

УДК 622.7

**И.Г. Зимбовский**

## **СОВРЕМЕННЫЕ РЕАГЕНТЫ-СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД**

*Рассмотрены основные технологические схемы флотационного обогащения медно-цинковых сульфидных руд. А так же самые значимые отечественные работы последних лет, посвященные повышению эффективности флотационного обогащения медно-цинковых сульфидных руд с применением новых реагентов собирателей.*

*Ключевые слова:* флотация, сульфиды, сфалерит, пирит, комплексные соединения.

---

**М**едно-цинковые месторождения наряду с другими сульфидными месторождениями являются основным источником производства тяжелых цветных металлов. Как правило, такие руды являются комплексным сырьем, в котором содержатся такие редкие и драгоценные металлы как золото, серебро, кадмий, индий, теллур и др. В зависимости от содержания сульфидов руды подразделяют на сплошные массивные или колчеданные (более 50 %) и вкрапленные (менее 25 %). По размерам зерен сульфидов руды относят к крупновкрапленным (0,4 мм и более), средневкрапленным (0,2 — 0,4 мм), и тонковкрапленным (менее 0,1 мм).

Медно-цинковые руды относятся к труднообогатимым поскольку представляют собой сложный структурный комплекс сульфидов меди, цинка, железа и минералов вмещающих пород. Основные трудности обогащения медно-цинковых сульфидных руд определяются близостью флотационных свойств сульфидов меди и активированных ионами меди сульфидов цинка. В обоих случаях на поверхности минералов образуются медьсодержа-

щие соединения собирателя. Избирательное разрушение и предотвращение образования таких соединений на сульфидах цинка в условиях селективной флотации требует тщательной регулировки соотношения концентраций реагентов в пульпе.

Также на селективность обогащения влияет неодинаковая флотируемость различных сульфидов меди и цинка. Вторичные сульфиды меди (ковеллин, борнит, халькозин), не затронутые процессами окисления, обладают обычно более высокой флотационной способностью, чем халькопирит, который, в свою очередь, флотируется лучше, чем теннантит или тетраэдрит. Одной из причин неодинаковой флотируемости разновидностей сфалерита является различное содержание в них изоморфной примеси железа (от 0 до 20 %), кадмия (до 2,5 %), индия, галлия. Сфалерит активируется не только при добавлении медного купороса, но и под действием катионов тяжелых металлов, образующихся при окислении или растворении других сульфидов. «Природная» активация сульфидов цинка в различных участ-

ках одного и того же месторождения также может послужить причиной неодинаковой флотуемости сфалерита. Сильная его активация наблюдается в присутствии вторичных сульфидов и окисленных минералов меди, что является основной причиной особых трудностей флотационного разделения сульфидов меди и цинка. Легкая окисляемость вторичных сульфидов меди и наличие растворимых минералов меди в некоторых типах руд приводит к активации не только сульфидов цинка, но и сульфидов железа, что еще более осложняет селективную флотацию сульфидных минералов [1].

Медно-цинковые руды обогащаются по схеме прямой селективной или коллективно-селективной флотации. При обогащении первичных вкрапленных и сплошных колчеданных руд с невысоким содержанием вторичных сульфидов меди, незначительной активацией сульфидов цинка, возможностью раскрытия минералов без чрезмерно тонкого измельчения используют схему прямой селективной флотации с последовательным выделением медного, цинкового и пиритного концентратов. В случае наличия в рудах вторичных и легкоокисляемых минералов меди и природно-активированной цинковой обманки применяют коллективную схему флотационного обогащения.

На отечественных обогатительных фабриках основным собирателем при флотации медно-цинково-пиритных руд вот уже многие десятилетия является бутиловый ксантогенат. Он относится к сильным собирателям, обладает высокой собирательной способностью по отношению ко всем сульфидным минералам руд цветных металлов, в том числе и к сульфидам железа, что делает его малоселективным.

За рубежом наравне с бутиловым ксантогенатом применяют этиловый, который на отечественных фабриках широкого применения не нашел.

Более селективными, но при этом менее сильными собирателями являются соединения солей дитиофосфорной кислоты (аэрофлоты). По зарубежным данным доля потребления аэрофлотов в общем объеме потребления сульфидрильных собирателей составляет 25 %. На российских предприятиях аэрофлоты находят весьма ограниченное применение. Основным их потребителем являются предприятия, перерабатывающие медно-никелевые руды. Однако имеющийся отечественный опыт показывает, что аэрофлоты на российских предприятиях могут найти применение при совершенствовании технологических режимов в значительно большем объеме, чем в настоящее время. Несколько усовершенствованных модификаций аэрофлотов, разработанных в институтах «Механобр» и ЗАО «Механобр-Оргсинтез-реагент», уже успешно применяются в промышленности [2].

Авторами работ [2,3] для повышения качества медного концентрата при флотации медно-цинковых руд использованы собиратели из класса аэрофлотов (диалкилдитиофосфатов) в дополнение к бутиловому ксантогенату, что позволило получить более высокое извлечение меди и благородных металлов при более высоком качестве медного концентрата по сравнению с применением одного ксантогената.

Аэрофлоты как дополнительный собиратель к ксантогенату позволяют поднять извлечение тонких классов сульфидов и минералов, содержащих драгоценные металлы (золото, серебро), а также повысить селективность

отделения халькопирита и сфалерита от пирита [2, 3]. Эффективность флотации тонких частиц сульфидов аэрофлотами обусловлена более высокой их активностью на границе раздела газ-жидкость в сравнении с ксантогенатом.

Применение аэрофлотов в селективных схемах как самостоятельного реагента-собиравателя и в коллективных схемах в сочетании с ксантогенатами и другими собирателями, является в настоящее время доступным и эффективным способом повышения технико-экономических показателей флотации руд, содержащих цветные, редкие и драгоценные металлы.

Повышение селективности флотации возможно при использовании некоторых новых, синтезированных собирателей. В работах проведенных Гинцветметом, показано, что применение гидролизированных аэрофлотов повышает селективность отделения цинка от пирита. Гидролизированные аэрофлоты более слабые, но и более селективные собиратели, чем ксантогенаты. Они не вступают в реакции с тяжелыми металлами с образованием осадков. Эффективность их резко понижается с повышением pH.

В России при участии ЗАО «Механобр-Оргсинтез-Реагент» было организовано производство бутилового аэрофлота в 2002 г. На площадке ОАО «Фосфор» частной структурой ЗАО «Красный квадрат». С этого времени также проводится научно-исследовательская работа по созданию более эффективных реагентов на основе диалкилдитиофосфатов (ДАДФ) и некоторых других типов реагентов. Выпускаемый в настоящее время ассортимент ДАДФ включает: БТФ-161, БТФ-

1521, БТФ-152, БТФ-1541, БТФ-1761, БТФ-1711, ФРИМ-5, ФРИМ-9. Данный ассортимент ДАДФ разработан с целью получения реагентов, обладающих как наибольшей собирательной силой (БТФ-161), так и наибольшей селективностью действия (ФРИМ-9, БТФ-1541), что существенно расширяет технологические возможности применения разработанных модификаций [4].

Институтами Гинцветмет, МИСиС и исследовательской лабораторией Гайского ГОКа в середине 90-х годов были испытаны собиратели [5, 6]:

— меркаптобензотиазол (МКБТ) в сочетании с раствором маточника бутилового ксантогената в соотношении 1:1 при общем расходе 60 г/т; разработанный технологический режим позволил получить равнозначные с ксантогенатом показатели при снижении общего расхода собирателя на 30—40 %.

— реагент S-703 (смесь алкилдитиофосфата; диалкилсульфида; алкилового эфира полипропиленгликоля) оказался эффективен при расходе 50 г/т и 40 % — ой замене им ксантогената. Исследованное сочетание с бутиловым ксантогенатом позволяет увеличить извлечение меди на 1-1,5 %. Реагент S-703 рекомендован также как собиратель благородных минералов.

— реагент F-100 эффективен в сочетании с бутиловым ксантогенатом при расходе 100 г/т. Полученные показатели идентичны фабричным при использовании бутилового ксантогената;

— реагент S-701 является высоко-селективным собирателем при извлечении халькопирита и подавлении пирита и других сульфидных минералов. Собиратель работает при малых

расходах ~30-50 г/т руды и при этом качественные показатели флотации по меди и цинку получены на уровне стандартного режима.

За рубежом широкое применение получили неионогенные собиратели класса тионокарбаматов [7 — 12], как селективные собиратели сульфидов меди и активированного сфалерита в присутствии пирита.

По силе собирательного действия на халькопирит и молибденит тионокарбаматы не уступают соответствующим им ксантогенатам и вместе с тем являются более слабыми собирателями пирита, чем дитиофосфаты [10]. В то же время полная замена ксантогената тионокарбаматом не эффективна из-за повышения потерь в сростках с пиритом и относительно высокой стоимости этих реагентов [8].

Тионокарбаматы нашли широкое применение на ряде зарубежных фабрик, перерабатывающих медные, медно-молибденовые и полиметаллические руды [10, 12].

Наиболее известным реагентом этого класса является американский реагент Z-200 (изопропилэтилтионокарбамат), производимый Dow Chemical Company. Сочетание Z-200 с различными ксантогенатами (амиловым, изопропиловым) широко использовалось за рубежом (США, Чили, Канада) при флотации сульфидных медно-цинковых руд в качестве собирателя минералов меди и активированной цинковой обманки [12, 13]. В настоящее время изопропилэтилтионокарбамат (ИПЭТК) производится под различными торговыми марками в Канаде, Китае и др. В промышленной практике находят применение и другие тионокарбаматы: бутилметилтионокарба-

мат, изобутилэтилтионокарбамат, бутилфенилтионокарбамат и др. Тионокарбаматы входят в состав различных собирательных смесей производителей в сочетании с дитиофосфатами, меркаптобензотиазолом.

В Японии используют широкий ассортимент реагентов (чаще всего сочетаний): этиловый, вторичный бутиловый, амиловый, гексиловый ксантогенаты, бутиловый натриевый аэрофлот R 3501, изобутиловый натриевый аэрофлот R 3477, аэрофлоты 208 и 211. Средний удельный расход собирателей на 1 т руды на фабриках Канады составляет 45,3 г, а на фабриках Японии и Финляндии 124 и 265 г/т [12].

Зарубежная практика флотации медьсодержащих руд основана на применении в качестве реагентов-собирателей различных ксантогенатов, аэрофлотов, ксантогенформиагов (минерексов), тионокарбаматов. Около 60 % общего потребления собирателей приходится на долю ксантогенатов, в основном изопропилового и амилового [11].

В СССР была разработана технология промышленного производства 0-изопропил-N-метилтионокарбамата (ИТК), а прием комбинирования его с ксантогенатом был испытан при флотации медно-молибденовых руд [8]. Исследованиями Гинцветмета по сорбции ИТК установлено, что поверхностью халькопирита и молибденита ИТК сорбируется так же, как и ксантогенат; пиритом – весьма незначительно [13].

ИТК более эффективен по сравнению с изобутиловым ксантогенатом при флотационном разделении халькопирита и пирита в широком диапазоне рН, однако, при больших расхо-

дах (более 20 мг/л) селективность его действия снижается [10].

Совместное действие ИТК и ксантогенатов при флотации было изучено применительно к минералам меди, молибдениту и пириту [7—12]. Отмечается, что совместное использование бутилового ксантогената и ИТК при разделении халькопирита и пирита приводит к повышению полноты извлечения металлов, но при этом снижается селективность флотации [10].

Исследованиями Бочарова В.А. и Игнаткиной В.А. показано, что подбор оптимальных сочетаний и соотношений собирателей разных классов – перспективное, эффективное и доступное направление повышения селективности при извлечении сульфидных минералов с близкими флотационными свойствами. На основании результатов проведенных ими экспериментов определены собиратели наиболее слабофлотирующие пирит – ДМДК, изобутиловый дитиофосфат, Берафлот 3035. Особенность действия Берафлота 3035 определяется образованием различных поверхностных соединений реагента на пирите, халькопирите, сфалерите, галените. Для продолжения исследований и практического использования на полиметаллической руде ими рекомендован собиратель Берафлот 3035 [14,15].

Таким образом, из-за сложной структуры труднообогатимых медно-цинковых сульфидных руд, близких физико-химических, и, в частности, сорбционных свойств сульфидных минералов, технология их селективного разделения до сих пор остается далеко несовершенной. Основная проблема состоит в отделении медных и цинковых минералов от сульфидов железа.

Как следует из анализа литературных источников, в последнее годы поиск, исследование и синтез новых реагентов направлен, в большей степени, на те химические соединения, которые в меньшей степени флотируют пирит и пирротин в сравнении с медными и цинковыми сульфидами. Однако такой односторонний подход может не дать значительных улучшений показателей селективного обогащения медно-цинковых сульфидных руд.

Высокоперспективным направлением исследований в области повышения технологических показателей обогащения медно-цинковых руд также является поиск и разработка селективных комплексообразующих реагентов (собирателей/депрессоров), селективно образующих гидрофобные или гидрофильные соединения с атомами меди, цинка и железа на поверхности сульфидных минералов, депрессируя или активируя их.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов А.А.* Флотационные методы обогащения полезных ископаемых. – 2-е изд. – М.: Недра, 1993. – 413 с.;
2. *Рябой В.И., Асончик К.М., Польшкин В.Н.* и др. / Применение селективного собирателя при флотации медно-цинковых руд. // Обогащение руд. – 2008. -№ 3- с. 20-22;
3. *Рябой В.И., Шендерович В.А., Крепотов В.П.* Применение аэрофлотов при флотации руд // обогащение руд. – 2005. — № 6-с. 43-44;
4. *Рябой В.И.* Проблемы использования и разработки новых флотореагентов в России // Цветные металлы. – 2011. — № 3-с. 7-14
5. *Бочаров В.А., Вигдергауз В.Е.* Флотация сульфидных тонкодисперсных минеральных систем // Цветные металлы. — 1997. — № 3-м. 8-11;

6. Херсонский М.И., Десятов А.М., Дэлгер Р. Разработка эффективных реагентных режимов флотации медно-молибденовых пиритсодержащих руд с применением композиции различных собирателей / Сборник научных трудов ФГУП «Институт «Гинцветмет». – М.: Бином, 2008. – 197 с.;

7. Богданов О.С. Теория и технология флотации. – М.: Недра, 1990. – 363 с.;

8. Глембоцкий А.В., Бехтле Г.А., Недосекина Т.В. Тионокарбаматы – эффективные реагенты при флотации медномолибденовых руд // Разработка и использование эффективных флотореагентов и реагентных режимов при обогащении руд цветных металлов. – М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1984. – с.11-18;

9. Глембоцкий А.В., Лившиц А.К. Диалкилтионокарбаматы – эффективные реагенты-собиратели при флотации сульфидных руд // Цветная металлургия. -1969. — № 8-с.23-26;

10. Глембоцкий А.В., Лившиц А.К., Сологуб Д.В. Изучение некоторых особенностей взаимодействия диалкилтиокарбаматов с сульфидными минералами. // Цветная металлургия. -1971. — № 1-с. 12-14;

11. Глембоцкий А.В., Шубов Л.Я., Лившиц А.К. О селективности действия диалкилтионокарбаматов при сульфидной флотации // Цветные металлы. -1968. — № 7-с. 8-11;

12. Неваева Л.М. Реагентные режимы флотации медных, медно-молибденовых и медно-цинковых руд за рубежом // Цветные металлы. -1982. -№ 3 –с. 112-116;

13. Черных Ю.И., Соложенкин П.М., Зинченко З.А. Интенсификация флотации серебросодержащих руд / Научные основы построения оптимальных схем обогащения минерального сырья. – М.: Наука, 1990. 141 с.;

14. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Пунцуква Б.Т. Исследования применения ионогенных и неионогенных собирателей для повышения селективности флотации сульфидных руд // ГИАБ Обогащение полезных ископаемых. – 2009. — № 14-С. 456-471;

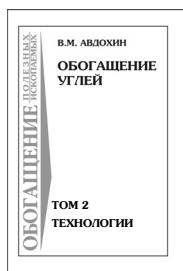
15. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Тубденева Б.Т. // К поиску режимов селективной флотации сульфидных руд на основе сочетания собирателей различных классов соединений. ФТПРПИ. -2010. — № 1. — с. 97-103. **ГИАБ**

## КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Зимбовский Илья Геннадьевич – аспирант, zimbovsky\_ig@ipkonran.ru  
Московский государственный горный университет.



## ГОРНАЯ КНИГА



### Обогащение углей. Том 2. Технологии

В.М. Авдохин

2012 год

475 с.

ISBN: 978-5-98672-308-2, 978-5-98672-310-5

UDK: 622.7:622.33 (075.3)

Дана краткая характеристика сырьевой базы. Рассмотрены технологии обогащения коксующихся и энергетических углей, основы проектирования, методы контроля, управления и организации производства. Уделено внимание направлениям охраны окружающей среды, а также практике работы современных отечественных и зарубежных углеобогащающих фабрик.

ных фабрик.

В.М. Авдохин — д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Обогащение полезных ископаемых» Московского государственного горного университета.