



УДК 622.7

К ОЦЕНКЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ КИТАЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ФЛОТАЦИИ СВИНЦОВОЙ РУДЫ



TO ASSESS THE FEASIBILITY OF USING CHINESE-MADE COLLECTORS FOR FLOTATION OF LEAD ORE

Кинякин Александр Ильич

ассистент, ведущий инженер,
кафедра обогащения полезных ископаемых,
Институт цветных металлов и материаловедения,
Сибирский федеральный университет
mrak81083@mail.ru

Климова Валерия Дмитриевна

студент,
кафедра обогащения полезных ископаемых,
Институт цветных металлов и материаловедения,
Сибирский федеральный университет
klimova_lera19@mail.ru

Алгебраистова Наталья Константиновна

профессор, кандидат технических наук, доцент,
институт цветных металлов и материаловедения,
кафедра обогащения полезных ископаемых,
Сибирский федеральный университет
algebraistova@mail.ru

Рулёва Дарья Викторовна

студент,
кафедра обогащения полезных ископаемых,
институт цветных металлов и материаловедения,
Сибирский федеральный университет
dasha-ewochka@mail.ru

Мусаев Омурбек Койчуманович

студент,
кафедра обогащения полезных ископаемых,
институт цветных металлов и материаловедения,
Сибирский федеральный университет
omurbek1015@gmail.com

Аннотация. Приведены результаты флотации сульфидной свинцовой руды одного из месторождений Восточной Сибири. Свинец в руде представлен, в основном, галенитом. В межцикловой и основной операциях технологической схемы испытаны пятнадцать реагентов-собирателей производства китайской компания Yantai Humon Chemical Auxiliary. По результатам опытов рассчитаны технологические показатели обогащения, дана оценка эффективности реагентов.

Ключевые слова: концентрат, реагенты, ксантогенат, дитиофосфат, тионокарбамат, флотация, галенит, эффективность обогащения, кинетика измельчения, собиратели, свинцовая руда.

Kinyakin Alexander Ilyich

Assistant, leading engineer,
Mining Enrichment Department,
Institute of Non-Ferrous Metals
and Materials Science,
Siberian Federal University
mrak81083@mail.ru

Klimova Valeria Dmitriyevna

Student,
Mining Enrichment Department,
Institute of Non-Ferrous Metals
and Materials Science,
Siberian Federal University
klimova_lera19@mail.ru

Algebraistova Natalya Konstantinovna

Professor, Candidate of technical sciences,
Associate Professor,
Institute of Non-Ferrous Metals
and Materials Science,
Mining Enrichment Department,
Siberian Federal University
algebraistova@mail.ru

Ruleva Daria Viktorovna

Student,
Mining Enrichment Department,
Institute of Non-Ferrous Metals
and Materials Science,
Siberian Federal University
dasha-ewochka@mail.ru

Musaev Omurbek Koichumanovich

Student,
Mining Enrichment Department,
Institute of Non-Ferrous Metals
and Materials Science,
Siberian Federal University
omurbek1015@gmail.com

Annotation. Flotation results of lead sulfide ore flotation at one of the East Siberian deposits are presented. Lead in ore is represented mainly by galena. In the intercycle and basic operations of the technological scheme tested fifteen reagents-collectors produced by Chinese company Yantai Humon Chemical Auxiliary. Based on the results of the experiments, the technological indicators of enrichment were calculated, and the efficiency of reagents was evaluated

Keywords: concentrate, reagents, xanthogenate, dithiophosphate, thionocarbamate, flotation, galena, enrichment efficiency, grinding kinetics, collectors, lead ore.

Введение

Флотация в настоящее время и в перспективе остается наиболее широко распространенным процессом обогащения подавляющего большинства руд. Мировой объем руд, подвергаемых обогащению методом флотации, оценивается в один миллиард тонн в год [1].



Основную роль в процессе флотации играют флотореагенты. От их грамотного и экономически целесообразного применения зависят успех флотации и прогресс в её развитии.

Китайская компания Yantai Humon Chemical Auxiliary специализируется на производстве химических реагентов для горнодобывающей промышленности. Компания была основана в 2001 году, создана как частное акционерное общество, генерирующее около 2 миллионов долларов США. Имея капитал в размере 5 миллионов долларов США в резервах, является ведущим производителем флотационных реагентов. Более 60 % своей продукции поставляет практически по всему земному шару.

Цель исследований – оценка эффективности реагентов гидрофобизаторов компании в процессе флотации сульфидной свинцовой руды.

Исследования выполнялись на свинцовой руде одного из месторождений Восточной Сибири. Основными рудными минералами месторождения являются: свинцовые, большей частью в форме галенита и незначительно в форме церуссита, англезита и плюмбоярозита. Из нерудных минералов преобладают кварц, сидерит, анкерит, доломит, кальцит, биотит, мусковит, хлорит, гранат. Руда, поступившая на исследование, характеризуется высоким содержанием в ней свинца ~11,79 %.

Технологическая схема обогащения действующего предприятия предусматривает межцикловую и основную флотацию (тонина помола 60 % и 80 % класса – 0,074 мм соответственно) с получением концентрата, направляемого на три операции перемешивания флотации и хвостов, которые являются питанием контрольной флотации. Промпродукты (пенный контрольной и камерный продукт первой перемешивания), подвергаются доизмельчению и возвращаются в виде циркуляционного потока в основную операцию флотации. Камерный продукт контрольной операции является отвальными хвостами. Полученный в третьей перемешивания свинцовый концентрат подвергается сгущению и фильтрованию (рис. 1).

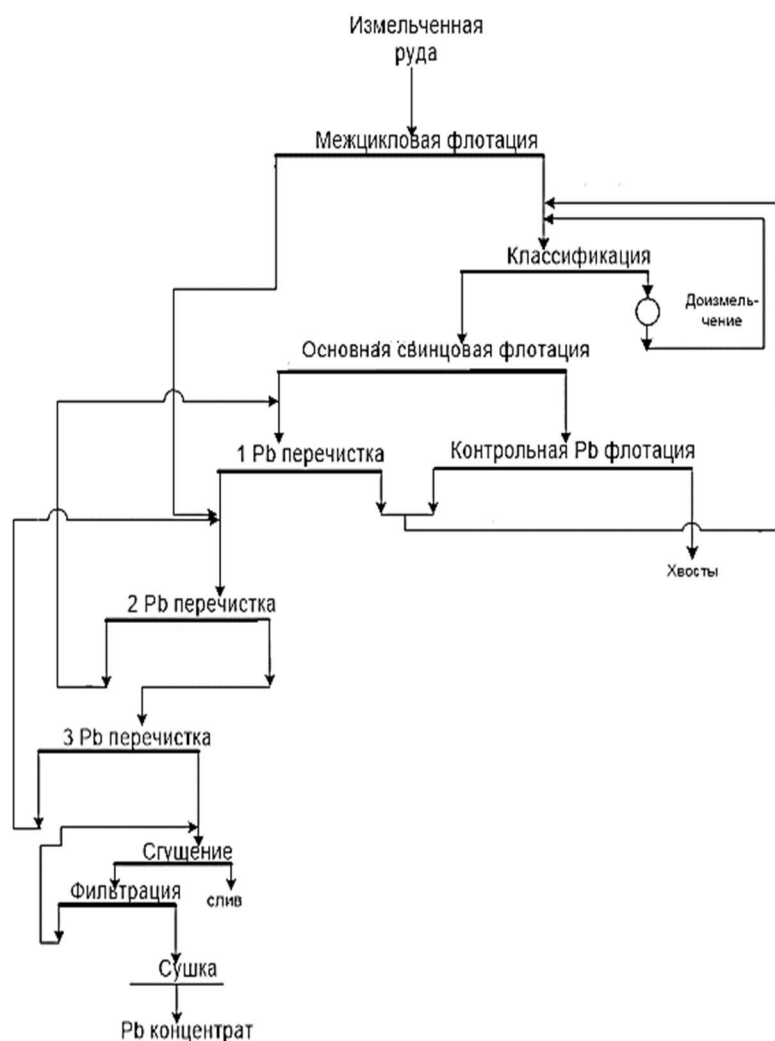


Рисунок 1 – Действующая схема получения свинцового концентрата

При исследовании номенклатура и расход реагентов приняты согласно режимной карте действующего предприятия.



Собиратель, применяемый на действующем предприятии – бутиловый ксантогенат калия производства АО «Волжский Оргсинтез», заменили в ходе исследования на собирателях производства фирмы «Humon».

Исследуемые реагенты-собиратели ксантогенаты, дитиофосфаты и тионокрбаматы. Согласно классической теории флотации, прочность закрепления гетерополярного собирателя на поверхности, определяется энергией связи функциональной группы с минералом, зависящей от её характера и природы минерала, а также энергией дисперсионного взаимодействия углеводородных радикалов в адсорбционном слое, возрастающей с увеличением длины углеводородного радикала [2]. Вследствие чего эффективность действия собирателя, может быть изменена с помощью изменения характера функциональной группы или изменения углеводородного радикала. Как известно, увеличивая длину углеводородного радикала, можно усилить гидрофобные свойства реагента. Однако избыточное увеличение прочности закрепления собирателя обычно приводит к ухудшению селективности его действий при флотации [3].

Если говорить о сравниваемых в работе ксантогенатах и дитиофосфатах, то стоит отметить, что в дитиофосфатах центральный атом фосфора сильнее смещает электронное облако серы по направлению к центру, чем углерод в молекуле ксантогената. Связь фосфора с серой прочнее, а связь серы с металлом слабее, что является причиной повышения растворимости дитиофосфорных солей по сравнению с ксантогенатовыми. Поэтому как собиратели дитиофосфаты слабее ксантогенатов, но тем не менее они более устойчивы в кислых средах и не окисляются кислородом воздуха, содержащимся в пульпе [4].

Китайская компания предлагает ксантогенаты как натриевые, так и калиевые. Из практики флотации, предпочтение отдают калиевым, в связи с большей устойчивостью при хранении. В отличие от производного натрия, ксантогенат калия кристаллизуется в виде безводной соли и является негигроскопичным [5].

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной базе кафедры «Обогащения полезных ископаемых» ФГАОУ ВО Сибирского федерального университета. При выполнении исследований применялись технологические, математические, флотационные и специальные методы исследований.

Исследование кинетики измельчения проводилось в шаровых мельницах с поворотной осью при соотношении Т : Ж : Ш = 1 : 0,5 : 10. Расчётный класс крупности принят – 0,074 мм.

Технологическая схема обогащения действующего предприятия предусматривает тонину помола 60 % и 80 % класса – 0,074 мм (рис. 2).

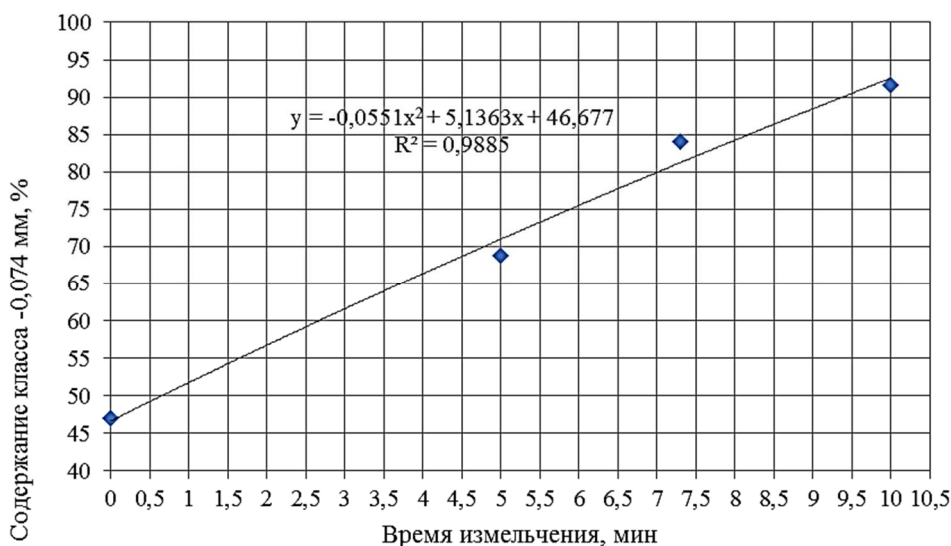


Рисунок 2 – Зависимость содержания класса – 0,074 мм от времени измельчения

На основании кинетики измельчений (рис. 2) были найдены уравнения регрессионной модели, соответствующие полиномам 2 и 3 степени. За $y(x)$ в уравнениях обозначено значение выходов класса – 0,074 мм, а за независимую переменную x – время измельчения в минутах. По данным регрессионного анализа, для описания влияния времени измельчения на тонину помола, был выбран полином 2 степени:

$$y(x) = -0,0551x^2 + 5,1363x + 46,677 . \tag{1}$$



На основании уравнения были рассчитано необходимое время измельчения для получения соответствующей тонины помола.

Технологические исследования выполняли по схеме, представленной на рисунке 3.

Для корректной оценки эффективности собирателей и исключения влияния времени флотации на технологические показатели обогащения, был выполнен базовый опыт с реагентами фабрики, включая собиратель – бутиловый ксантогенат калия. Все остальные реагенты-собиратели (ксантогенаты, аэрофлоты и тионокрбаматы) китайского производства подавались в процесс в те же точки технологической схемы и с такими же расходами, как и в базовом опыте.

Время флотации по операциям было постоянным, во всех опытах и соответствовало времени, указанному на рисунке 3. Данное значение времени флотации принято при реализации опыта с реагентным режимом действующего предприятия. Съём пенного продукта осуществлялся до получения деминерализованной пены: этот момент был зафиксирован и был принят для всех исследуемых образцов.

Анализ на определение массовой доли металлов в продуктах обогащения проводился в химической лаборатории обогатительной фабрики титриметрическим методом.

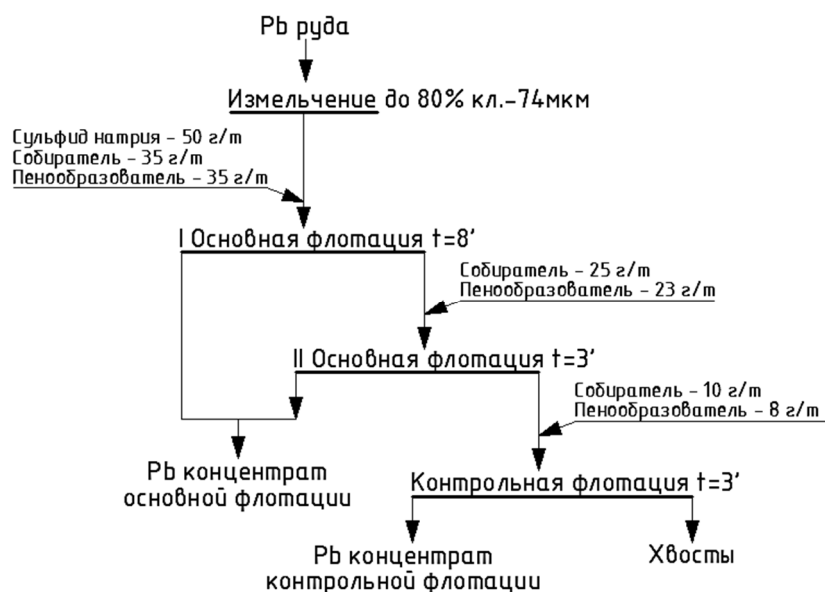


Рисунок 3 – Схема исследования монометаллической руды

Учитывая, что часть исследуемых реагентов кроме гидрофобизирующих обладают и пенообразующими свойствами, помимо извлечения свинца в пенный продукт, для оценки эффективности процесса флотации, принят критерий Ханкока-Луйкена:

$$E = \frac{\varepsilon - \gamma}{100 - \alpha} \cdot 100, \% \tag{2}$$

где γ – выход концентрата; α – содержание ценного компонента в исходном; ε – извлечение ценного компонента в концентрат.

Обсуждение результатов

Бутиловый ксантогенат калия китайского производителя не показал преимуществ в сравнении с тем, что был предоставлен предприятием: критерий Ханкока-Луйкена при флотации с китайским реагентом составил 66,6 %, с фабричным – 67,8 %. Если оценивать эффективность реагентов по суммарным потерям металлов с хвостами (сумма извлечений свинца, цинка, серебра), то потери при использовании китайского собирателя составили 51,24 %, а с реагентом фабричным – 51,96 %, т.е. реагенты работают одинаково. На рисунке 4 представлена гистограмма зависимости извлечения свинца в пенный продукт основной операции от длины углеводородного радикала и катиона ксантогената.

Как видно из представленных выше данных, с увеличением длины углеводородного радикала у натриевых и у калиевых ксантогенатов наблюдается незначительный рост извлечения свинца в пенный продукт основной операции ~1,5 %. При использовании изопропилового ксантогената извлечение свинца в эту операцию несколько ниже ~92,82 %. Все натриевые ксантогенаты обеспечивают незначительное преимущество в сравнении с калиевыми, но это преимущество соответствует ~1 %.

Гистограмма эффективности использования дитиофосфатов показана на рисунке 5.

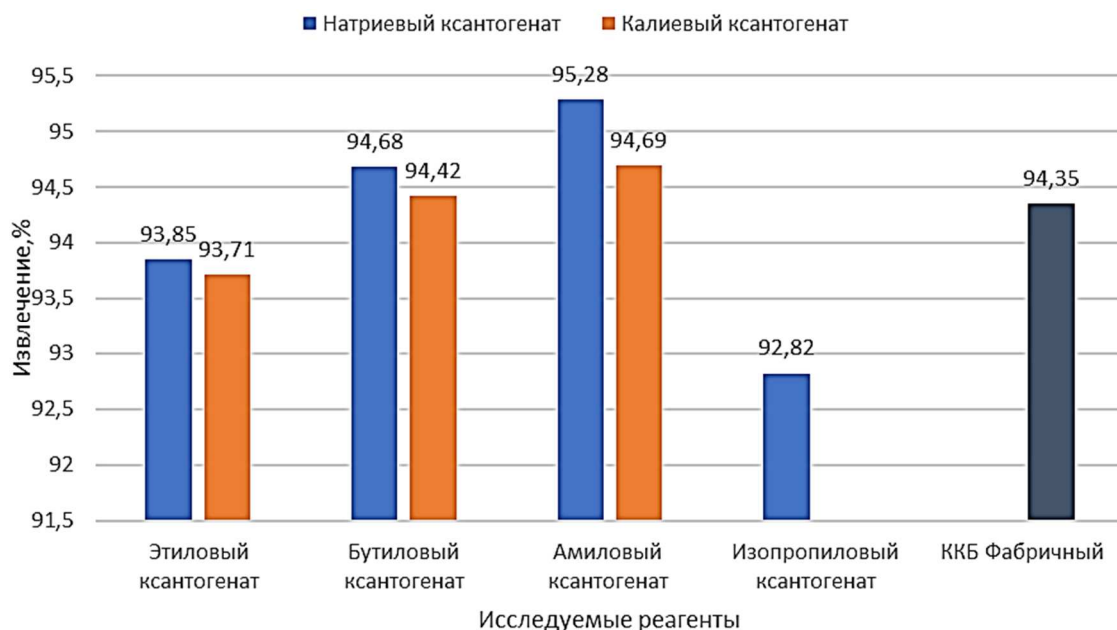


Рисунок 4 – Технологические показатели обогащения Рв-ой руды с различными ксантогенатами

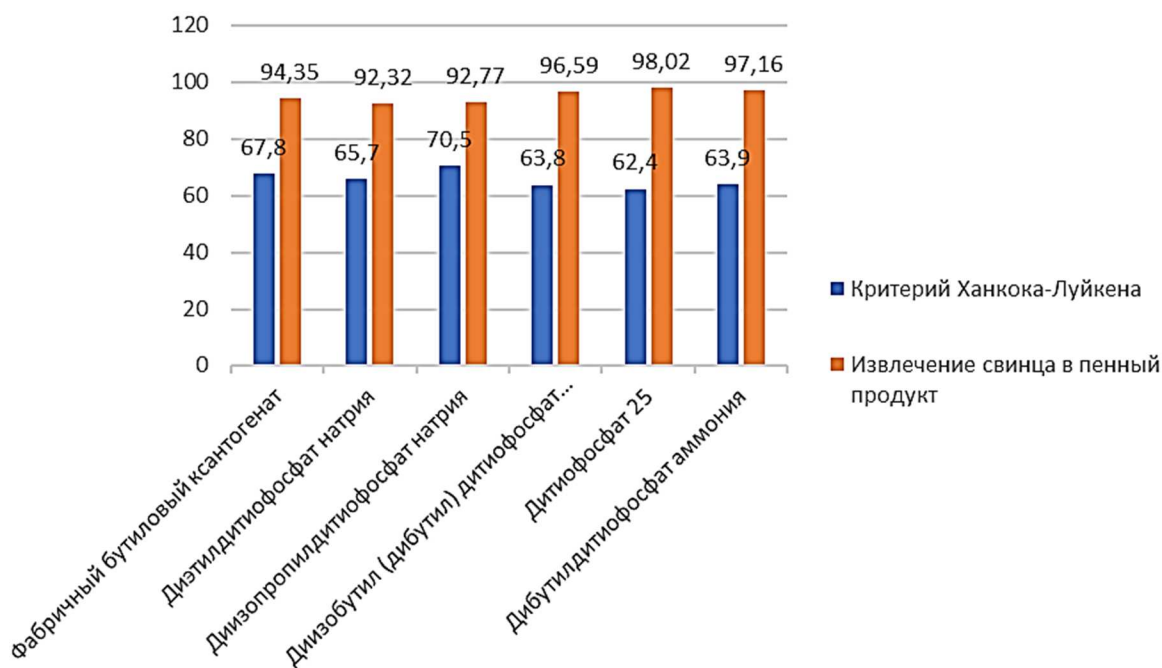


Рисунок 5 – Технологические показатели обогащения при использовании дитиофосфатов

Из полученных результатов можно сделать вывод, что лучшие результаты обеспечивает диизопропилдитиофосфат натрия, если оценивать процесс по критерию Ханкока-Луйкена – 70,5 %, но если оценивать по извлечению свинца в пенный продукт основной операции-то это три реагента: диизобутил(дибутил)дитиофосфат натрия, дитиофосфат 25 и дибутилдитиофосфат аммония со значениями извлечения 96,59 %, 98,02 % и 97,16 % соответственно. Эти реагенты обладают пенообразующими свойствами и за счёт большого выхода продукта достигается высокое значение извлечения свинца.

В (табл. 1) показаны полученные показатели обогащения при использовании тиокарбаматов вместо бутилового ксантогената калия, используемого на фабрике.

При использовании дитиокарбамата Es (Sn-9) получен наиболее высокий критерий оптимизации-71,9 %, хотя извлечение свинца в сравнении с базовым реагентным режимом ниже на 1 %. Следует обратить внимание на запах этого реагента. С этим веществом не рекомендуется работать без анализа органолептических свойств и специальных средств защиты.

Таким образом, наиболее высокий показатель эффективности обогащения достигается при использовании дитиокарбамата Es (Sn-9).



Таблица 1 – Технологические показатели обогащения при использовании тионокарбаматов и бутилового ксантогената калия

Продукты	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			Критерий E, %
		Pb	Zn	Ag, г/т	Pb	Zn	Ag, г/т	
Бутиловый ксантогенат калия								
Рв к-т основ. флотации	34,43	32,00	1,32	232,00	94,35	53,26	90,07	67,8
Рв к-т контрольной флотации	4,10	3,18	1,48	46,02	1,12	7,11	2,13	
Хвосты	61,47	0,86	0,55	11,25	4,53	39,63	7,80	
Исходное питание	100,00	11,68	0,85	88,67	100,00	100,00	100,00	
Дитиокарбамат Es (Sn-9)								
Рв к-т основной флотации	29,76	36,17	1,67	271,00	93,35	58,04	89,81	71,9
Рв к-т контрольной флотации	2,38	5,69	2,55	59,39	1,17	7,09	1,57	
Хвосты	67,86	0,93	0,44	11,40	5,47	34,87	8,61	
Исходное питание	100,00	11,53	0,86	89,80	100,00	100,00	100,00	
О-Изопропил-N-этилтионокарбамат (Z-200)								
Рв к-т основной флотации	28,69	33,72	1,39	249,00	83,99	46,31	81,29	62,5
Рв к-т контрольной флотации	1,59	6,73	1,01	52,22	0,93	1,87	0,95	
Хвосты	69,72	2,49	0,64	22,38	15,08	51,82	17,76	
Исходное питание	100,00	11,52	0,86	87,86	100,00	100,00	100,00	

Критерий оптимизации на 4,1 % выше по сравнению с фабричным реагентным режимом. С этим веществом так же не рекомендуется работать без анализа органолептических свойств и специальных средств защиты.

Заключение

Из полученных данных можно заключить, что бутиловый ксантогенат калия, отечественного производства и бутиловый ксантогенат калия китайского производства не сильно отличаются по своим собирательным свойствам, а все натриевые ксантогенаты обеспечивают незначительное преимущество в сравнении с калиевыми.

Диизобутил(дибутил)дитиофосфат натрия, дитиофосфат 25 и дибутилдитиофосфат аммония обладают пенообразующими свойствами в отличие от фабричного ксантогената калия бутилового, с помощью чего за счёт большого выхода продукта достигается высокое извлечение свинца.

Вместе с этим стоит учитывать, что при использовании данного реагента для извлечения свинца, в сравнении с флотационным реагентным режимом предприятия ниже на 1 %, а также присутствует весьма едкий запах данного реагента, целесообразность изменения фабричного реагентного режима весьма сомнительна, учитывая расходы на транспортировку данного реагента.

Сравнивая тионокарбаматы и фабричный ксантогенат, стоит сказать, что выход и извлечение свинца выше у ксантогената, что говорит о высоких собирательных свойствах данного реагента и внедрять в технологическую схему тионокарбаматы нецелесообразно.

Общее заключение таково- бутиловый ксантогенат калия российского производства не уступает своими собирательными свойствами реагентам-собирателям китайского производства.

Литература

1. Современное состояние и место флотации в обогащении полезных ископаемых и перспективы ее развития. – URL : <http://fccland.ru/flotaciya/4600-sovremennoe-sostoyanie-i-mesto-flotacii-v-obogaschenii-poleznyh-iskopaemyh-i-perspektivy-ee-razvitiya.html> (дата обращения 16.02.2020)
2. Богданов О.С., Максимов И.С., Поднек А.К. [и др.]. Теория и технология флотации руд. – М. : Недра, 1980. – 243 с.
3. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. – М. : Недра, 1978. – 280 с.
4. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. – М. : Недра, 1981. – 304 с.



5. Ксантогенаты. – URL : <http://hisupplier.cc/product/1643348-potassium-ethyl-xanthate-cas140-89-6-o-ethyl-dithiocarbonato-potassium.html> (дата обращения 16.02.2020).

References

1. Current state and place of flotation in mineral processing and prospects for its development. – URL : <http://fccland.ru/flotaciya/4600-sovremennoe-sostoyanie-i-mesto-flotacii-v-obogaschenii-poleznyh-iskopaemyh-i-perspektivy-ee-razvitiya.html> (circulation date 16.02.2020).
2. Bogdanov O.S., Maximov I.S., Podnek A.K. [et al.]. Ore Flotation Theory and Technology. – М. : Nedra, 1980. – 243 p.
3. Abramov A.A. Theoretical bases for optimization of selective flotation of sulphide ores. – М. : Nedra, 1978. – 280 p.
4. Glembotsky V.A., Klassen V.I. Flotation methods of enrichment. – М. : Nedra, 1981. – 304 p.
5. Xantogenates. – URL : <http://hisupplier.cc/product/1643348-potassium-ethyl-xanthate-cas140-89-6-o-ethyl-dithiocarbonato-potassium.html> (circulation date 16.02.2020).