

УДК 622. 765

А. В. ЗИМИН (ЗАО «НПО «РИВС»)

Л. А. НЕМЧИНОВА (ЗАО «НПО «РИВС», Уральское представительство)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКОВЫХ МИНЕРАЛОВ



А. В. ЗИМИН,
генеральный директор,
канд. техн. наук



Л. А. НЕМЧИНОВА,
начальник исследовательской
лаборатории,
канд. техн. наук

Приведены результаты направленного изменения свойств поверхности частиц сфалерита и пирита применением комплекса термомеханических воздействий. Разработана технология повышения качества цинкового концентрата без снижения извлечения цинка, рекомендованная к применению при реконструкции обогатительных фабрик, перерабатывающих медно-цинковые руды.

Ключевые слова: медно-цинковые руды, сфалерит, пирит, флотация, термомеханическая обработка, извлечение, пропарка, механическая оттирка, доизмельчение, реконструкция.

Селективная флотация медно-цинковых руд является одной из наиболее сложных задач обогатительной науки в связи с близкими флотационными свойствами сульфидов меди, цинка и железа, их тонкого взаимопрорастания и наличия даже в пределах одного участка месторождений руд различных промышленных типов. Учитывая вещественный состав колчеданных медно-цинковых руд, для их обогащения применяют сложные и разветвленные схемы флотации с выделением концентратов медных и цинковых «головок» и несколькими операциями коллективной флотации, циклом селекции коллективного концентрата, цинковым циклом флотации и, зачастую, циклом доводки цинкового концентрата [1].

Совершенствование реагентного режима циклов выделения медных «головок», медно-цинковой флотации и цикла селекции медно-цинкового концентрата достигается изысканием селективных по отношению к пириту и цинку собирателей при флотационном отделении минералов меди и цинка от пирита [2]. Однако при использовании селективных реагентов в операции медной

флотации увеличивается количество не только сфалерита, но и тонкоизмельченного пирита в цинковой флотации, что приводит к нарушению флотационного процесса. Известно также, что в цинковом цикле при обогащении колчеданных медно-цинковых руд используют ту или иную модификацию ксантогената, которая не является селективной по отношению к пириту. В связи с вышесказанным возникает необходимость разработки комплекса технологических процессов, обеспечивающих повышение эффективности разделения цинковых минералов и пирита в цинковом цикле флотации.

В работе [3] показано, что эффективная подготовка поверхности сфалерита и пирита к селективной флотации может быть достигнута комплексом термомеханических воздействий, в том числе механической оттиркой. В условиях, аналогичных флотационным, влияние механической оттирки на состояние поверхности сфалерита и пирита исследовано методом ИК-спектроскопии, применяемого для изучения сложных многокомпонентных систем и позволяющего определить состав и характер связей поверхностного слоя и оценить степень упорядоченности структуры образцов после физико-механических воздействий. ИК-спектры диффузного отражения минеральных порошков сфалерита и пирита были сняты в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} с помощью ИК-спектрометра IRAffinity-1 фирмы Shimadzu в режиме диффузного рассеивания (приставка DRS-8000).

Ранее проведенными исследованиями методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) отмечено, что на поверхности исходных образцов сульфидов, в том числе сфалерита, атомы серы имеют, как минимум, два сигнала в исходном состоянии — сульфидный S^{2-} и сульфатный S_4^{2-} , что говорит о присутствии на поверхности сульфидов и сульфатов цинка [4–6].

Поэтому влияние способов модификации поверхности сфалерита на ее состояние оценивалось на основании расчета суммарной площади полос поглощения (ПП) с максимумом, лежащим в спектральном интервале (СП) $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и соответствующим валентным колебаниям сульфат-иона, и максимума около 1450 см^{-1} , отвечающего валентным колебаниям карбонат-иона (спектральный интервал $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$). Все сравнения конечного спектра производили относительно образца после перемешивания в водной среде в течение 60 мин — продолжитель-

© Зимин А. В., Немчинова Л. А., 2014

Исследования методом инфракрасной спектроскопии выполнены канд. техн. наук М. В. Рязанцевой (ИПКОН РАН).

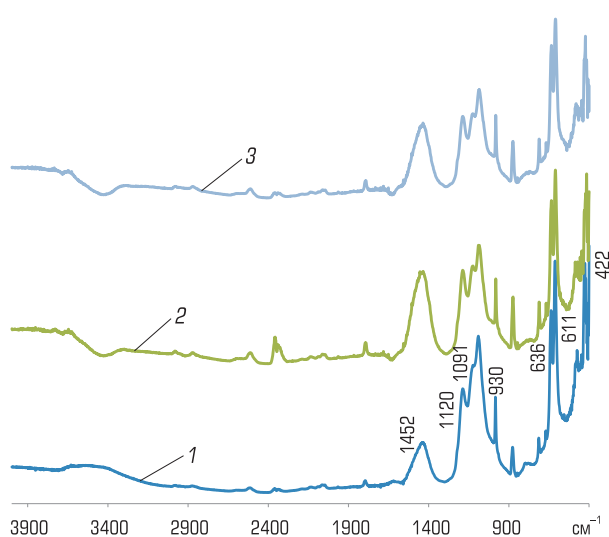


Рис. 1. ИК-спектры поверхности сфалерита:
1 — исходный образец; 2 — после перемешивания в водной среде; 3 — после пропарки

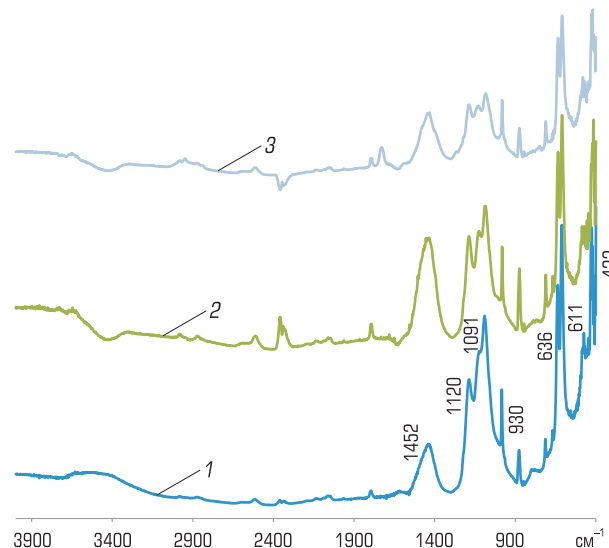


Рис. 2. ИК-спектры поверхности сфалерита:
1 — исходный образец; 2 — после перемешивания в водной среде; 3 — после механической оттирки

Таблица 1. Смещение частот поверхностных соединений

Способ модификации поверхности образца сфалерита	Смещение площади полос, отвечающих деформационным колебаниям	
	Сульфат-ионы (900–1300 см ⁻¹)	Карбонат-ионы (1442 см ⁻¹)
Исходный образец	42,26	9,85
Перемешивание в водной среде	38,19	25,63
Пропарка	32,37	18,97
Механическая оттирка	21,04	11,15
Доизмельчение	123,74	63,7
Доизмельчение + механическая оттирка	46,53	26,79
Доизмельчение + механическая оттирка + пропарка	46,87	29,19

ности прохождения флотационной пульпы от операции измельчения до начала цинкового цикла и после теплового кондиционирования (пропарки).

Применительно к сфалериту установлено, что перемешивание исходного образца сфалерита в водной среде в течение 60 мин увеличивает степень окисленности поверхности, что следует из роста в 2,6 раза площади СП с максимумом около 1400 см⁻¹ (накопление карбонатов) и увеличения площади ПП 900–1300 см⁻¹ в 1,4 раза (накопление сульфатов) (рис. 1 и табл. 1).

Применение пропарки способствует удалению с поверхности сфалерита нерастворимых карбонатов цинка и

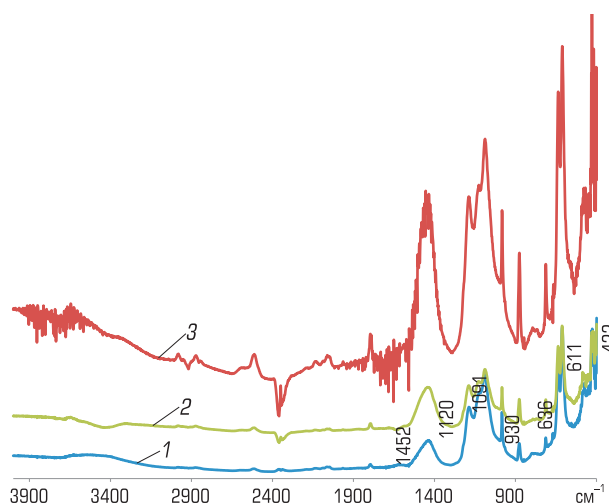


Рис. 3. ИК-спектры поверхности сфалерита:
1 — исходный образец; 2 — после перемешивания в водной среде; 3 — после доизмельчения

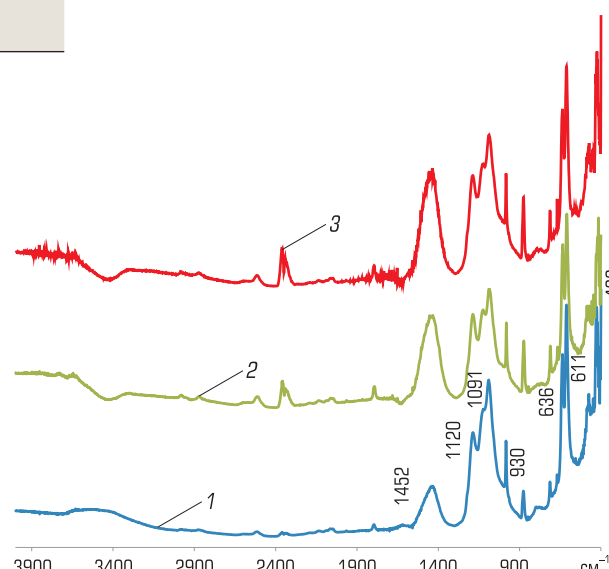


Рис. 4. ИК-спектры поверхности сфалерита:
1 — исходный образец; 2 — после перемешивания в водной среде; 3 — после комплекса термомеханических воздействий

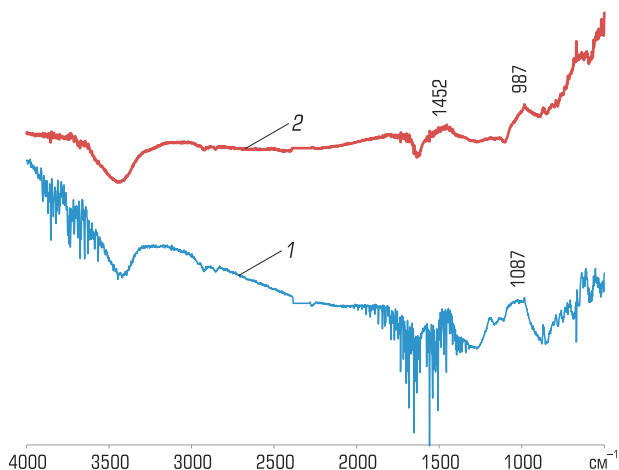


Рис. 5. ИК-спектры поверхности пирита:
1 — исходный образец; 2 — после механической оттирки

снижению доли сульфатов, что подтверждается снижением площади ПП характеристических частот сульфат- и карбонат-иона в 1,4 и 1,2 раза соответственно (см. рис. 1). Методом ИК-спектроскопии установлено изменение состава поверхностных соединений разделяемых минералов при применении механической

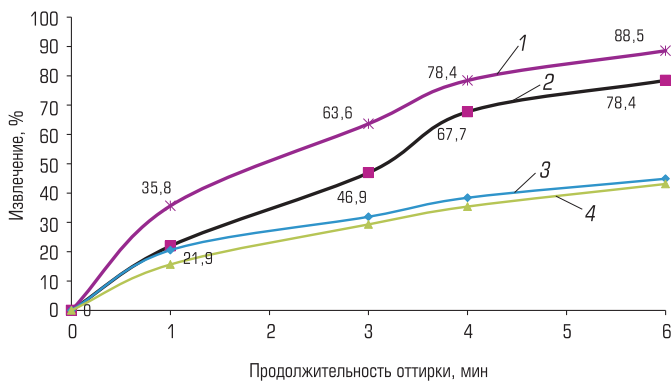


Рис. 6. Зависимость извлечения сфалерита (1, 2) и пирита (3, 4) от условий их подготовки к флотации:
2, 3 — без оттирки и 1, 4 — с оттиркой

оттирки, в том числе уменьшение доли сульфатов, карбонатов, гидроксидов, а следовательно, увеличение доли сульфидов, что следует из снижения площади характеристических ПП сульфат- и карбонат-иона в 2,4–2,7 раза (рис. 2).

Учитывая наличие мелкокристаллических структур медно-цинковых руд и тонкое взаимное прорастание медных и цинковых минералов, а также в пирите, для интенсификации селективной

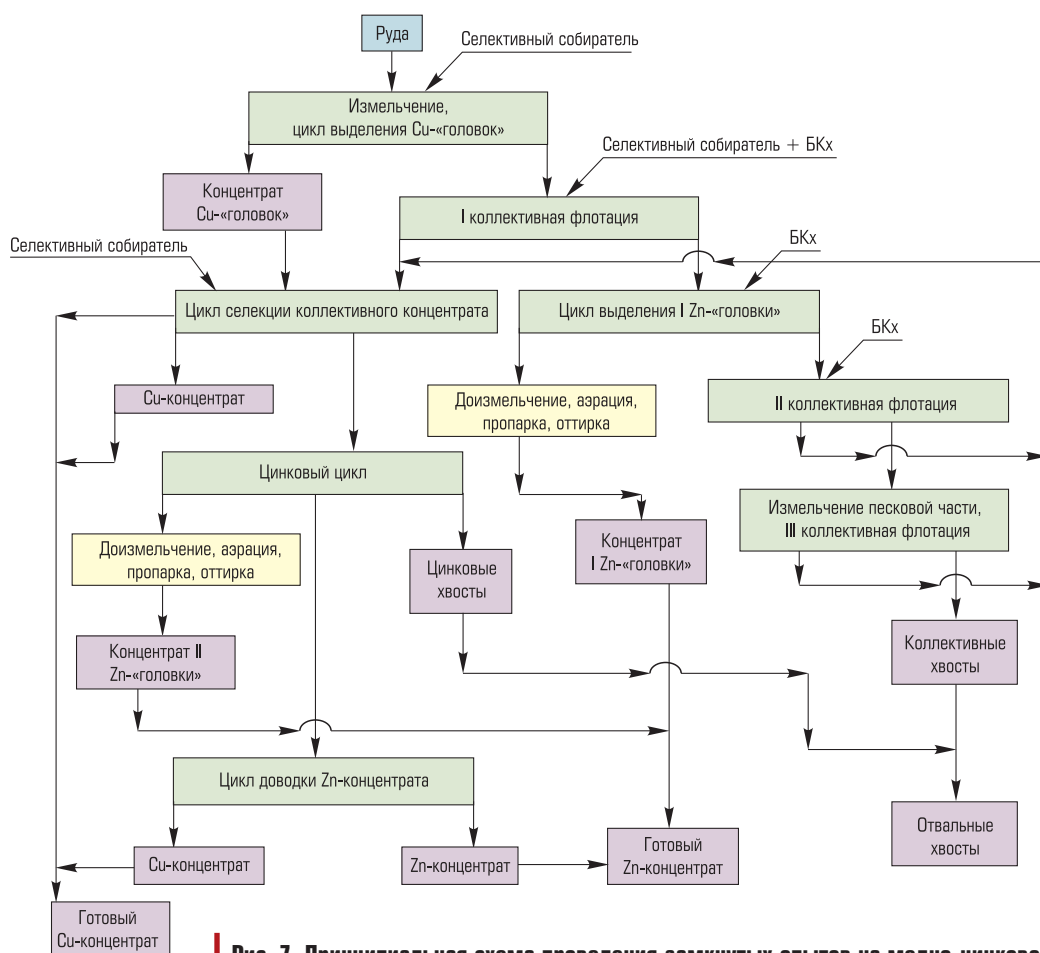


Рис. 7. Принципиальная схема проведения замкнутых опытов на медно-цинковой руде Узельгинского месторождения по разработанной схеме и режиму флотации (БКх — бутиловый ксантогенат)

Таблица 2. Результаты сравнительных замкнутых опытов на исследуемой медно-цинковой руде по стандартному и рекомендуемому режимам флотации

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
<i>Фабричный режим флотации</i>					
Cu-концентрат	6,42	16,34	4,48	86,01	10,16
I Zn-«головка»	1,43	0,48	51,4	0,56	25,99
II Zn-«головка»	0,86	1,1	49,32	0,78	15,05
Zn-концентрат цикла доводки	2,23	0,75	47,34	1,37	37,27
Суммарный Zn-концентрат	4,52	0,73	49,03	2,71	78,31
Отвальные хвосты	89,06	0,15	0,37	11,29	11,54
Руда	100	1,22	2,83	100	100
<i>Рекомендуемый режим флотации</i>					
Cu-концентрат	5,09	20,67	3,41	86,2	6,2
I Zn-«головка»	1,55	0,4	52,01	0,51	28,77
II Zn-«головка»	1,65	1,1	53,5	1,49	31,48
Zn-концентрат цикла доводки	1,26	0,8	48,5	0,82	21,72
Суммарный Zn-концентрат	4,46	0,77	51,57	2,82	81,97
Отвальные хвосты	90,46	0,15	0,37	10,99	11,82
Руда	100	1,22	2,8	100	100

флотации в технологические схемы, в том числе и цинкового цикла, включают операции доизмельчения. Для оценки влияния процесса доизмельчения на поверхность сфалерита были сняты ИК-спектры сфалерита в исходном состоянии, после перемешивания в течение 60 мин в водной среде и после доизмельчения (рис. 3). Доизмельчение оказывает существенное влияние на состояние соединений в поверхностном слое минерала: вновь образуются оксидные формы, что подтверждается ростом площади ПП, отвечающих колебаниям групп SO_4^{2-} и CO_3^{2-} .

Комбинирование операций доизмельчения и оттирки исследуемого образца приводит к снижению в ИК-спектрах ПП, отвечающей валентным колебаниям сульфат- и карбонат-иона, что говорит о меньшем их присутствии в составе поверхности образца в 2,7 и 2,4 раза соответственно.

Комбинирование всех трех операций (доизмельчение + пропарка + оттирка) также приводит к снижению доли сульфатов в составе поверхностного слоя минерала, при этом площадь ПП, отвечающих деформационным колебаниям сульфат- и карбонат-ионов, снижается более чем в 2 раза (рис. 4).

Установлено также, что механическая оттирка пирита способствует удалению сульфатов и формированию гидроксидов железа, на что указывает отсутствие в спектре минерала, подвергнутого оттирке, широкой ПП с максимумом около 1000 см^{-1} , относимой к валентным колебаниям сульфат-иона, и появление полосы при 987 см^{-1} и слабовыраженного максимума около 3600 см^{-1} , характеризующих колебания связей Fe — O и O — H соответственно (рис. 5).

На рис. 6 приведены результаты флотуемости изучаемых сульфидов после механической обработки в водных условиях и без нее.

После 3 мин механической оттирки извлечение сфалерита повышается на 17 %, а извлечение пирита снижается на 5 %.

Из анализа результатов воздействия термомеханических процессов на поверхность мономинералов следует:

- в течение прохождения сфалерита от измельчения до цинкового цикла флотации на его поверхности происходит накопление как карбонатов, так и сульфатов цинка;
- при применении механической оттирки на поверхности сфалерита уменьшается доля сульфатов, карбонатов, гидроксидов, а следовательно, увеличивается доля сульфидов, а на поверхности пирита значительно возрастает доля гидроксидов железа, способствующих гидрофилизации минерала, что приведет к контрастности флотационной активности данных минералов;
- при тепловой обработке доля карбонатов и сульфатов на поверхности сфалерита также снижается;
- измельчение оказывает существенное влияние на состав соединений в поверхностном слое минерала: вновь образуются оксидные формы составляющих их элементов;

комбинирование всех трех операций (доизмельчение + оттирка + пропарка) приводит к снижению доли сульфатов и карбонатов в составе поверхностного слоя сфалерита, чем достигается повышение флотуемости сфалерита и снижение — пирита.

Таким образом, механическая оттирка поверхности сульфидных минералов, обладающих близкими технологическими свойствами (сфалерит и пирит), вызывает изменение состава поверхностных соединений. Можно предположить, что уменьшение доли сульфатов и карбонатов на поверхности сфалерита способствует более прочному закреплению собирателя за счет образования малорастворимого сульфидоксантогената цинка, что обеспечивает гидрофобизацию и флотацию зерен сфалерита. При этом более интенсивное развитие гидроксидных соединений на поверхности пирита приводит к его гидрофилизации и снижению флотуемости [7].

На основе выявленных закономерностей были выполнены исследования, направленные на повышение качества цинкового концентрата, получаемого при переработке медно-цинковых руд в ОАО «Учалинский ГОК». Поскольку основной частью общего цинкового концентрата (до 60 %) являются концентраты цинковых «головок», то именно им было уделено основное внимание.

В ходе проведения исследований разработан комплекс следующих технологических операций: доизмельчение до 77 % класса -20 мкм — механическая оттирка в течение 3–5 мин — аэрационное (10 мин) и окислительно-тепловое кондиционирование ($35\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$).

В табл. 2 представлены результаты флотации пиритной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения по фа-

бричной схеме с использованием сочетания сильного и слабого собирателя в циклах выделения концентратов медных «головок» и в I коллективной флотации, с применением комплекса технологических операций — доизмельчения, механической оттирки, аэрации и пропарки в циклах выделения концентратов цинковых «головок». Схема проведения замкнутого опыта с полным моделированием циклов коллективной, медной, цинковой флотации и цикла доводки цинкового концентрата приведена на **рис. 7**.

Как видно, по рекомендуемому режиму флотации в цинковом цикле качество цинкового концентрата возрастает с 49,03 до 51,57 % без снижения извлечения.

Библиографический список

1. Зимин А. В., Арустамян М. А., Калинин Е. П., Соловьева Л. М., Немчинова Л. А. Разработка технологических схем флотационного обогащения колчеданных медных и медно-цинковых руд // Горный журнал. 2012. № 11. С. 28–33.
2. Зимин А. В., Немчинова Л. А., Юрлова Н. А., Ягудин Р. А., Ягудина Ю. Р. Повышение качества медного концентрата на обогатительной

фабрике ОАО «Учалинский ГОК» // Горный журнал. 2010. № 11. С. 52–57.

3. Зимин А. В., Калинин Е. П., Немчинова Л. А., Абдрахманов И. А., Ягудин Р. А. Повышение технологических показателей цинкового цикла на обогатительной фабрике ОАО «Учалинский ГОК» с применением физико-механических методов обработки пульпы // Горный журнал. 2010. № 11. С. 47–52.
4. Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М.: Руда и Металлы, 2008. — 270 с.
5. Balaz P. Mechanicka aktivacia v procesoch extrakcej metalurgie // VEDA, Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1997. P. 45–57.
6. Юсупов Т. И. Применение процессов механоактивации при обогащении минерального сырья. — Новосибирск: Изд-во ИГД СО РАН, 2009.
7. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых руд. — М.: МГГУ, 2004. — 311 с. **РЖ**

*Зимин Алексей Владимирович,
e-mail: rivs@rivs.ru*

*Немчинова Лариса Анатольевна,
e-mail: L.Nemchinova@mail.ru*

"GORNYI ZHURNAL"/"MINING JOURNAL", 2014, № 11, pp. 56–60

Title	Intensification of selective flotation of copper-zinc ores by thermomechanical modification of zinc minerals' surface
Author 1	Name & Surname: Zimin A. V.
	Company: RIVS Science and Production Association (Saint-Petersburg, Russia)
	Work Position: General Director
	Scientific Degree: Candidate of Engineering Sciences
Author 2	Contacts: e-mail: rivs@rivs.ru
	Name & Surname: Nemchinova L. A.
	Company: RIVS Science and Production Association (Saint-Petersburg, Russia)
	Work Position: Head of Research Laboratory
Abstract	Scientific Degree: Candidate of Engineering Sciences
	Contacts: e-mail: L.Nemchinova@mail.ru
	Based on the research background, the authors handle the problem on the enhancement of selective flotation of copper-zinc ore by thermomechanical modification of surface properties of sphalerite and pyrite, which will improve the zinc concentrate quality. Infrared spectrometry showed the change in the composition of surface compounds on sphalerite and pyrite after thermomechanical treatment by steaming, regrinding and mechanical attrition. Based on the research, it is supposed that reduction of sulfates and carbonates on sphalerite surface contributes to stronger attachment of a collector owing to formation of partially soluble zinc sulphide xanthate tightly bound with mineral lattice by its sulphide group (S ²⁻), which ensures hydrophobization and flotation of sphalerite grains. Intensive development of hydroxide compounds of iron on pyrite surface in the mean time results in hydrophilization and depression of floatability of pyrite. Using the revealed mechanisms, the higher quality zinc concentrate process has been developed and has increased zinc content of the zinc concentrate by 2.2 % (up to 51.6 %).
	The developed process conditions for higher quality zinc concentrates have been included in the production procedures for reconstruction of operating processing plants at the copper-zinc ore deposits of Gaisky, Yubileiny (Ural Mining-and-Metallurgical Company), Priorsky (RMK Ltd), and in the project of a processing plant at Novo-Shemur copper-zinc ore deposit (Ural Mining-and-Metallurgical Company).
Keywords	Copper-zinc ore, flotation, thermomechanical treatment, extraction, sphalerite, pyrite, steaming, mechanical attrition, regrinding, reconstruction.
References	<ol style="list-style-type: none"> 1. Zimin A. V., Arustamyan M. A., Kalinin E. P., Soloveva L. M., Nemchinova L. A. Razrabotka tekhnologicheskikh skhem flotatsionnogo obogashcheniya kolchedannykh mednykh i medno-tsinkovykh rud (Development of process flowsheets of flotation concentration of sulphide copper- and copper-zinc ores). Gornyi Zhurnal = Mining Journal. 2012. No. 11. pp. 28–33. 2. Zimin A. V., Nemchinova L. A., Yurlova N. A., Yagudin R. A., Yagudina Yu. R. Povyshenie kachestva mednogo kontsentrata na obogatitel'noy fabrike Otkrytogo Aktsionernogo Obshestva «Uchalinskiy GOK» (Increasing of copper concentrate quality at concentration plant of JSC "Uchaly MMC"). Gornyi Zhurnal = Mining Journal. 2010. No. 11. pp. 52–57. 3. Zimin A. V., Kalinin E. P., Nemchinova L. A., Abdrakhmanov I. A., Yagudin R. A. Povyshenie tekhnologicheskikh pokazateley tsinkovogo tsikla na obogatitel'noy fabrike Otkrytogo Aktsionernogo Obshestva «Uchalinskiy GOK» s primeneniem fiziko-mekhanicheskikh metodov obrabotki pulpy (Increasing of technological indices of zinc cycle at concentration plant of JSC "Uchaly MMC" with application of physical-mechanical methods of pulp processing). Gornyi Zhurnal = Mining Journal. 2010. No. 11. pp. 47–52. 4. Chanturiya V. A., Vigdegaуз V. E. Elektrokhimiya sulfidov. Teoriya i praktika flotatsii (Electrochemistry of sulfides. Theory and practice of flotation). Moscow: Ore and Metals, 2008. 270 p. 5. Balaz P. Mechanicka Aktivacia v procesoch extrakcej metalurgie. VEDA, Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1997. pp. 45–57. 6. Yusupov T. I. Primenenie protsessov mekhanoaktivatsii pri obogashchenii mineralnogo syrya (Application of processes of mechanical activation in the time of concentration of mineral raw materials). Publishing House of Institute of Mining of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2009. 7. Abramov A. A. Pererabotka, obogashchenie i kompleksnoe ispolzovanie tverdykh poleznykh iskopaemykh rud (Processing, concentration and complex use of solid minerals). Moscow: Moscow State Mining University, 2004. 311 p.