев В.И., Околович А.М. Определение содержания растворенного кислорода в промышленных рудных пульпах . .	97
Дмитриева Г.М., Козельская Л.И. Изучение особенностей поглощения ксантогената рудами	105

Околович А.М., Фигуркова Л.И., Сидоренко Л.Н. Влияние соотношения содержаний минералов в полиметаллической руде на результаты селективной флотации	111
Андреева А.И., Шубина В.И. О возможной оценке щелочности обратных растворов апатитовой флотации кондуктометрическим методом	119
Трофимова Э.А., Вигдергауз В.Е. Исследование ионного состава пульпы при флотации несulfидных минералов и руд	123

Исследование механизма адсорбции ксантогената и его производных на сульфидах при электрохимической обработке флотационных пульп. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 3-13. Авт.: Чантурия В.А., Лебедев В.Д., Лунин В.Д. и др.

Изложена методика определения ксантогената и его производных на поверхности минеральных частиц и в объеме жидкой фазы при электрохимической обработке суспензий халькопирита, пирротина и пирита. Установлено, что резкое снижение извлечения сульфидов в концентрат при потенциалах рабочего электрода выше 500 мВ обусловлено десорбцией диксантогената с поверхности минералов.

Предложены оптимальные режимы обработки пульпы при обогащении медно-никелевых руд и дано теоретическое обоснование механизма активизации флотации пирротина.

Табл. 5. Ил. 2. Список лит. 11 назв.

УДК 541.13

Назарова Г.Н., Дорохина Л.Н., Костина Л.В. Усовершенствованная методика экспериментального определения заряда пузырьков водорода и кислорода, выделяющихся при электролизе водных сред. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 14-19.

Предложена методика экспериментального определения величины и знака заряда пузырьков, выделяющихся при электролитическом разложении водных сред. Показано, что выделяющиеся газовые пузырьки независимо от их природы и ионного состава жидкой фазы несут заряд, одноименный с зарядом электрода.

Ил. 3. Список лит. 5 назв.

УДК 622.765.002.5

Бурдова М.Г., Краснов Г.Д. Исследование аэрационных и технологических характеристик пульсационной флотационной машины. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 20-26.

Рассматривается пневматическая пульсационная флотомашина, снабженная аэратором, обеспечивающим тонкое диспергирование воздуха. Изучены пневматические характеристики машины и их связь с параметрами пульсации. Пневматическая пульсационная флотомашина обеспечивает селективное разделение минералов, что подтверждается получением качества пенного фосфоритного продукта.

Табл. 4, Ил. 4. Список лит. 2 назв.

УДК 622.766

Влияние тонких классов угля на вязкость магнетитовой суспензии. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 27-30. Авт.: Маевский Ю.Р., Зарубин Л.С., Краснов Г.Д. и др.

Приводятся данные о зависимости вязкости магнетитовой суспензии от содержания тонких угольных частиц различной крупности. Показано, что наиболее значительное увеличение вязкости суспензии связано с ростом содержания в ней угольных частиц крупностью менее 3 мкм.

Ил. 1. Список лит. 4 назв.

К вопросу о выборе собирателя для ионной флотации вольфрама и молибдена. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 31-41. Авт.: Гольман А.М., Шрадер Э.А., Солнцева Д.П. и др.

Предложена методика оценки собирательных свойств гомологических рядов и выбора длины углеводородного радикала реагента для тех случаев ионной флотации, когда неизвестен заряд (валентность) извлекаемого иона. Методика базируется на определении растворимости соединений собирателя с извлекаемым и конкурирующим ионами, а также линейности зависимости логарифма растворимости этих соединений от числа атомов углерода в радикале реагента.

На основе предложенной методики для промышленного использования при ионной флотации вольфрама и молибдена рекомендованы первичные алифатические амины нормального строения с длиной углеводородного радикала 12-13 атомов углерода.

Эффективность этого реагента подтверждена лабораторными исследованиями, а также полупромышленными и промышленными испытаниями на Тырныаузском и Балхашском горно-металлургических комбинатах.

Табл. 2. Ил. 3. Список лит. 20 назв.

УДК 622.765:66.087

Лунин В.Д., Чантурия В.А., Вдовиченко Г.Н. Электрокоагуляционный метод интенсификации процесса осаждения фосфатных шламов. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 42-50.

Изложены результаты электрохимического воздействия на различные продукты обогащения фосфатных руд с целью интенсификации процесса осаждения взвешенных минеральных частиц за счет их электрокоагуляции. Дано описание двух конструкций электрокоагуляторов с анодами из железа и дюралюминия, в которых проводились испытания, и представлены ориентировочные данные по производительности аппарата, энергозатратам и расходу материала анода на основании лабораторных опытов и теоретических расчетов.

Табл. 2. Ил. 6. Список лит. 4 назв.

УДК 622.7:546.3

Назарова Г.Н., Костина Л.В., Ковалева Н.В. Извлечение некоторых щелочноземельных металлов из сильно минерализованных промышленных растворов. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 51-55.

Изложены результаты лабораторных исследований по изучению реагентов-осадителей для извлечения щелочноземельных металлов из сильно минерализованных отработанных промышленных растворов.

Табл. 4. Список лит. 6 назв.

УДК 622.765

Сорокин М.М. Влияние вещественного состава коллективных медно-молибденовых концентратов на эффективность селекции. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 56-68.

Рассмотрены методы селекции коллективных медно-молибденовых концентратов, используемые в практике флотации. Сделана попытка теоретического обоснования наиболее рационального метода селекции

коллективного медио-молибденового концентрата на основе вешественного состава разделяемого концентрата и химических реакций, лежащих в основе подавления флотации медных минералов.

Табл. 3. Ил. 3. Список лит. 36 назв.

УДК 622.7

Барский Л.А., Антоян А.Ш., В.З. Персиц, Тугаринов В.К. Статистический анализ и выбор критериев двухуровневой оптимизации процесса обогащения. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 69-80.

На основе декомпозиции технологического процесса на Лениногорской обогатительной фабрике и технологических показателей обогащения в отдельных циклах и по всей схеме флотации в целом методом корреляционного анализа и теории графов выбраны критерии оптимизации подсистем. Составлен алгоритм двухуровневой оптимизации для АСУТП фабрики, включающий оптимизацию отдельных циклов по выбранным критериям, расчет параметров качества и выхода промпродуктов в циклах и оптимизацию критерия прибыли по фабрике в целом.

Табл. 2. Ил. 5. Список лит. 8 назв.

УДК 622.7

Взаимосвязь параметров промышленной флотации полиметаллической руды. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 81-86. Авт.: Барский Л.А., Данильченко Л.М., Антоян А.Ш. и др.

Приводятся результаты статистического анализа взаимосвязи параметров вешественного состава полиметаллической руды с целью разработки модели управления процессом флотации.

Табл. 2. Ил. 3. Список лит. 5 назв.

УДК 622.766.001.6

Томов Т.Г., Краснов Г.Д. Изучение обогатимости в тяжелых средах фосфоритовых руд глубоких горизонтов Аксайского месторождения. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 87-96.

Изложены результаты исследования по разработке комбинированной схемы обогащения фосфоритовых руд с использованием в качестве основного процесса сепарации в тяжелых средах с применением вибриций.

Табл. 6. Ил. 2. Список лит. 2 назв.

УДК 622.765

Венкова М.Д., Богачев В.И., Околович А.М. Определение содержания растворенного кислорода в промышленных рудных пульпах. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 97-104.

Изложены результаты измерения содержания растворенного кислорода полнотрафаретным датчиком в пульпе в различных операциях технологического процесса на фабриках, перерабатывающих свлщово-ципковую медно-никелевую руду. Приведение результатов к одной температуре и давлению позволяет сопоставить полученные данные.

Табл. 4. Список лит. 18 назв.

УДК 622.765

Дмитриева Г.М., Козельская Л.И. Изучение особенностей поглощения ксантогената рудами. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 105-110.

Исследована флотирuemость сульфидных руд различного вещественного состава. Показано влияние содержания сульфидов, пирита на поглотительную способность пульпы по отношению к ксантогенату. Предложено использование поглотительной способности пульпы в качестве параметра, характеризующего вещественный состав руд.

Табл. 2. Ил. 2. Список лит. 5 назв.

УДК 622.765.52

Околович А.М., Фигуркова Л.И., Сидоренко Л.Н. Влияние соотношения содержания минералов в полиметаллической руде на результаты селективной флотации. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 111-118.

Приведен анализ количественных зависимостей технологических показателей обогащения от изменения вещественного состава свинцово-цинковой руды - содержания основных металлов и их соотношения, полученных в результате статистической обработки данных опробования промышленного процесса.

Показана необходимость учета изменения состава обогащаемой руды при оптимизации реагентного режима флотации. Соотношение металлов a_{Zn}/a_{Pb} и a_{Fe}/a_{Zn} предлагается в качестве дополнительного параметра при оптимальном регулировании расхода реагентов в свинцовой и цинковой флотации на основе контроля ионного состава жидкой фазы рудной пульпы.

Табл. 1. Ил. 4. Список лит. 6 назв.

УДК 622.765.06

Андреева А.И., Шубина В.И. О возможной оценке щелочности оборотных растворов апатитовой флотации кондуктометрическим способом. В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 109-122.

Приведены данные по полупромышленным испытаниям кондуктометрического метода анализа щелочности оборотных растворов апатитовой флотации. Метод предложен для внедрения на обогатительной фабрике комбината "Апатит".

Табл. 1. Ил. 1. Список лит. 2 назв.

УДК 622.765

Трофимова Э.А., Вигдергауз В.Е. Исследование ионного состава пульпы при флотации несulfидных минералов и руд. - В кн.: Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М., "Наука", 1978, с. 123-129.

В условиях мономинеральной флотации установлена корреляционная связь извлечения кальцита с относительной остаточной концентрацией олеата натрия. На примере опробования промышленной флотации фосфоритов Подмосковского горнохимического завода для несulfидных руд выявлены первоочередные параметры контроля жидкой фазы пульпы.

Табл. 2. Ил. 1. Список лит. 6 назв.

**КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ
ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

*Утверждено к печати
Институтом проблем
комплексного освоения недр
Академии наук СССР*

Редактор издательства *Л.Ф. Данкова*
Художник *И.В. Таланова*
Художественный редактор *С.А. Литвак*
Технические редакторы *И.В. Голубева,*
Н.А. Посканная

ИБ № 5413

Подписано к печати 23.06.78. Т-13005
Усл.печл. 8,5. Уч.-издл. 8,2
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Тираж 1300 экз. Тип. зак. 203.
Цена 1 р. 20 к.

Книга издана офсетным способом
Издательство "Наука", 117485,
Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12



1 р. 20 к.