В.О. Смирнов, В.С. Білецький

ФЛОТАЦІЙНІ МЕТОДИ ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИН

Донецьк - 2010

УДК 622.7
ББК 33.43

С 50
В.О. Смирнов, В.С. Білецький. Флотаційні методи збагачення корисних копалин**. –** Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. – 492 с.

ISBN 978-966-317-054-1

У книзі узагальнено досвід світової і вітчизняної практики та викладено теоретичні основи флотаційних методів збагачення корисних копалин. Розглянуто особливості флотації цілого ряду рудних і нерудних корисних копалин включно з окисненими, неокисненими і змішаними рудами.

Книга розрахована на науковців у галузі збагачення корисних копалин, інженерно-технічний персонал збагачувальних фабрик та студентів вищих навчальних закладів.

Табл. 39, іл. 186, бібл. 38.

Рецензенти:

Рубінштейн Ю. Б. – докт. техн. наук, професор, директор з наукової роботи Інституту збагачення твердого палива (ИОТТ), академік Академії гірничих наук Росії, м. Люберці;

Шендрік Т. Г. – докт. хім. наук, професор, завідувач відділу хімії вугілля Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії НАН України, м. Донецьк.

Видання здійснене за підтримки Товариства української мови ім. Т.Г. Шевченка (м. Чикаго, США)

ISBN 978-966-317-054-1

© В.О. Смирнов, В.С. Білецький., 2010
© Макет "Східний видавничий дім", 2010
© Макет Донецьке відділення НТШ, 2010

ЗМІСТ

1. ОСНОВИ ФЛОТАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ 7

1.1. Характеристика фаз флотаційного процесу 7
1.1.1. Тверда фаза флотаційного процесу 7
1.1.2. Рідка фаза флотаційного процесу 15
1.1.3. Газоподібна фаза флотаційного процесу 17
1.2. Взаємодія фаз при флотаційному процесі 19
1.2.1. Властивості поверхні розділу «повітря – вода» 19
1.2.2. Властивості поверхні розділу «вода – мінерал» 24
1.3. Крайовий кут змочування 35
1.4. Гістерезис змочування 37
1.5. Показник флотованості 40

2. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФЛОТАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ 46

2.1. Закріплення частинки на плоскій поверхні розділу «газ – рідина» при плівковій флотації 46
2.2. Фактори, що впливають на мінералізацію бульбашок при пінній флотації 48
2.2.1. Імовірність зіткнення частинки з бульбашкою 52
2.2.2. Імовірність закріплення частинки на бульбашці 53
2.2.3. Імовірність збереження закріплених на бульбашці частинок 56
2.2.4. Імовірність утримання частинок у шарі піни 62
2.3. Процес пінної сепарації 62
2.3.1. Особливості процесу пінної сепарації 62
2.3.2. Розмір бульбашок при флотації та пінній сепарації 64
2.3.3. Сили, що діють на частинку в пінному шарі 66
2.4. Вплив розмірів мінеральних частинок на процес флотації 69
2.4.1. Флотація тонких частинок 70
2.4.2. Флотація крупних частинок 72
2.5. Кінетика флотації 74
2.6. Моделі процесу флотації 76
2.7. Флотаційні піни 79
2.7.1. Властивості та структура флотаційних пін 79
2.7.2. Стійкість флотаційних пін 82

3. ФЛОТАЦІЙНІ РЕАГЕНТИ 86

3.1. Класифікація та призначення флотаційних реагентів 86
3.2. Форми закріплення флотаційних реагентів 88
3.3. Кінетика поглинання мінералами флотаційних реагентів з розчину 95

3.4. Реагенти-збирачі 98
3.4.1. Будова і класифікація збирачів 98
3.4.2. Сульфгідрильні збирачі 101
3.4.3. Оксигідрильні збирачі 109
3.4.4. Катіонні збирачі 117
3.4.5. Аполярні збирачі 120
3.5. Реагенти-спінювачі 124
3.5.1. Будова та властивості спінювачів 124
3.5.2. Механізм дії спінювачів 126
3.5.3. Основні використовувані спінювачі 132
3.6. Реагенти-модифікатори 135
3.6.1. Реагенти-активатори 136
3.6.2. Реагенти-депресори 141
3.6.3. Реагенти-регулятори середовища 153
3.7. Приготування реагентів 155

4. ТЕХНОЛОГІЯ ФЛОТАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ 165

4.1. Речовинний склад корисних копалин 165
4.2. Крупність подрібнення руди перед флотацією 168
4.3. Густина й температура пульпи 171
4.4. Склад рідкої фази пульпи 173
4.5. Аерація та перемішування пульпи 174
4.6. Реагентний режим 175
4.7. Тривалість флотації 176
4.8. Схеми флотації 179
4.9. Розрахунок схем флотації 184

5. ФЛОТАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ 187

5.1. Флотаційні машини 187
5.1.1. Класифікація флотаційних машин 187
5.1.2. Вимоги до флотаційних машин 189
5.1.3. Диспергування повітря та аерація пульпи у флотаційних машинах 190
5.1.4. Механічні флотаційні машини 193
5.1.5. Пневмомеханічні флотаційні машини 205
5.1.6. Пневмогідравлічні флотаційні машини 213
5.1.7. Пневматичні флотаційні машини 216
5.1.8. Флотаційні машини зі змінним тиском 222
5.1.9. Електрофлотаційні машини 224
5.1.10. Вибір флотаційних машин 226
5.2. Допоміжне обладнання 229

5.2.1. Пристрої для перемішування і кондиціонування пульпи 229
5.2.2. Живильники й дозатори флотаційних реагентів 231
5.2.3. Пристрої для видалення мінералізованої піни 236
5.2.4. Піногасники 237
6. ПРАКТИКА ФЛОТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ 240
6.1. Класифікація мінералів за флотованістю 240
6.2. Флотація мінералів з високою природною флотованістю 241
6.2.1. Флотація кам'яного вугілля 241
6.2.2. Флотація графітових руд 246
6.2.3. Флотація сірчаних руд 247
6.2.4. Флотація тальку 250
6.3. Флотація сульфідних руд і самородних металів 251
6.3.1. Флотація мідних сульфідних руд 251
6.3.2. Флотація мідно-цинкових руд 262
6.3.3. Флотація мідно-нікелевих руд 271
6.3.4. Флотація свинцевих поліметалічних руд 281
6.3.5. Флотація молібденових руд 293
6.3.6. Флотація золотовмісних руд 302
6.4. Флотація окиснених і змішаних руд кольорових металів 310
6.4.1. Флотація окиснених і змішаних мідних руд 311
6.4.2. Флотація окиснених цинкових руд 314
6.4.3. Флотація окиснених поліметалічних руд 316
6.5. Флотація солей лужноземельних металів 320
6.5.1. Флотація шеєлітових руд 320
6.5.2. Флотація апатитових руд 327
6.5.3. Флотація баритових руд 331
6.5.4. Флотація фосфоритових руд 334
6.5.5. Флотація флюоритових руд 338
6.6. Флотація оксидів металів 344
6.6.1. Флотація залізних руд 344
6.6.2. Флотація марганцевих руд 349
6.6.3. Флотація олов'яних руд 352
6.6.4. Флотація тантало-ніобієвих руд 359
6.7. Флотація силікатів 365
6.7.1. Флотація кварцу 365
6.7.2. Флотація польовошпатової сировини 367
6.7.3. Флотація берилієвих руд 370
6.7.4. Флотація літієвих руд 372

6.8. Флотація водорозчинних солей 375
6.9. Перспективи подальшого розвитку флотаційного процесу 381
7. СПЕЦІАЛЬНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ 384
7.1. Процеси масляної агрегації вугільних шламів 384
7.2. Теоретичні основи масляної агрегації 390
7.2.1. Елементарний акт контакту зв'язуючого і вугільних зерен 390
7.2.2. Взаємодія вугілля зі зв'язуючим 398
7.2.3. Закономірності формування вуглемасляних агрегатів 404
7.3. Технологія селективної масляної агрегації вугілля 409
7.4. Практика селективної масляної агрегації 413
7.4.1. Селективна масляна агрегація вугілля 413
7.4.2. Процеси масляної агломерації «вугілля – золото» 433
7.5. Перспективні напрямки розвитку процесів селективної масляної агрегації вугілля 436
8. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА 438
8.1. Вплив людини на природу 438
8.2. Заходи з охорони навколишнього середовища 441
8.3. Очищення стічних вод 442
8.3.1. Природне очищення стічних вод 444
8.3.2. Хімічні методи очищення стічних вод 445
8.3.3. Йонообмінний метод очищення стічних вод 450
8.3.4. Електрохімічний метод очищення стічних вод 452
8.3.5. Екстракційне очищення стічних вод 453
8.3.6. Адсорбційне очищення стічних вод 454
8.3.7. Флотаційне очищення стічних вод 456
8.3.8. Біохімічне очищення стічних вод 459
8.4. Рекультивація земель, зайнятих відходами збагачення 462
ДОДАТКИ 464
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 487

1. ОСНОВИ ФЛОТАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ

Флотаційний процес, як і інші процеси збагачення, оснований на розходженні властивостей мінералів, які розділяються. Якщо природні розходження недостатні для флотаційного розділення, вони підсилюються флотаційними реагентами, що селективно впливають на ці мінерали.

Основна і визначальна стадія флотаційного процесу – *елементарний акт флотації*, який полягає в закріпленні одиничного зерна на поверхні розділу фаз. При пінній флотації використовуються такі фази: вода (рідина), мінерал (тверде) і повітря (газ). Можливість елементарного акту при цьому залежить від властивостей поверхонь розділу «вода – повітря» («рідина – газ») і «вода – мінерал» («рідина – тверде»).

1.1. Характеристика фаз флотаційного процесу

1.1.1. Тверда фаза флотаційного процесу

Характерною особливістю мінералів, пов'язаною з їхнім генезисом і структурою, яка визначає результати їхньої взаємодії з водою і реагентами, є неоднорідність мінеральної поверхні. Основою неоднорідності поверхні є розходження у рівнях вільної поверхневої енергії на різних ділянках поверхні мінералу та гранях одного й того ж кристалу. Адсорбційна активність поверхневих атомів (йонів) мінералу різна і залежить від їхнього положення на поверхні. Так, у випадку кубічної кристалічної ґратки (рис. 1.1) атом або йон у положенні ***A*** (всередині кристалу) затрачує усі свої зв'язки на взаємодію з сусідніми атомами.

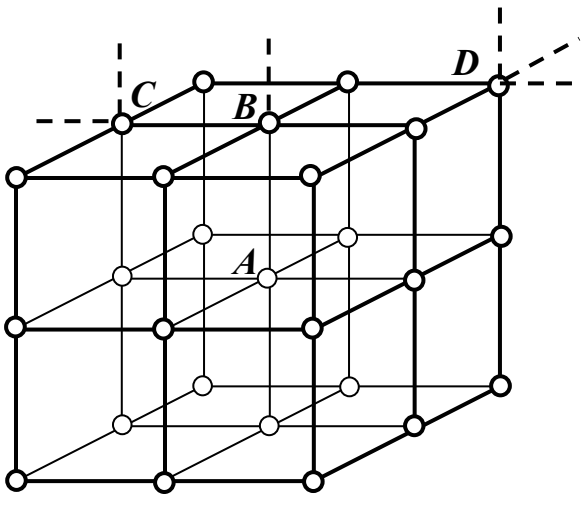


Рис. 1.1. Ступінь насиченості зв'язків атомів кристалічної ґратки мінералу залежно від їхнього положення.
A – атом всередині ґратки (всі зв'язки насичені); *B* – атом на поверхні, відрізняється деякою ненасиченістю і здатністю до адсорбції; *C* – атом на ребрі кристалу, має підвищену адсорбційну здатність; *D* – атом у куті, має найбільшу кількість ненасичених зв'язків і найбільш адсорбційно активний.

—— насичені зв'язки
- - - ненасичені зв'язки

Атом у положенні ***B*** має один ненасичений зв'язок, який можна використати для закріплення реагенту, у положенні ***C*** характеризується двома, а в положенні ***D*** – трьома вільними зв'язками. Таким чином, атоми (йони), розташовані на різних ділянках поверхні, мають різну здатність взаємодії з реагентами. Тому при взаємодії кристалічних тіл з розчинами реакція починається на найбільш активних ділянках поверхні, а потім поширюється на інші, менш активні [1, 3, 11].

Розташування структурних елементів у кристалічних ґратках мінералів рідко відповідає цій класичній картині, яка характеризується послідовним розташуванням у ґратці атомів або йонів (так звані ідеальні кристали). На противагу ідеальним кристалам, для яких характерне правильне розташування і періодичність атомів або йонів, реальні кристали відрізняються рядом відхилень – дефектів кристалічної ґратки (дислокацій). Згідно з загальноприйнятою класифікацією, розрізняють такі дефекти кристалічної ґратки (рис. 1.2):

– пустий вузол, створений внаслідок випадання з ідеальної ґратки атома або йона;

– власний атом або йон ґратки, розташований між її вузлами;

– чужорідний атом або йон, розташований між вузлами ґратки;

– чужорідний атом, який заміщає власний атом ґратки;

– йон у ґратці в нормальному стані, але з аномальним зарядом.

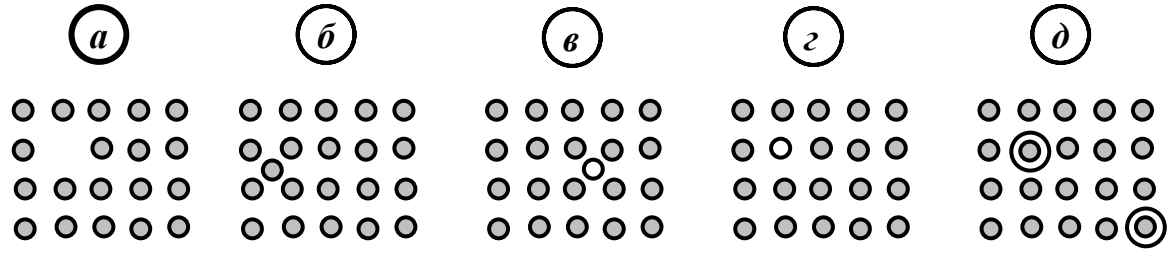


Рис. 1.2. Дефекти кристалічної ґратки.
а – пустий вузол; *б* – власний атом між вузлами; *в* – чужорідний атом між вузлами; *г* – чужорідний атом у вузлі; *д* – йон з аномальним зарядом.

Практично у кристалічній ґратці завжди існують порушення стехіометричного складу елементів, який характеризується формулою мінералу. На окремих ділянках поверхні можуть спостерігатися стехіометричні надлишки як металу, так і металоїду. Міжвузлові йони металу та пусті металоїдні вузли є електропозитивними дефектами і місцями – найбільш сприятливими для хімічного закріплення аніонів реагенту, тоді як міжвузлові металоїдні йони та пусті металічні вузли є електронегативними дефектами з протилежними властивостями. Стехіометричний надлишок металоїдів характерний переважанням електронегативних дефектів, що запобігають хімічному закріпленню

аніонів реагенту, а при надлишку металу переважають електропозитивні дефекти, що сприяє закріпленню мінералом аніонів реагенту. Електропозитивні дефекти є центрами притягання електронів, електронегативні – центрами відштовхування електронів.

У процесі взаємодії мінералів з реагентами та іншими компонентами рідкої фази пульпи велику роль відіграють присутні в мінералі домішки, які певною мірою змінюють електронний стан кристалічної ґратки мінералу. Значна частина мінералів володіє напівпровідниковими властивостями і різного роду електронні переходи в них здійснюються легко. Майже всі сульфіди й оксиди, багато сполук III, IV – VII груп періодичної системи елементів є напівпровідниками. Більшість напівпровідників мають позитивний температурний коефіцієнт електропровідності, тобто їхня електропровідність швидко збільшується при збільшенні температури, на відміну від металів, які при нагріванні стають менш електропровідними. Введення домішок у метали зменшує їхню електропровідність, тоді як напівпровідники різко її збільшують при введенні домішок, від роду яких значною мірою можуть залежати ті властивості напівпровідника, за якими визначається його взаємодія з флотаційними реагентами.

Для напівпровідників є характерним ковалентний зв’язок між атомами в кристалічній ґратці. Кожний зв’язок між атомами здійснюється двома спареними електронами. Під впливом тих чи інших фізичних дій (вплив світла, тепла, ядерних випромінювань) енергія електронів передається напівпровіднику, у результаті частина зв’язаних у ньому електронів звільняється і стає носіями струму.

Згідно з квантовою теорією твердого тіла, у напівпровідниках і діелектриках усі дозволені енергетичні рівні (рис. 1.3), на яких можуть знаходитися електрони, зайняті. Ці рівні в сукупності складають *валентну зону*.

Для того щоб «звільнити» електрони і викликати електричний струм, необхідно ззовні надати їм енергію (напр., нагріти кристал). Завдяки цьому електрони будуть переведені на більш високі енергетичні рівні та складуть *зону провідності* (зону вільних електронів). У напівпровідниках і діелектриках між валентною зоною і зоною провідності існує проміжна – *заборонена зона*. Особливість цієї зони – повна відсутність дозволених рівнів. Ширина забороненої зони дорівнює величині енергії, яку необхідно надати електрону, щоб перевести його зі зв’язаного стану у валентній зоні в зону провідності. Ширина забороненої зони в напівпровідниках складає звичайно до 3 еВ, а в діелектриках, як правило, перевищує 3 еВ. Таким чином, у діелектриках і напівпровідниках валентна зона заповнена повністю, а зона провідності вільна від електронів, при цьому ширина забороненої зони в ді-

електриках більша, ніж у напівпровідниках (рис. 1.3 ***в, г***). Валентна зона металів або не зовсім заповнена, або заповнена, але перекривається зоною провідності (рис. 1.3 ***а, б***).

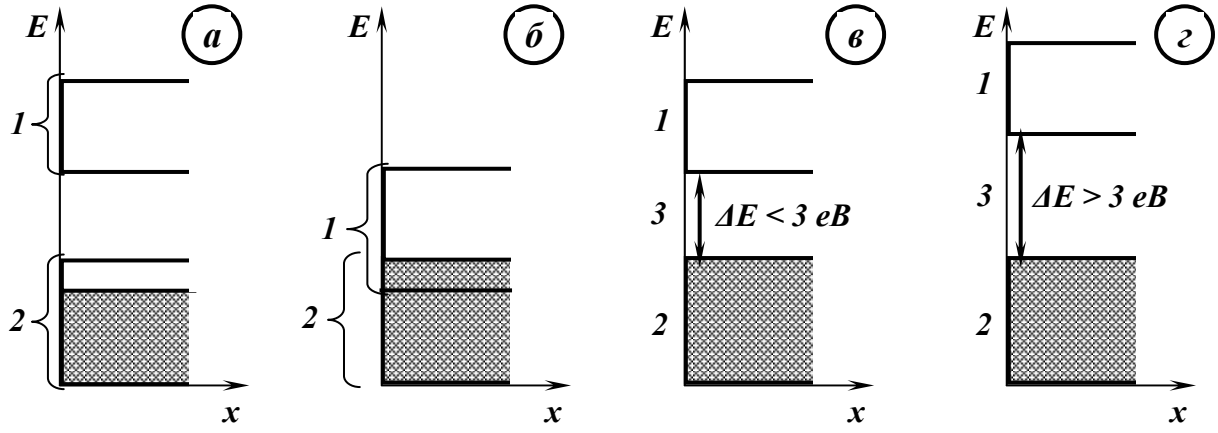


Рис. 1.3. Енергетичні рівні та зони у твердих тілах.
а, *б* – метали; *в* – напівпровідники; *г* – діелектрики.
1 – зона провідності; 2 – валентна зона; 3 – заборонена зона.

Висока тепло- й електропровідність металів та деякі їхні специфічні властивості головним чином пов'язані з тим, що в них практично немає забороненої зони і енергія збудження електронів, необхідна для їхнього переводу в зону провідності, незначима (мала).

У переносі електрики в напівпровідниках беруть участь не тільки електрони атомів самого провідника, але й домішок. Якщо атоми домішок мають більшу валентність, ніж атоми напівпровідника, то атоми домішок можуть віддавати свої «зайві» електрони, які також будуть носіями електричного струму. Домішки такого роду називають донорними, а їхня присутність у напівпровіднику перетворює його у напівпровідник електронного типу (з електронною провідністю) або *n*-напівпровідник (від слова *negative* – негативний). Якщо елемент домішки має знижену валентність порівняно з напівпровідником, хімічний зв'язок між їхніми атомами стає незавершеним внаслідок відсутності одного електрона необхідного для здійснення ковалентного зв'язку через спарені електрони. На місті відсутнього електрона виникає електронна вакансія або «дірка». При заповненні дірок електронів із сусідніх зв'язків у напівпровіднику виникає електричний струм. Напівпровідники такого типу називають *p*-напівпровідниками (від *positive* – позитивний) або напівпровідниками з дірковою провідністю. Домішку, яка надає напівпровіднику діркову провідність, називають акцепторною (яка приймає електрони). Таким чином, у напівпровідниках з акцепторною домішкою основними носіями електричного струму є дірки, а неосновними – електрони. Протилежна картина

спостерігається у провідниках з донорною домішкою. Напівпровідник володіє власною провідністю, яка характеризується тим, що в ній беруть участь однакові кількості електронів і дірок, при цьому обидва типи носіїв утворюються внаслідок переходу з валентної зони у зону провідності. Власною електропровідністю можуть володіти також ідеальні кристали, які не містять жодних чужорідних атомів і порушень кристалічної ґратки. Крім акцепторних і донорних домішок можуть бути й такі елементи, атоми яких при введенні у кристалічну ґратку напівпровідника ведуть себе одночасно і як акцептори, і як донори. До таких елементів, наприклад, по відношенню до германію можна віднести мідь, золото, нікель, кобальт, залізо, манґан, а по відношенню до кремнію – мідь, золото та ін. Домішками можуть бути не тільки атоми сторонньої речовини, але й атоми, які складають напівпровідник і входять у його кристалічну ґратку в кількостях, які більші стехіометричного співвідношення. Так, наприклад, галеніт *PbS*, який містить надлишок сірки в кількості 0,05 атомних відсотка, є напівпровідником з електронною провідністю (*n*-напівпровідником). Домішки і дефекти кристалічної ґратки мінералу суттєво визначають його електричні й адсорбційні властивості.

Більшість явищ у напівпровідниках, зокрема *p*- і *n*-переходи, фото- і термоелектричні явища, можна з'ясувати на основі уявлення про рівні Фермі. Згідно з другим законом термодинаміки, електрони і дірки у зоні провідності та валентній зоні прагнуть зайняти найбільш низькі енергетичні рівні. Отже, вільні електрони намагаються зайняти, у першу чергу, енергетичні рівні поблизу дна зони провідності, а вільні дірки – поблизу верхнього краю валентної зони. Рівень Фермі є середнім значенням енергії всіх збуджених електронів і дірок у кристалі. Концентрацію електронів n і дірок p у зоні провідності можна визначити за формулами:

$$n = c_1 e^{\frac{E_F - E_2}{kT}}, \qquad (1.1)$$

$$p = c_2 e^{\frac{E_1 - E_F}{kT}}, \qquad (1.2)$$

де c_1 – постійна, що залежить від ефективної маси електрона і температури; c_2 – постійна, що залежить від ефективної маси дірки і температури; E_1 – енергія, яка відповідає верхній межі валентної зони; E_2 – енергія, яка відповідає дну зони провідності; E_F – енергія, яка відпові-

дає рівню Фермі; k – постійна Больцмана ($k = 0{,}86 \cdot 10^{-4}$ еВ/град); T – абсолютна температура.

З урахуванням того, що у власне напівпровіднику (напівпровіднику без домішок) кількість вільних електронів і дірок однакова, тобто

$$c_1 e^{\frac{E_F - E_2}{kT}} = c_2 e^{\frac{E_1 - E_F}{kT}},$$

а також з урахуванням різниці мас електронів і дірок ($m_e = m_д$; $c_1 = c_2$) енергія, яка відповідає рівню Фермі, складає:

$$E_F = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{\Delta E_0}{2}, \qquad (1.3)$$

де ΔE_0 – ширина забороненої зони.

Таким чином, у власне напівпровіднику рівень Фермі відповідає середній енергії електронів і дірок, якщо вони відповідно знаходяться поблизу дна зони провідності та верхнього рівня валентної зони, тобто рівень Фермі у власне напівпровіднику знаходиться посередині забороненої зони (рис. 1.4 ***а***).

З урахуванням залежностей (1.1) – (1.3) можна отримати формулу для визначення концентрації електронів у зоні провідності й дірок у валентній зоні власне напівпровідника:

$$n = p = ce^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \qquad (1.4)$$

Якщо в напівпровідник вводяться домішки, положення рівня Фермі суттєво змінюється – створюються рівні домішок. У напівпровіднику з донорною домішкою і відповідним рівнем донорної домішки, який розташований на відстані $\Delta E_д$ від дна зони провідності, рівень Фермі знаходиться посередині між рівнем донорної домішки і дном зони провідності (рис. 1.4 ***б***). Якщо у напівпровіднику присутня акцепторна домішка, то рівень Фермі знаходиться посередині між рівнем донорної акцепторної домішки та верхнім рівнем валентної зони (рис. 1.4 ***в***):

$$E_F - E_1 = \Delta E_a / 2,$$

де ΔE_a – відстань рівня акцепторної домішки від верхнього рівня валентної зони.

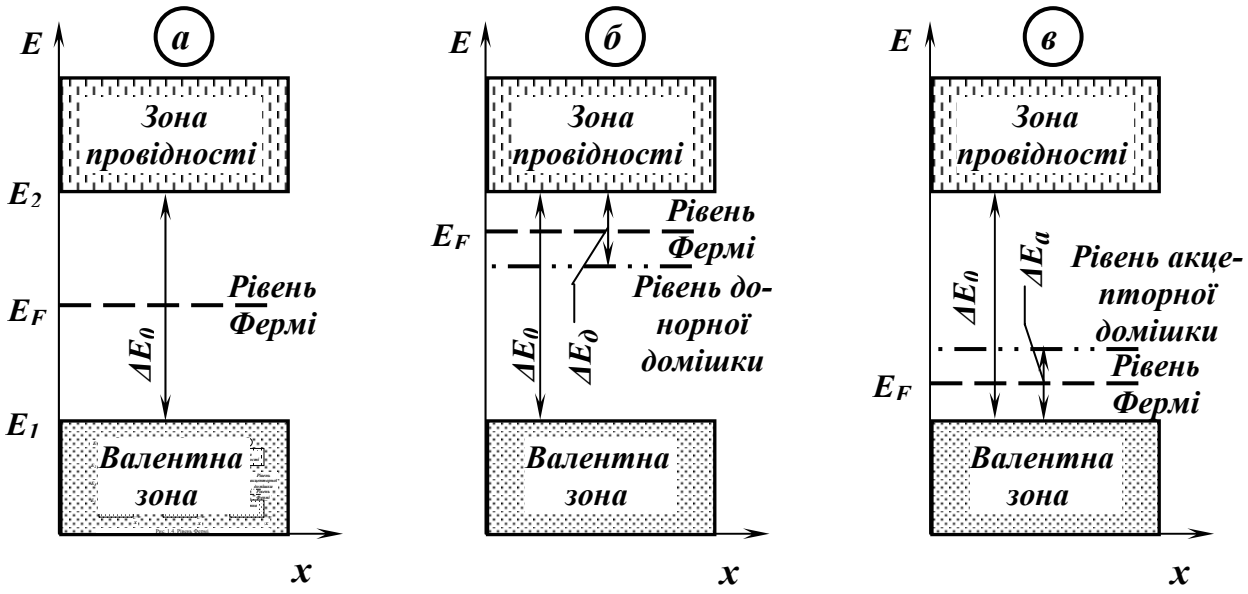


Рис. 1.4. Рівень Фермі.
а – у власне напівпровіднику; *б* – у напівпровіднику з донорною домішкою; *в* – у напівпровіднику з акцепторною домішкою.

Положення рівня Фермі в напівпровідниках з донорною або акцепторною домішкою визначатиметься наведеними вище рівняннями тільки за тієї умови, що концентрація електронів і дірок, обумовлена внесенням у напівпровідник відповідних домішок, у багато разів більша концентрації цих носіїв струму, що властиві власне провіднику.

Зміна температури напівпровідника спричиняє зміщення рівня Фермі щодо його первісного положення. Фактор температури сильно впливає на електропровідність напівпровідника. У власне напівпровіднику з підвищенням температури все більша кількість електронів буде збуджуватись, переборювати заборонену зону, і переходити у зону провідності. Одночасно в такій же кількості у валентній зоні створюватимуться дірки. Для напівпровідників, у яких $\Delta E_0 >> kT$, залежність електропровідності від температури можна представити залежністю:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}, \qquad (1.5)$$

де σ_0 – коефіцієнт, який не залежить від температури і виражає σ при $T = \infty$ (коли всі валентні електрони перейшли у зону провідності), звичайно він приблизно дорівнює 105.

Рівняння (1.5) справедливе для власне напівпровідників.

Концентрацію носіїв для напівпровідника з домішками залежно від температури можна визначити за формулою:

$$n = cN^{0,5} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}, \qquad (1.6)$$

де c – постійна; N – концентрація домішок у напівпровіднику.

Мінерали з різною концентрацією відповідного носія струму і знаком останнього відрізнятимуться один від одного здатністю хемосорбувати ті або інші флотаційні реагенти. Необхідною умовою створення міцного хемосорбційного зв'язку аніона флотаційного реагенту, наприклад, реагенту збирача, з кристалічною ґраткою флотованого мінералу є перехід електрона аніона у кристалічну ґратку. Велике значення для адсорбційної активності реагентів-збирачів аніонного і катіонного типу має концентрація носіїв струму в кристалічній ґратці напівпровідникового мінералу, а також вид провідності (електронна або діркова). Висока концентрація вільних електронів у ґратці мінералу, яка відповідає електронній провідності, буде, очевидно, перешкоджати закріпленню аніона збирача, тоді як при дірковій провідності перехід електрона від сорбуючого збирача до кристалічної ґратки і закріплення на ній реагенту будуть протікати легко.

Ще більш показовим є відношення концентрацій носіїв струму в мінералі n_e / n_p, що характеризує перевагу вільних електронів або дірок. Це дозволяє судити про більш або менш сприятливі умови для закріплення на мінералі аніонного або катіонного реагенту. Концентрація носіїв електричного заряду може слугувати не тільки показником відхилення поверхневих (адсорбційних) властивостей природного мінералу від чистої хімічної сполуки, але й визначати його активність в адсорбційних і хімічних процесах.

Крім описаної фізико-хімічної неоднорідності поверхні мінералів, слід мати на увазі ще й неоднорідність, пов'язану з мікрорельєфом (виступи, впадини і т.п.) мінеральної поверхні, яка також впливає на процес взаємодії мінералів з реагентами. Неоднорідність поверхні мінералу збільшується за рахунок наявності мікротріщин, площин спайності, границь між окремими кристалами, а також в окремих випадках мікровключеннями і емульсійним вкрапленням інших мінералів. У цьому випадку можна говорити про гідрофільно-гідрофобну мозаїчність мінеральної поверхні, яка обумовлена сумою описаних чинників.

Через неоднорідність поверхні мінералу певні ділянки можуть бути зайняті адсорбційним шаром одного реагенту, у той час як інші гідратовані або адсорбують йони іншого реагенту, або покриваються йонами іншого мінералу, що міститься у пульпі в розчиненому вигляді. Внаслідок неоднорідності поверхні мінералів розміщення адсорбованих на ній йонів або молекул нерівномірне: на одних ділянках вони

розміщені більш щільно, на інших – менш щільно. Тому флотаційна поведінка частинки мінералу визначається сумарним результатом взаємодії ділянок її поверхні з основними компонентами флотаційної пульпи.

1.1.2. Рідка фаза флотаційного процесу

Рідка фаза флотаційного процесу представлена водою і вуглеводневими рідинами.

Вода.

Флотаційний процес відбувається у водному середовищі. Вода внаслідок своїх специфічних властивостей – великого дипольного моменту, здатності до асоціації власних молекул і утворення водневих зв'язків – є активним учасником взаємодії реагентів з мінералами, а також вступає з ними у безпосередню взаємодію [3, 11, 36].

Згідно з сучасними уявленнями, структура води являє собою динамічну сітчасту систему, "зшиту" водневими зв'язками різної міцності, які з'являються та зникають, постійно змінюючи своє місце розташування. Такі мимовільні зміни структури води мають місце в результаті теплових рухів – осцилюючих і лінійного переносу молекул. Виділяють чотири структурні схеми води: 1) нельодоподібна кристалічна або клатратна; 2) зруйновані кристалічні ґратки льоду; 3) безладно зв'язані молекули води; 4) окремі молекули води.

У природі та в умовах виробництва вода в чистому вигляді не зустрічається. Більшість водних систем представлені розчинами, механічними суспензіями, колоїдними системами. При цьому в структуру води впроваджені йони, міцели, агрегати твердих частинок та ін. У результаті цього в розглянутій системі можуть виникати нові взаємодії, наприклад, так звані, гідрофобні – між аполярними об'єктами у воді, між молекулами води і йонами, що приводить до зміни (посилення або ослаблення) структурованості води.

Хімічна дія води спричиняє дисоціацію багатьох сполук на йони, їхню гідратацію і численні реакції гідролізу. Присутність води часто різко змінює швидкість і напрямок хімічних процесів. У невеликій кількості вода може бути каталізатором деяких хімічних реакцій. Особливістю води є те, що при дисоціації утворюються не гідроксильні й водневі йони, а йони OH^- і гідроксонію H_3O^+.

Структура і стійкість гідратних шарів води, яка впливає на змочуваність мінералу, залежить не тільки від природи і енергетичного стану поверхні мінералу, але й від стану води. У зоні температур близьких 0^oC здатність води змочувати окремі мінерали різко знижується.

Особливо це помітно для тих мінералів, які за звичайних умов добре змочуються водою. У твердому стані вода (лід) характеризується максимальною упорядкованістю своїх молекул, тому вважають, що при температурах близьких 0^oC вода протягом визначеного часу зберігає високу упорядкованість своїх молекул. При цьому більша частина енергії цих молекул витрачається на їхню взаємодію між собою, що ослаблює взаємодію молекул води з мінералом. Зниження структурної упорядкованості молекул води можна досягти короткочасною дією ультразвуку.

Встановлено, що попередня обробка води магнітним полем покращує селективність, підвищує швидкість і флотаційне вилучення мінералів.

Для практики флотації велике значення має твердість води, тобто кількість розчинних у ній солей кальцію, магнію та інших лужноземельних металів. Твердість, що залежить від вуглекислих солей, називається тимчасовою; сірчанокислі солі спричиняють постійну твердість. Загальна твердість води дорівнює сумі постійної і тимчасової. Солі тимчасової карбонатної твердості виділяють з води додаванням вапна, а солі постійної твердості – додаванням кальцинованої соди.

Вуглеводневі рідини.

Крім води у флотаційних системах присутні вуглеводневі рідини (вуглеводні жирного, ароматичного і нафтенового рядів), які використовують як флотаційні реагенти-збирачі аполярного типу. Фізичні та фізико-хімічні властивості вуглеводневих рідин суттєво відрізняються від властивостей води і в багатьох випадках є протилежними.

Для флотації найважливішими властивостями вуглеводневих рідин є характер і природа міжмолекулярних сил, в'язкість, поверхневий натяг на межі з водою і повітрям, розчинність у воді, здатність до окиснення.

Поверхневий натяг вуглеводнів на межі з повітрям менший, ніж на межі з водою. Крім того, для різних вуглеводнів нафтенового і жирного рядів поверхневий натяг має значення близько $50 \cdot 10^{-3}$ Вт/м^2, а для вуглеводнів ароматичного ряду – $(35 \div 38) \cdot 10^{-3}$ Вт/м^2. Якщо для більшості вуглеводнів величина поверхневого натягу майже однакова, то це значить, що величина роботи адгезії вуглеводню до мінералу характеризується головним чином величиною крайового кута змочування.

Окиснення реагентів. Для флотації має велике значення здатність рідких вуглеводнів окиснюватися на повітрі. Цією здатністю володіють і порівняно великі молекули вуглеводнів, які входять до складу нафтових масел – флотаційних реагентів. У результаті окис-

нення утворюються нафтенові й жирні кислоти, феноли, оксикислоти і продукти конденсації. Продукти окиснення – це гетерополярні сполуки, здатні хемосорбуватися на мінералах і створювати піну. При їх достатній кількості у вуглеводнях утворюється комбінація аполярних реагентів-збирачів з гетерополярними реагентами. Крім того, у процесі самої флотації, яка супроводжується інтенсивною аерацією пульпи, утворюються сприятливі умови для окиснення вуглеводнів.

В'язкість вуглеводневих реагентів – одна з їх найважливіших характеристик. В'язкість визначається тепловим рухом, розмірами і формою молекул, їх взаємним положенням (упаковкою) і дією молекулярних сил. В'язкість відображає структуру рідин та їхні фізико-хімічні зміни і визначається в основному молекулярними силами зчеплення. Внаслідок цього в'язкість зменшується з ростом температури і збільшується зі зростанням тиску. У гомологічному ряду вуглеводнів, спиртів і аліфатичних кислот в'язкість зростає з кожною ланкою CH_2. Чим вище розгалуженість аліфатичних вуглеводнів, тим більша їхня в'язкість. В'язкість збільшується в ряду: вуглеводні з нормальними ланцюгами, ароматичні вуглеводні, нафтенові вуглеводні.

Таким чином, в'язкість визначається величиною енергії міжмолекулярної взаємодії. Чим сильніше притягуються одна до одної молекули вуглеводню, тим більше опір їхнього зсуву і, отже, тим більше величина в'язкості. За своєю природою міжмолекулярні сили, які діють у вуглеводневих рідинах, є силами Ван-дер-Ваальса. Саме величина цих сил і визначає в'язкість вуглеводнів. Усі інші фактори впливають на в'язкість саме через зміну енергії міжмолекулярної взаємодії у вуглеводнях. Крім того, сили Ван-дер-Ваальса визначають не тільки в'язкість вуглеводнів, але й здатність їх розтікатися по мінеральній поверхні та міцність їхнього закріплення на поверхні мінералу. Таким чином, в'язкість вуглеводнів є одним із факторів гідрофобізуючого ефекту при закріпленні реагенту на мінералах.

1.1.3. Газоподібна фаза флотаційного процесу

Особливе місце у флотаційному процесі займає газоподібна фаза (гази, що входять до складу повітря, і рідше гази, що спеціально вводять у процес як реагенти – кисень, сірчистий газ, сірководень). Найважливіша роль газоподібної фази полягає в транспортуванні мінеральних частинок повітряними бульбашками. Крім того, газоподібна фаза може бути використана і як реагент, у першу чергу це стосується кисню, вуглекислого газу, сірчистого ангідриду, сірководню. Особливо активно у флотаційному процесі гази діють у присутності води. У ряді випадків хімічна дія газів виявляється у формі їхніх сполук з во-

дою (вугільна і сірчана кислоти, які утворюються при реакції сірчистого і вугільного ангідридів з водою).

Для оцінки ролі кожного з названих газів у процесі флотації розглянемо деякі їх фізичні та фізико-хімічні властивості. В об'ємі повітряних бульбашок крім повітря містяться ще й пари води, які внаслідок їхнього газоподібного стану слід також віднести до газової фази флотаційного процесу. Водяна пара присутня у повітрі завжди, її вміст залежить від температури повітря [11].

Повітря являє собою природну суміш газів, хімічний склад якої наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. – Хімічний склад повітря

Газ	Вміст, %	
	за об'ємом	за масою
Азот	78,08	75,6
Кисень	20,95	23,1
Аргон	0,9325	1,286
Вуглекислий газ	0,03	0,046
Гелій	0,0005	$0{,}7\cdot10^{-4}$
Неон	0,0018	0,0012

Газ	Вміст, %	
	за об'ємом	за масою
Криптон	$1{,}08\cdot10^{-4}$	0,0003
Ксенон	$0{,}8\cdot10^{-5}$	$0{,}4\cdot10^{-4}$
Озон	$1\cdot10^{-6}$	–
Радон	$6\cdot10^{-18}$	–
Водень	$0{,}5\cdot10^{-4}$	–

У повітрі, розчиненому у воді, вміст кисню складає 34,82 %, а азоту – 65,18 %. Розчинність повітря у воді, а також зміна розчинності залежно від температури і особливо від тиску мають для флотації велике значення. Розчинність газів, які не вступають у хімічну взаємодію з водою, мала, одночасно гази, які активно взаємодіють з водою (вуглекислий і сірчистий гази, сірководень, хлористий водень, аміак та ін.), розчиняються у значних кількостях. При цьому розчинність газів зменшується з підвищенням температури і збільшується з підвищенням тиску. При розчиненні суміші газів (напр., повітря) розчинність кожної складової залежить від її парціального тиску в суміші. У місцях перепаду тисків у флотаційних машинах активно виділяються з розчину повітряні бульбашки. На використанні таких бульбашок базується застосування ежекторних флотаційних машин, а вакуумна флотація – на виділенні розчиненого повітря у вигляді мікробульбашок при зміні тиску.

Закріплені на поверхні мінеральних частинок мікробульбашки, що виділилися з розчину, активують прилипання до частинок крупних бульбашок і зрештою інтенсифікують процес флотації у цілому.

Кисень на відміну від водню, азо0ту, хлору та інших елементарних газів – парамагнітний. Його незвичайні магнітні властивості тісно пов'язані зі специфічними хімічними властивостями молекули. Кисень є хімічно активним щодо більшості елементів. Це обумовлює багато явищ, що супроводжують флотацію сульфідних мінералів. Також встановлена важлива роль кисню при флотації окиснених мінералів. Особливо важливу роль у процесах за участю кисню відіграє вода, яка виступає в ролі каталізатора. Повітря, розчинене у воді, містить кисню приблизно в 1,5 раза більше, ніж атмосферне повітря. В умовах тихого електричного розряду кисень перетворюється в озон, який має високу хімічну активність. Розчинність озону у воді в 1,5 раза більша, ніж у кисню. Оскільки в атмосферному повітрі вміст озону малий, його підвищена концентрація у воді може мати важливе практичне значення.

Сірчистий газ (сірчистий ангідрид) – газоподібна сполука чотиривалентної сірки з киснем, яка добре розчиняється у воді. У результаті взаємодії з водою утворюється сірчана кислота, яка при взаємодії з розчиненими у воді лугами утворює відповідні сульфіти і бісульфіти. Сірчана кислота та її солі депресують сульфіди цинку, тому її використовують як реагент-депресор при флотації поліметалічних руд.

Вуглекислий газ, розчинений у воді, утворює слабкодисоційовану вугільну кислоту, присутність якої змінює *pH* середовища. При флотації вугільна кислота взаємодіє з реагентами і змінює їхню флотаційну активність. Взаємодія вугільної кислоти з сірчистим натрієм знижує його активність внаслідок зниження *pH*.

Сірководень – хімічно активний газ, який добре розчиняється у воді з утворенням слабкодисоційованої кислоти. Сірководень є ефективним сульфідизатором багатьох окиснених мінералів кольорових металів, які важко сульфідизуються. На противагу сірчистому натрію сірководень, розчинений у воді, не утворює гідроксильних йонів, які перешкоджають закріпленню на поверхні мінералів аніонів реагенту-збирача. Широкому застосуванню сірководню перешкоджають його токсичність і неприємний запах.

1.2. Взаємодія фаз при флотаційному процесі

1.2.1. Властивості поверхні розділу «повітря – вода»

Властивості поверхні розділу «повітря – вода» визначаються головним чином величиною вільної енергії $\sigma_{гр}$ і структурою поверхневого шару молекул води на межі розділу фаз «газ – рідина», які, у свою чергу, залежать від наявності й концентрації розчинених солей або гетерополярних органічних сполук у воді.

Наявність вільної поверхневої енергії на межі розділу «повітря –

вода» і прагнення системи, згідно з другим законом термодинаміки, до мінімального її значення спричиняють скорочення поверхні бульбашки, що знаходиться у воді, доти, поки капілярний тиск повітря або газу в ньому не приведе до рівноваги системи [3, 11]. Тиск $p_к$ всередині бульбашки, розміри якої перевищують радіус дії міжмолекулярних сил, тобто більші або дорівнюють 0,2 мкм, визначається згідно з першим законом капілярності за формулою:

$$p_k = \sigma_{гр}(1/R + 1/r), \qquad (1.7)$$

де R і r – головні радіуси кривизни поверхні бульбашки.

Якщо бульбашка сферична, то $R = r = R_c$ і тоді:

$$p_k = 2\sigma_{гр} / R_c. \qquad (1.8)$$

Значення p_k суттєво впливає на міцність закріплення частинки на бульбашці, а також на жорсткість поверхні бульбашки при зміні її розміру.

Прагненням до зменшення вільної енергії пояснюється коалесценція (злипання) бульбашок повітря або крапель аполярних масел у воді, оскільки це веде до скорочення поверхні розділу «повітря – вода» або «аполярне масло – вода». Якщо в об'ємі води присутні краплі аполярних масел (вуглеводневих рідин) або гетерополярних органічних сполук (довголанцюгових спиртів, жирних кислот, амінів), які застосовуються при флотації як реагенти, то при зіткненні з бульбашкою вони можуть розтікатися по її поверхні. Умовою розтікання (за Дюпре і Гарді) є перевищення роботи адгезії W_a, тобто взаємодії молекул органічної рідини і води, над роботою когезії W_k, тобто взаємодії молекул органічної рідини між собою. Різниця між ними (за Гаркінсом) одержала назву коефіцієнт розтікання:

$$s = W_a - W_k. \qquad (1.9)$$

З урахуванням того, що у цьому випадку W_a характеризує роботу необхідну для розділення одиниці поверхні розділу «масло – вода» на дві поверхні: «газ – вода» і «газ – масло», тобто

$$W_a = \sigma_{вг} + \sigma_{мг} - \sigma_{мв},$$

а W_k відповідає подвійній роботі розриву стовпчика масла на дві поверхні «газ – масло», тобто

$$W_k = 2\sigma_{мг},$$

одержимо:

$$s = \sigma_{вг} - (\sigma_{мв} + \sigma_{мг}). \qquad (1.10)$$

Для більшості органічних рідин, що використовуються при флотації, коефіцієнт розтікання s має позитивне значення, отже їхнє розтікання по поверхні розділу «газ – вода» відбувається самопливом і супроводжується зменшенням вільної енергії.

Швидкість розтікання органічної рідини збільшується зі збільшенням коефіцієнта розтікання і зменшується зі збільшенням кривизни поверхні бульбашки. На швидкість розтікання впливають в'язкість дотичних фаз і наявність у них домішок. Процес розтікання супроводжується звичайно утворенням товстих плівок, які після взаємного насичення дотичних фаз на межі їхнього розділу можуть розпадатися з утворенням на поверхні бульбашки (в умовах рівноваги) моношару органічної рідини і лінзи надлишку рідини. При закріпленні бульбашки на частинці надлишок органічної рідини концентрується по лінії контакту твердої, рідкої та газоподібної фаз.

Створення моношару (або плівки) аполярного масла або гетерополярної сполуки на поверхні бульбашки призводить до суттєвого зниження рівноважного значення вільної енергії до значень характерних для поверхонь розділу органічна «газ – рідина». Динамічні умови пінної флотації спричиняють порушення адсорбційної рівноваги, напр., у результаті видовження бульбашки і зростання вільної енергії її поверхні до значень, що відповідають чистій поверхні розділу «газ – вода». Різниця питомої поверхневої енергії в динамічних і рівноважних умовах є кількісною характеристикою неврівноваженості

$$\Delta\sigma = \sigma_д - \sigma_p \qquad (1.11)$$

процесу формування адсорбційних шарів органічного реагенту на поверхні бульбашки. Неврівноваженість адсорбційних шарів органічних реагентів на поверхні бульбашки суттєво впливає на флотацію. Існує достатньо тісний кореляційний зв'язок між величиною $\Delta\sigma$ і флотаційною активністю реагентів, їхньою піноутворювальною здатністю, крупністю флотованих частинок і якістю продуктів флотації.

Внаслідок неврівноваженості сил, які діють з боку дотичних фаз, молекули поверхневого шару знаходяться в особливому енергетичному стані. Тому властивості рідини поверхневого шару відрізняються від властивостей рідини в об'ємі. Суміжні шари води називають гідратними шарами, які порівняно з водою в об'ємі мають підвищену в'язкість і знижену розчинність та швидкість дифузії розчинених речовин. Особливі властивості гідратних шарів обумовлені структурою розташування в них молекул води. При цьому структура і товщина гідратних шарів залежать від ступеня полярності дотичних фаз.

Структуру гідратного шару, що забезпечує мінімальне значення

вільної енергії системи «аполярна речовина (повітря) – полярна рідина (вода)», можна представити у вигляді шару молекул води на бульбашці, які стикаються з протилежними за знаком кінцями диполів (рис. 1.5 ***а***). Така структура приводить до взаємної компенсації дипольних моментів і різкого ослаблення взаємодії з молекулами води в об'ємі. У результаті цього товщина гідратного шару є мінімальною.

Заміна поверхні розділу «повітря – вода» поверхнею «аполярне масло – вода» суттєво не змінить структуру і товщину гідратного шару навколо краплини масла або бульбашки повітря, покритої маслом (рис 1.5 ***б***).

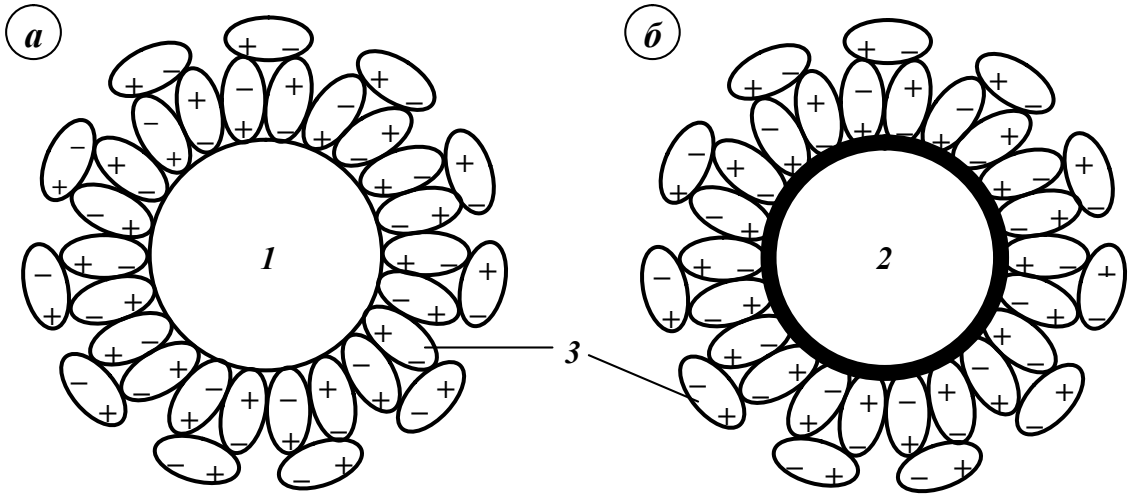


Рис. 1.5. Структура гідратного шару:
а – на поверхні розділу «повітря – вода»; *б* – на поверхні розділу «аполярне масло – вода».
1 – чиста повітряна бульбашка; 2 – повітряна бульбашка покрита маслом; 3 – гетерополярні молекули; 3 – диполі води.

Значні зміни полярності поверхні й структури гідратних шарів спостерігаються при закріпленні (адсорбції) на бульбашці гетерополярних молекул, які мають аполярний (вуглеводневий) радикал і полярну групу. Адсорбція таких молекул супроводжується вирівнюванням полярностей дотичних фаз і внаслідок цього зниженням вільної поверхневої енергії системи в результаті особливої орієнтації гетерополярних молекул на межі розділу «газ – рідина». Полярною частиною вони будуть звернені до полярної рідини – води, аполярним радикалом – до повітря. Таке розташування гетерополярних молекул на межі розділу фаз обумовлено тим, що диполі води, що активно взаємодіють з полярними групами молекул, практично не взаємодіють з аполярними (вуглеводневими) групами радикалу і прагнуть немовби виштовхнути їх у повітряну фазу. При малій кількості гетерополярних молекул на поверхні вони розташовуватимуться майже у площині поверхневого шару, а при великій кількості – перпендикулярно поверхні розділу «повітря – вода», тобто займатимуть положення, яке від-

повідає мінімальному значенню вільної поверхневої енергії. Однак така орієнтація гетерополярних молекул призводить до поляризації поверхні бульбашки і однакової орієнтації молекул води, яка поширюватиметься, поступово слабшаючи, у глибину рідини, поки не порушиться тепловим рухом. У результаті цього навколо бульбашки може утворитися значний за товщиною (до 10^{-5} см) гідратний шар (рис. 1.6).

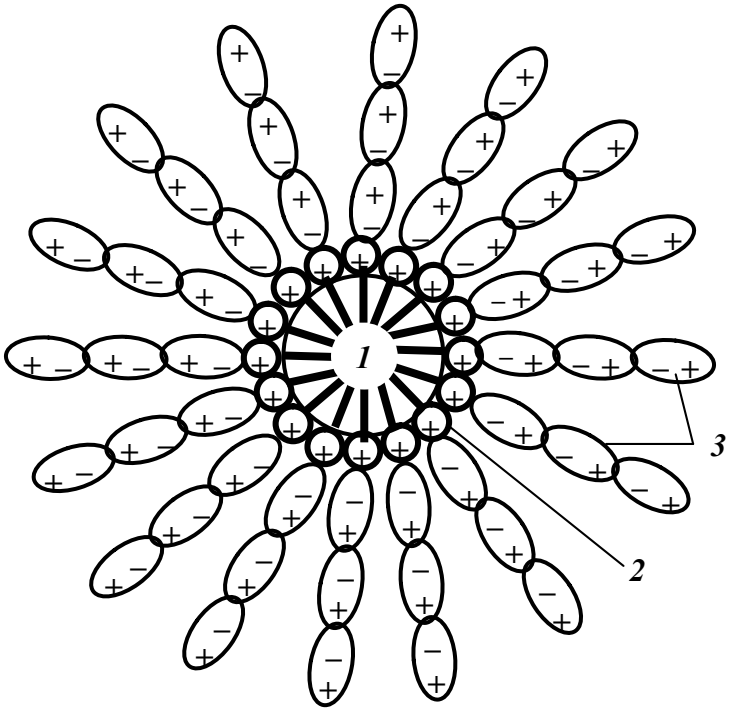


Рис. 1.6. Структура гідратного шару на поверхні повітряної бульбашки, вкритої молекулами гетерополярної речовини.
1 – повітряна бульбашка; 2 – гетерополярні молекули; 3 – диполі води.

Аналогічне явище в присутності гетерополярних молекул спостерігається також на поверхні розділу «крапля аполярного масла – вода» або «повітряна бульбашка покрита маслом – вода», оскільки у даному випадку не існує принципової різниці між повітряною бульбашкою і краплиною аполярного масла. Адсорбція гетерополярних молекул зменшує ступінь гідрофобності поверхні розділу «аполярне масло – вода».

Утворення товстих гідратних шарів навколо бульбашок і крапель приводить:

– по-перше, до зростання жорсткості їхньої поверхні та наближення її форми до сферичної. Оскільки сфера є однією з найменш вигідних у гідродинамічному відношенні форм, швидкість підйому бульбашок і крапель при цьому зменшиться, а тривалість перебування їх у пульпі збільшиться;

– по-друге, наявність гідратних шарів на поверхні бульбашок і крапель утруднює їхню коалесценцію. Термодинамічна ймовірність її

може бути реалізована тільки за певних витрат енергії активації, необхідної для руйнування гідратних шарів, наприклад, за рахунок кінетичної енергії зіткнення бульбашок або крапель.

Усе це спричиняє збільшення концентрації і стійкості бульбашок та крапель аполярних масел у пульпі.

1.2.2. Властивості поверхні розділу «вода – мінерал»

У фізиці твердого тіла за переважним типом хімічного зв'язку прийнята така класифікація кристалів [10]:

– металічні (*Na, Al, Cu, Ag, Zn, Fe* та ін.);

– йонні (*NaCl, MgO, LiF* та ін.);

– ковалентні (*C, Si* та ін.);

– молекулярні (кристали багатьох органічних речовин).

Металічні кристали характеризуються специфічною електронною структурою, високою електро- і теплопровідністю.

Йонні кристали в структурному відношенні являють собою позитивні й негативні йони, що правильно чергуються. Сили притягання і відштовхування між йонами визначають стан рівноваги і характерні для кожного кристалу міжйонні відстані. Йонні кристали у більшості випадків є діелектриками, незначна електропровідність яких обумовлена дифузним переміщенням йонів. Йонний зв'язок утворюється завдяки переходу електронів від однієї хімічної складової кристала до іншої. У хімічних сполуках деякі атоми прагнуть захопити електрони та утворити негативні йони, тоді як інші атоми втрачають електрони і стають позитивними йонами. У наведеному ряду елементи розташовані таким чином, що в хімічних сполуках атоми, що стоять зліва, віддають електрони атомам, що стоять справа:

Li, Rb, K, Ca, Na, Al, Zn, Cd, Sn, H, Cu, Hg, Br, Cl, F.

Ковалентні кристали представлені сполуками, хімічні зв'язки у яких обумовлюють спарені електрони. Такі кристали можна знайти серед органічних сполук, напівпровідників і діелектриків, у результаті чого електропровідність ковалентних кристалів змінюється в широкому діапазоні.

Молекулярні кристали утворюються у тих елементах або сполуках, для яких електронні переходи між атомами допустимі у малому ступені. Молекулярний зв'язок характерний для благородних газів, водню, кисню, метану та інших насичених молекул вуглеводнів у твердому стані. Молекулярним кристалам притаманні властивості ізоляторів.

Відмінності типів кристалів обумовлені різними зв'язками між

елементами кристалу. Електростатичний (йонний) тип зв'язку в йонних кристалах (хлористий натрій), ковалентний зв'язок у великої групи кристалів, який здійснюється спареними електронами вуглецевих атомів (алмаз), сили Ван-дер-Ваальса, характерні для кристалів благородних газів й органічних сполук (напр., кристалічний аргон), і металічний зв'язок, що здійснюється електронним газом (кристали металів), показані на рис. 1.7.

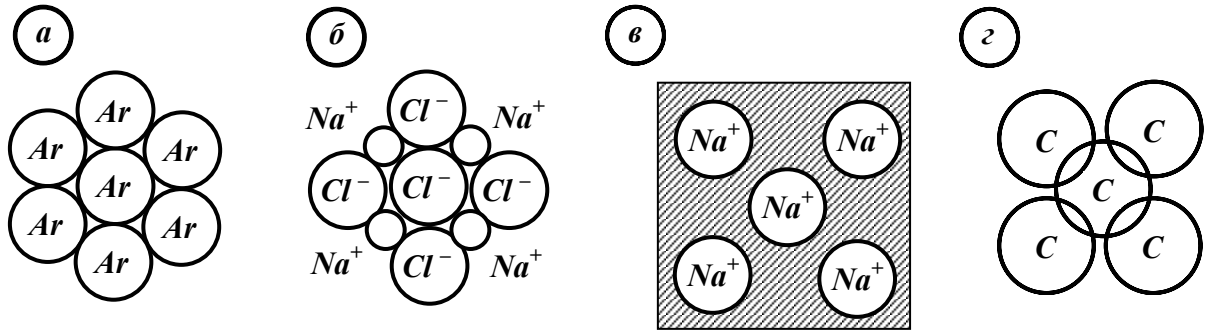


Рис. 1.7. Типи зв'язку в кристалах.
а – сили Ван-дер-Ваальса (кристалічний аргон); б – йонний зв'язок (хлористий натрій); в – металічний зв'язок (металічний натрій, заштрихована зона – електронний газ); г – ковалентний зв'язок; г – ковалентний зв'язок (алмаз).

Властивості поверхні розділу «вода – мінерал» залежать від кристалічнохімічної будови мінералу, яка визначає характер, кількість і розташування зв'язків, що утворилися при подрібненні. Гідрофільна поверхня мінералу характеризується наявністю або переважанням ненасичених йонних або атомних зв'язків, у результаті чого ця поверхня добре змочується водою і активно взаємодіє з нею. Гідрофобна поверхня мінералу відрізняється наявністю або переважанням слабких молекулярних сил зв'язку, тому ця поверхня є малоактивною щодо води. Чим більше зв'язків зруйновано і чим вони сильніші, тим більше полярність і заряд поверхні.

Оголення на поверхні мінералу сильних (йонних і некомпенсованих ковалентних) зв'язків приводить до повного змочування поверхні водою і, навпаки, тіла, при розколюванні яких оголюються переважно слабкі (молекулярні) або сильні, але взаємно компенсовані зв'язки, змочуються водою не повністю і характеризуються природною флотованістю [36]. Характер зв'язків, що оголюються при розколюванні, в основному й обумовлює змочуваність мінералів (табл. 1.2).

Енергія взаємодії води з різними йонами мінералу неоднакова, тому йони одного знака переходять у розчин у більшій кількості, ніж йони іншого знака.

Таблиця 1.2. – Характер ненасичених зв'язків на поверхні мінералів

Зв'язки оголені при розколюванні	Особливості структури кристалів	Приклади	Природна флотованість
Сильні (йонні, металічні й некомпенсовані ковалентні)	Кристалічні ґратки можуть мати різну структуру; елементи кристалічної ґратки зв'язані між собою ковалентними, йонними або металічними зв'язками	Барит, кальцит, кварц, слюда, польові шпати	Не володіють
Взаємно компенсовані ковалентні	Координаційні кристалічні ґратки (типу PbS, ZnS) побудовані з атомів, зв'язаних йонно-ковалентними зв'язками. На площині розколу сусідні атоми "гасять" свої обірвані зв'язки	Галеніт, сфалерит, пірит	Слабка
Молекулярна і незначна частка сильних	Кристалічна ґратка побудована з шарів атомів або йонів. Атоми, що складають шари, зв'язані між собою сильними хімічними зв'язками. Шари ґратки зв'язані молекулярними зв'язками, які в основному оголюються при розколюванні кристалу. При розламуванні шарів ґратки можливе часткове оголювання сильних хімічних зв'язків, але їхня частка незначна	Графіт, тальк, молібденіт	Володіють
Молекулярні	У вузлах кристалічної ґратки знаходяться молекули, що зв'язані між собою слабими молекулярними зв'язками	Сірка, йод, насичені вуглеводні	Володіють

У результаті цього електронейтральність поверхні порушується і поверхня отримує заряд, протилежний тим йонам, що переважно переходять у розчин. Таким чином, на межі розділу «мінерал – вода» утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ). Виникнення заряду на поверхні мінералу й утворення подвійного електричного шару може відбуватися також і в результаті переважної адсорбції мінералом із розчину йонів одного знака порівняно з йонами іншого знака. Збільшення електричного заряду поверхні утруднює перехід йонів протилежного знака у розчин із кристалічної ґратки мінералу. Зрештою, встановлюється стан рівноваги між розчином і твердою поверхнею,

яка буде оточена подвійним електричним шаром, структура якого схематично зображена на рис. 1.8 ***а***.

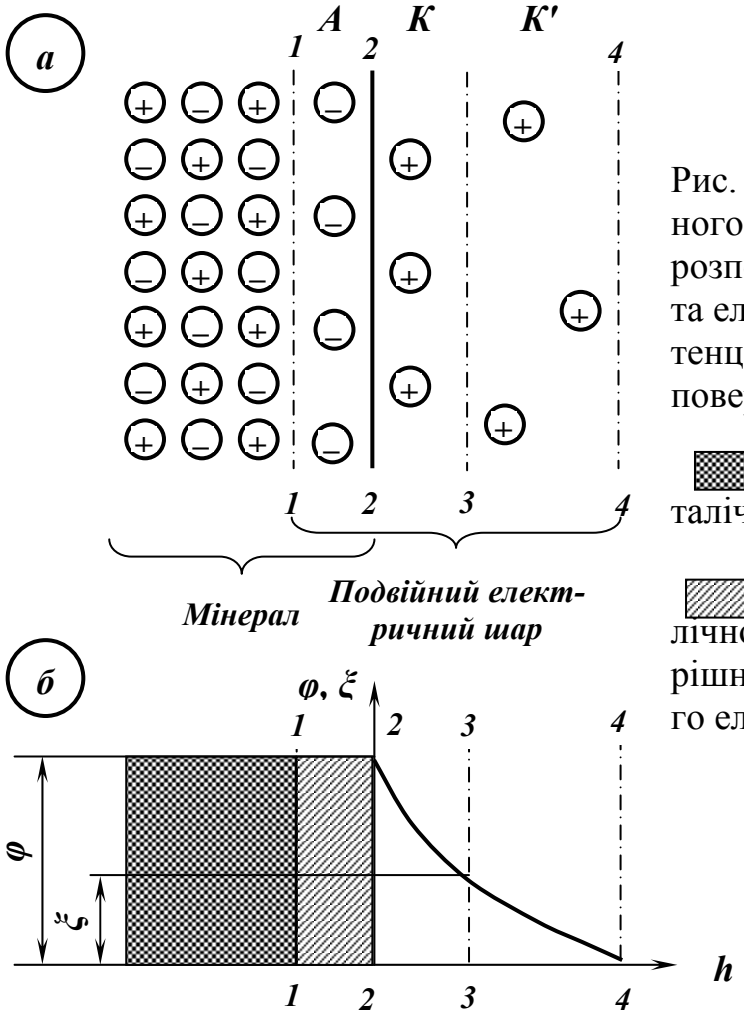


Рис. 1.8. Структура подвійного електричного шару і розподіл термодинамічного φ та електрокінетичного ξ потенціалів (h – відстань від поверхні мінералу).

– незмінений шар кристалічної гратки мінералу;

– змінений шар кристалічної гратки мінералу (внутрішня обкладинка A подвійного електричного шару).

Якщо припустити, що у розчин із зовнішнього шару A кристалічної ґратки мінералу, розташованого між лініями 1–1 та 2–2, переходять переважно катіони, то у цьому випадку поверхня мінералу здобуває негативний заряд. Після того як між розчином і твердою фазою встановиться рівновага, вправо від лінії 1–1, яка є межею між зміненим і незміненим шарами ґратки мінералу, будуть знаходитися переважно аніони мінералу, і саме цей шар буде заряджений негативно (у крайньому випадку, як показано на рис. 1.8 ***а***, у цьому шарі будуть тільки аніони). Указана частина подвійного електричного шару називається його внутрішньою обкладинкою і позначена буквою A, тому що цей шар складається в основному із аніонів мінералу. Йони внутрішньої обкладинки A подвійного електричного шару розташовані упорядковано і міцно зв’язані з кристалічною ґраткою мінералу. Фізичною межею мінералу і водного розчину є лінія 2–2. Безпосередньо за цією межею розташовано наступний упорядкований шар йонів, заряджених позитивно, тобто катіонів. Катіони, що безпосередньо прилягають до внутрішньої обкладинки подвійного електричного шару,

міцно зв'язані з зарядженою поверхнею мінералу і при русі мінеральної частинки відносно оточуючого середовища рухаються разом із нею. Ці катіони, розташовані у шарі *К*, складають щільну частину зовнішньої обкладинки подвійного електричного шару (шар Штерна). Віддалені від внутрішньої обкладинки катіони зв'язані з нею слабше і при переміщенні мінеральної частинки у середовищі відстають від неї. Цей шар йонів протилежного знаку (шар *К′*) називають дифузним або шаром Гюї. Лінія 4–4 є межею між дифузним шаром і середовищем, що практично не містить катіонів.

Подвійний електричний шар може також утворюватись на поверхні бульбашки (поверхні розділу «повітря – вода») і краплини аполярного масла у воді (поверхні розділу «масло – вода») при адсорбції на міжфазній поверхні, напр., гетерополярних йонів або молекул [3, 10, 11].

Оскільки поверхня частинки має заряд, у просторі, що оточує частинку, виникає електричне поле, характер зміни потенціалу якого по мірі віддалення від поверхні мінералу показано на рис. 1.8 ***б***. Потенціал φ поля на міжфазній поверхні називається повним або термодинамічним, а на межі шарів Штерна і Гюї – електрокінетичним або дзета-потенціалом ξ.

Значення φ-потенціалу мінералу залежить від концентрації потенціал-визначальних йонів (тобто йонів, з яких складається мінерал, і йонів, що їм ізоморфні). Величина φ-потенціалу характеризується як різниця потенціалів між йонами зовнішньої обкладинки, з одного боку, і йонами внутрішньої обкладинки (зліва від лінії 2–2) – з іншого.

Величина ξ-потенціалу характеризується як різниця потенціалів сукупності йонів дифузного шару й усіх йонів зліва від лінії ковзання 3–3 з урахуванням їхніх знаків. Значення ξ-потенціалу змінюється при варіюванні концентрації будь-яких електролітів у розчині.

Термодинамічний потенціал виникає на межі розділу «поверхня мінералу – рідина», а електрокінетичний – на поверхні ковзання 3–3, тому він є частиною термодинамічного.

Залежність між вільною поверхневою енергією σ, потенціалом φ і зарядом ε поверхні описується першим рівнянням Ліппмана:

$$\partial\sigma/\partial\varphi = -\varepsilon. \qquad (1.12)$$

З рівняння (1.12) витікає, що максимальне значення σ відповідає нульовому значенню ε, тобто мінімальній полярності поверхні, яка знаходиться в контакті з високополярною рідиною – водою, що відповідає умові максимальної різниці полярностей дотичних фаз. Збільшення заряду поверхні призводить до її поляризації і зменшення різниці в полярності дотичних фаз (мінералу й води), а також і до зме-

ншення значення вільної поверхневої енергії (рис. 1.9, крива 1). Висхідна гілка капілярної кривої належить при цьому до позитивно зарядженої поверхні, а спадна – до негативно зарядженої. Якщо мінерал буде знаходитися не у воді, а в аполярній рідині, то закономірність значень зміниться на протилежну (рис. 1.9, крива 5).

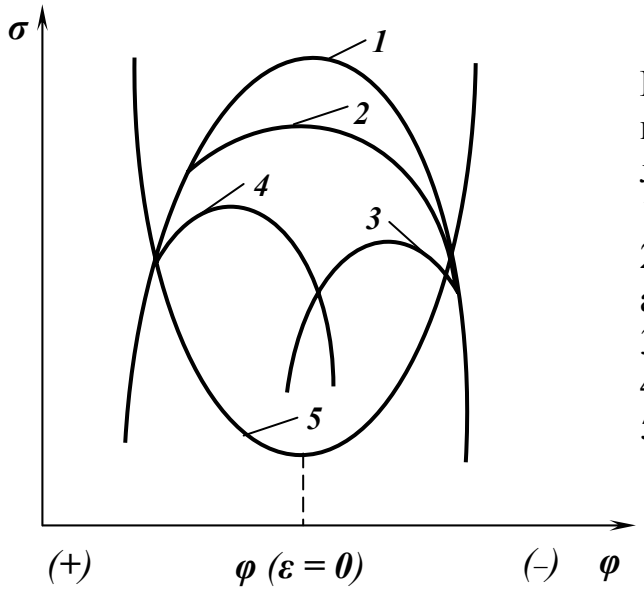


Рис. 1.9. Залежність вільної поверхневої енергії від потенціалу поверхні мінералу:
1 – у чистій полярній рідині;
2 – у присутності поверхнево-активних молекул;
3 – у присутності катіонів;
4 – у присутності аніонів;
5 – в аполярній рідині.

Заряд ε поверхні й термодинамічний потенціал φ, що ним визначається, відіграють велику роль при взаємодії реагентів і молекул води з мінералом.

Так, наприклад, негативний заряд поверхні утруднює адсорбцію аніонів і полегшує адсорбцію катіонів поверхнево-активних речовин, які різко знижують значення вільної поверхневої енергії, особливо при потенціалах більш негативних, ніж потенціал точки максимуму (рис. 1.9, крива 3). Позитивний заряд поверхні приводить до протилежної дії (рис. 1.9, крива 4). Адсорбція молекул поверхнево-активних речовин і зменшення вільної поверхневої енергії досягають максимального значення в області потенціалів, близьких потенціалу нульового заряду (рис. 1.9, крива 2). Адсорбція аніонів унеможливлюється при достатньо великому негативному, а катіонів – позитивному заряду поверхні. Адсорбція молекул утруднюється при зростанні заряду будь-якої полярності (рис. 1.9, криві 2 – 4).

За значенням величини вільної поверхневої енергії та залежно від концентрації йонів і молекул поверхнево-активних речовин у розчині можна розрахувати (за рівнянням Гіббса) їхню абсорбцію на досліджуваній поверхні. За залежністю вільної поверхневої енергії від потенціалу можна визначити поверхневу щільність заряду, а за залежністю адсорбції від потенціалу – орієнтацію молекул в адсорбційному шарі й характер їхньої взаємодії між собою.

Дипольні молекули води можуть закріплюватися (адсорбувати-

ся) на поверхні мінералу в результаті електростатичного притягання їх зарядженими йонами поверхні, міжмолекулярної взаємодії з поверхнею, утворення водневих і координаційних зв'язків з йонами або молекулами поверхневого шару. Структура гідратних шарів на поверхні мінералу при цьому визначатиметься кількісним співвідношенням різнойменних зарядів, на яких можуть закріплюватися та взаємно розташовуватися молекули води.

За наявності на поверхні тіла сильного некомпенсованого електричного поля (з високим значенням його потенціалу) молекула води завдяки йон-дипольному зв'язку з поверхневими йонами поляризується та орієнтується протилежними полюсами диполів до мінеральної поверхні. Така орієнтація може поширюватися, поступово слабшаючи, у глибину рідини на великі відстані, поки не обірветься тепловим рухом. У результаті цього (при відсутності органічних реагентів на поверхні), як і на поверхні бульбашок в присутності гетерополярних молекул (див. рис. 1.6), утворюється значний за товщиною гідратний шар однобічно орієнтованих молекул води (рис. 1.10 ***а***). Такий стан поверхні й будова гідратного шару відповідають її гідрофільним властивостям.

При рівномірному розподілі різнойменно заряджених йонів і низьких значеннях потенціалу будова гідратного шару на поверхні частинок інша. Однакова кількість позитивних і негативних зарядів на поверхні мінералу та їхнє чергування призводять до того, що адсорбовані на них сусідні молекули води орієнтовані протилежними кінцями диполів. Антипаралельне розташування дипольних молекул води на поверхні йонного кристалу повинно приводити, як і на поверхні бульбашок при відсутності гетерополярних йонів і молекул (див. рис. 1.5), до значної компенсації їхніх дипольних моментів або безпосередньо сусідніми молекулами, або додатковими молекулами води (рис. 1.10 ***б***).

Утворення замкненого зв'язку між сусідніми антипаралельно розташованими молекулами води спричиняє ослаблення їхньої взаємодії з молекулами води в об'ємі. Такий стан поверхні й будова гідратного шару відповідають гідрофобним властивостям поверхні.

Окрім розглянутих вище, повинні бути гідратні шари, які мають проміжні властивості. Ступінь гідрофобності або гідрофільності поверхні при цьому залежить в основному від ступеня упорядкованості розташованих на ній різнойменно заряджених йонів.

Причиною зміни співвідношення різнойменно заряджених йонів на поверхні та виникнення заряду є або переважна адсорбція з розчину йонів одного знака (потенціалвизначних) зі складу тих, що входять до складу мінералу (напр., при високій їхній концентрації у розчині), або переважний перехід йонів одного знака з поверхні у розчин.

Останнє може бути наслідком різної енергії гідратації катіонів і аніонів мінералу, а також різного ступеня їхнього гідролізу при зміні *pH* середовища і взаємодії з йонами і молекулами інших речовин. У свою чергу, *pH* можна регулювати за допомогою флотаційних реагентів.

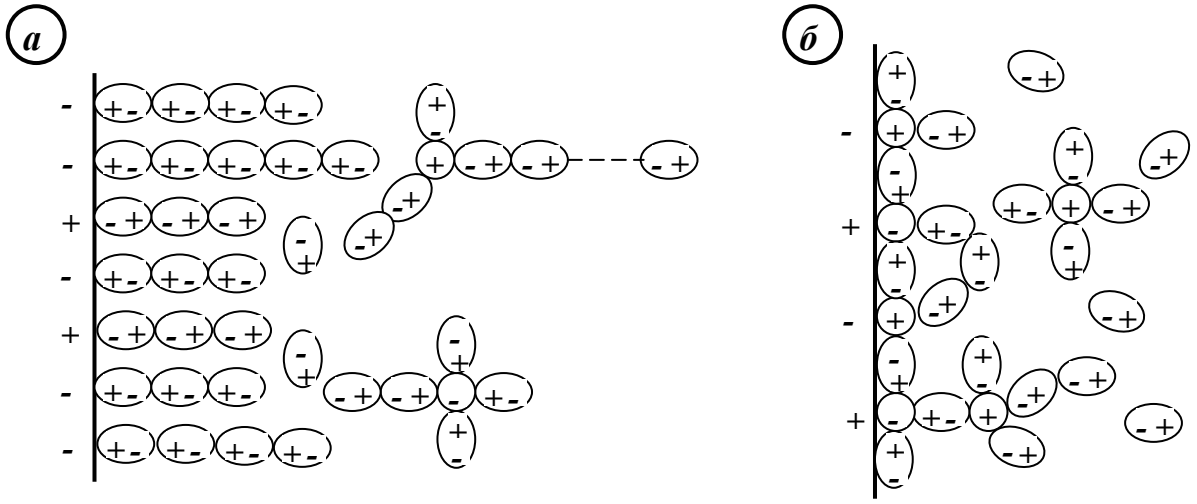


Рис. 1.10. Схема паралельної (*а*) і антипаралельної (*б*) орієнтації молекул води на поверхні мінералів.

В усіх випадках збільшення заряду характеризує зростання кількості однойменно заряджених частинок на поверхні й утворення гідратного шару з паралельним розташуванням молекул води (рис. 1.10 ***а***), що веде до гідрофілізації поверхні. Витиснення диполів води з такої поверхні йонами реагенту спостерігається тільки у тому випадку, якщо вони міцніше зв'язуються з мінералом, ніж з дипольними молекулами води. Найбільше послаблення зв'язку між молекулами води гідратного шару і молекулами води в об'ємі спостерігається при потенціалі нульового заряду. У цьому випадку на поверхні можливе упорядковане розташування йонів протилежного знака і гідрофобізація поверхні, що обумовлено в основному замиканням зв'язків сусідніх антипаралельно розташованих молекул води на поверхні частинки (рис. 1.10 ***б***).

На поверхні розділу «тверде – рідина» при адсорбції реагенту збирача виникають дві межі (рис. 1.11): «тверде – полярна група збирача» (межа *А*) і «аполярна група збирача – вода» (межа *Б*).

Поверхнева енергія межі *Б*, що володіє гідрофобними властивостями, буде більшою, ніж поверхнева енергія вихідної межі розділу «тверде – рідина», а поверхнева енергія межі *А* – значно меншою, особливо якщо вона відповідатиме енергії хімічного зв'язку полярної групи збирача з поверхнею. Завдяки цьому загальна вільна енергія усього поверхневого шару зменшиться, тобто процес закріплення

збирача і гідрофобізація поверхні не будуть суперечити другому закону термодинаміки. На рис 1.11 зображена приблизна зміна щільності поверхневої вільної енергії на ділянках, покритих збирачем (крива 2) і вільних від нього (крива 1). Завдяки взаємодії полярної групи збирача з мінералом загальна поверхнева енергія усієї системи зменшилася (площа під кривою 2 менше площі під кривою 1). Одночасно слабкий зв'язок аполярних груп збирача з водою призведе до утворення гідрофобної поверхні та зменшення змочуваності твердого тіла.

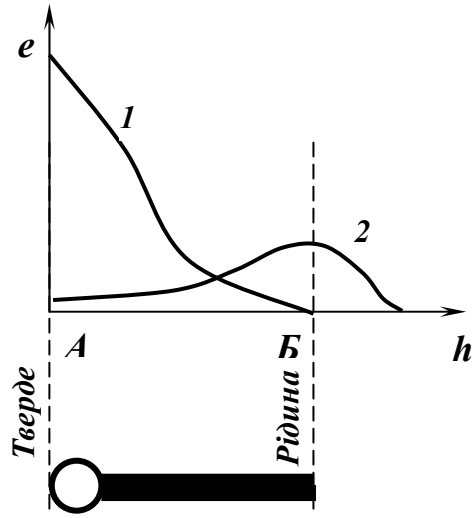


Рис. 1.11. Зміна щільності *e* вільної поверхневої енергії на ділянках, покритих збирачем (2) і вільних від нього (1).

Закріплення крапель аполярного масла на поверхні гідрофільних мінералів не відбувається, якщо цей процес супроводжується збільшенням вільної енергії системи в результаті заміни поверхні контакту «вода – полярний мінерал» з малим значенням $\sigma_{рт}$ (через малу різницю у полярності дотичних фаз), поверхнею розділу «аполярне масло – полярний мінерал» з більшим значенням $\sigma_{рт}$ (через велику різницю у полярності цих фаз). З цієї причини на поверхні гідрофільних мінералів не повинно відбуватися виділення мікробульбашок повітря. Закріплення крапель масла і виділення мікробульбашок повітря може спостерігатися тільки на поверхні достатньо гідрофобних мінералів. У цьому випадку зменшення вільної енергії поверхні «масло – вода» (або «повітря – вода») на площі контакту краплі або бульбашки з мінералом перевищує зростання вільної енергії при заміні поверхні контакту «вода – мінерал» поверхнею «масло – мінерал» (або «повітря – мінерал»), тобто супроводжується зменшенням вільної енергії усієї системи. Повне розтікання крапель аполярного реагенту або бульбашок повітря на поверхні деяких мінералів у воді неможливе, тому що полярність їхньої поверхні завжди більше полярності масла або повітря.

Зміна питомої поверхневої енергії *e* прошарку води, що знахо-

диться між твердою і газоподібною фазами, при зміні його товщини h залежить від ступеня гідрофобності твердої поверхні (рис. 1.12).

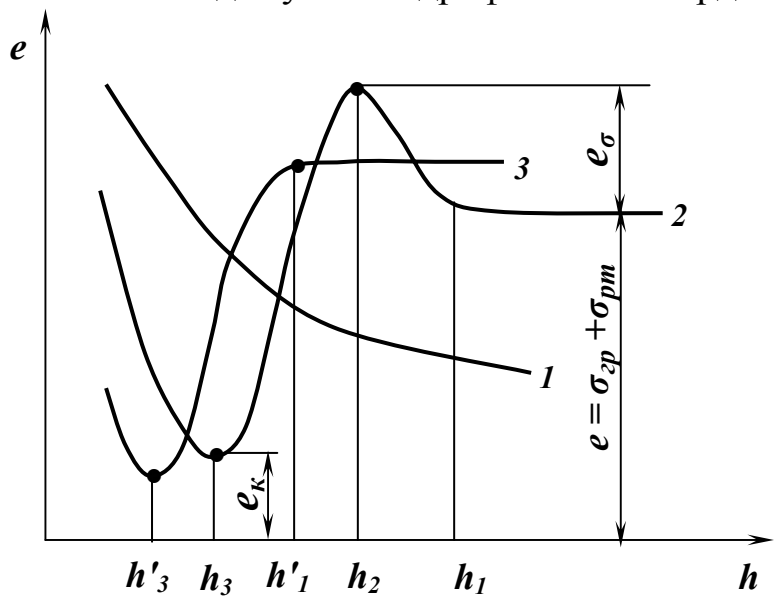


Рис. 1.12. Зміна щільності вільної поверхневої енергії прошарку води між твердою поверхнею частинки і бульбашкою повітря при їхньому зближенні.
1 – поверхня твердої фази гідрофільна; **2** – гідрофільно-гідрофобна мозаїчність (загальний випадок); **3** – поверхня твердої фази гідрофобна.

У загальному випадку (рис. 1.12, крива ***2***), у початковий період зближення бульбашки і частинки, вода з прошарку видаляється легко і, поки гідратні шари частинки та бульбашки не зіткнулися, поверхнева енергія прошарку залишатиметься постійною та дорівнюватиме сумі значень поверхневої енергії на межах розділу «газ – вода» і «вода – тверде»: $e = \sigma_{гр} + \sigma_{рт}$. З моменту зіткнення гідратних шарів, при товщині прошарку h_1, подальше зближення бульбашки і частинки неможливе без додаткової роботи на подолання розклинювальної сили, яка дорівнює величині енергетичного бар'єру e_σ.

Згідно з теорією стійкості ліофобних (гідрофобних) колоїдів і з урахуванням природи міжмолекулярних взаємодій, Б. В. Дерягін виділяє три складові розклинювального тиску $p(h)$: електростатичну $p_e(h)$, молекулярну $p_м(h)$ і структурну $p_c(h)$:

$$p(h) = p_e(h) + p_м(h) + p_c(h). \qquad (1.13)$$

Складова $p_e(h)$ виникає в результаті перекриття або деформації подвійних електричних шарів, розташованих на межах розділу «газ – рідина» і «рідина – тверде», і появи електричних зарядів. Складова $p_м(h)$ характеризує молекулярні дисперсійні сили взаємодії молекул водного прошарку як з поверхнею твердого тіла, так і між собою. Складова $p_c(h)$ залежить від ступеня гідратованості (гідрофобності або гідрофільності) поверхні і виявляється, якщо взаємодія мо-

лекул води між собою менше, ніж їхня взаємодія з поверхнею твердого тіла [3, 11].

Крім того, виділяють адсорбційну складову $p_a(h)$ розклинюючого тиску, пов'язану з перекриттям дифузних адсорбційних шарів нейтральних молекул у нейонних розчинах, та стеричну складову $p_{ст}(h)$, обумовлену стеричною взаємодією адсорбційних шарів ПАР або полімерів.

Енергетичний бар'єр зменшується, якщо: 1) потенціали частинок і бульбашок сильно відрізняються або їхні поверхні протилежно заряджені; 2) зменшується радіус дії електростатичних сил (за рахунок стиснення дифузної частини подвійного електричного шару при збільшенні йонної сили розчину в присутності електролітів); 3) збільшується ступінь гідрофобності частинок; 4) зменшується товщина гідратних шарів на їхній поверхні. Енергетичний бар'єр зростає, якщо: 1) зменшується ступінь гідрофобності частинок; 2) збільшується товщина гідратних шарів на їхній поверхні; 3) зростає значення потенціалів при однойменному заряді поверхні частинок і бульбашок.

Подолання енергетичного бар'єру (при товщині прошарку h_2) спричиняє перебудову гідратних шарів, що супроводжується їхнім розривом. Притягання між бульбашкою і частинкою з однойменними, але різними за значенням потенціалами є наслідком взаємодії подвійних електричних шарів на їхній поверхні. У результаті деформації дифузних частин подвійних електричних шарів, після подолання енергетичного бар'єру відбувається їхнє злиття в один дифузний шар одного знака, який притягується з обох боків до однойменно заряджених поверхонь іншого знака.

Зближення фаз до товщини h_3 відбувається самовільно зі зменшенням питомої вільної поверхневої енергії до значення $e_к$. При товщині прошарку h_3 поверхнева енергія системи є найменшою і система перебуває у стані стійкої рівноваги. Прошарок води між газоподібною і твердою фазами відповідає мінімальному значенню поверхневої енергії при закріпленні частинки на поверхні розділу «газ – вода» і називається залишковим гідратним шаром. Товщина залишкового гідратного шару змінюється від 1 до 150 нм. Залишковий гідратний шар стійко зв'язаний з твердою поверхнею, тому його видалення при подальшому зближенні бульбашки і твердої поверхні призводить до значного зростання вільної енергії, що пов'язано з великими витратами зовнішньої енергії.

Залежність $e = f(h)$ для гідрофільної поверхні твердої фази зо-

бражена кривою ***1*** на рис. 1.12. У цьому випадку при зближенні твердої і газоподібної фаз (при товщині прошарку меншому ніж сумарна товщина гідратних шарів бульбашки і частинки) діє розклинювальна сила, тому закріплення частинки на поверхні «газ – вода» неможливе.

Крива ***3*** (рис. 1.12) відповідає повністю гідрофобній поверхні твердої фази. У цьому випадку енергетичного бар'єру немає. На всьому відрізку від h_1' до h_3' спостерігається самовільне зближення фаз. Товщина залишкового гідратного шару після закріплення частинки дорівнює h_3'.

На практиці такий випадок реалізується рідко навіть для мінералів, які володіють природною гідрофобністю, оскільки у більшості випадків частинка і бульбашка повітря заряджені однойменно. У природі найчастіше зустрічаються гідрофільно-гідрофобні мінерали, для яких залежність $e = f(h)$ характеризується кривою ***2*** і флотація можлива тільки після попередньої гідрофобізації їхньої поверхні флотаційними реагентами.

1.3. Крайовий кут змочування

Здатність мінералів закріплюватися на поверхні розділу «повітря – вода» (або у загальному випадку «газ – рідина») залежить від ступеня полярності мінеральної поверхні, енергії взаємодії її з молекулами води (рідини) і змочуваності водою (рідиною).

Найважливішим виявленням взаємодії мінералів з водою є змочування їхньої поверхні в результаті гідратації поверхні мінералу. Остаточні результати взаємодії мінералу з водою залежать не тільки від величини вільної поверхневої енергії мінералу, але й від енергії взаємодії молекул води між собою [3, 10, 11, 36].

Взаємне притягання молекул однієї і тієї ж речовини (напр., рідини) називається *когезією* і характеризується величиною роботи когезії (Дж/м^2), яку необхідно виконати для розриву стовпа рідини перетином 1 м^2 на два стовпа того ж перетину. Взаємне притягання молекул двох фаз (напр., води і мінералу), яке виявляється на поверхні їхнього розділу, називається *адгезією*. Притягання однієї фази іншою через поверхню їхнього розділу потребує витрати енергії. Робота, віднесена до одиниці площі поверхні розділу, називається роботою адгезії (Дж/м^2). Робота адгезії дорівнює сумі поверхневих енергій обох фаз мінус міжфазна поверхнева енергія на поверхні їхнього розділу:

$$W_a = \sigma_{рг} + \sigma_{гт} - \sigma_{рт}, \qquad (1.14)$$

де $\sigma_{гт}$, $\sigma_{рт}$, $\sigma_{гр}$ – поверхневий натяг (поверхнева енергія) на межі розділу фаз «газ – тверде», «рідина – тверде» і «газ – рідина», Н/м.

Гідратація поверхні мінералу відбувається, якщо енергія взаємодії її з молекулами води – енергія адгезії W_a – більше енергії взаємодії молекул води між собою, тобто енергії когезії $W_к$. Чим більше співвідношення $W_a / W_к$, тим краще мінерал змочується водою і, відповідно, тим гірше флотується.

Змочуваність поверхні твердого при зіткненні трьох фаз (тверде, рідина, газ) характеризується величиною рівноважного *крайового кута змочування*, який являє собою кут, що утворюється поверхнею розділу двох фаз із поверхнею третьої фази. Крайовий кут змочуваності Θ вимірюється у бік рідкої фази. На рис. 1.13 наведені крайові кути змочуваності для тіл різного ступеня гідрофобності та різних положень дотичних фаз.

Теоретично величина крайового кута змочування Θ може змінюватись від 0° (у випадку абсолютної гідрофільності мінералу, тобто повного змочування поверхні мінералу водою) до 180° (у випадку абсолютної гідрофобності мінералу, тобто повного незмочування поверхні мінералу водою). Крайовий кут змочування залежить від сил поверхневого натягу на поверхні розділу фаз. Лінія, по якій поверхня розділу газ-рідина стикається з поверхнею твердого тіла, називається *периметром змочування*. Розтікання краплі води по поверхні мінералу припиниться при зрівноваженні сил поверхневого натягу:

$$-\sigma_{гт} + \sigma_{рт} + \sigma_{гр} \cdot \cos\Theta = 0,$$

звідки виводиться формула Юнга-Неймана:

$$\cos\Theta = (\sigma_{гт} - \sigma_{рт}) / \sigma_{гр}. \qquad (1.15)$$

Менші значення крайового кута змочування відповідають гідрофільним поверхням, які добре змочуються водою. Гідрофобним частинкам, на поверхні яких молекули води утримуються неміцно, відповідають більші значення крайового кута змочування. Таким чином, чим менше змочуваність мінеральної поверхні водою, тим більше ступінь її гідрофобності та величина крайового кута змочуваності. Абсолютно гідрофобні тіла – невідомі. Найбільшою гідрофобністю володіє парафін, крайовий кут якого дорівнює 112°. У більшості випадків практика флотації має справу з мінералами, величина крайових кутів на поверхні яких менше 90°. З поверхні гідрофобних частинок повітря легко витискує воду, а з поверхні гідрофільних частинок вода легко витискує повітря.

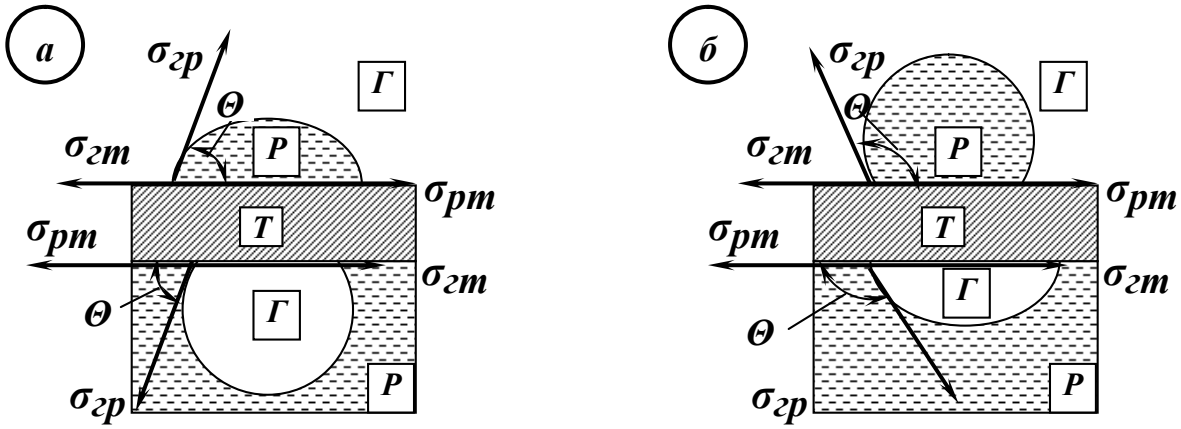


Рис. 1.13. Рівноважні крайові кути змочування для тіл різного ступеня гідрофобності (*а* – гідрофільна мінеральна поверхня; *б* – гідрофобна мінеральна поверхня).

Зміна змочуваності мінералів при їх флотації здійснюється введенням у пульпу флотаційних реагентів. Флотаційні реагенти впливають на гідратні шари і змінюють їхню товщину та стійкість. Тому підготовка мінеральної поверхні до флотації зводиться до подачі визначених реагентів, що приводить до різкого збільшення гідрофобності флотованих частинок і гідрофільності нефлотованих, тобто до збільшення гідрофобно-гідрофільної контрастності флотованої мінеральної сировини.

1.4. Гістерезис змочування

Явище гістерезису має місце у багатьох фізичних і фізико-хімічних процесах, у тому числі в процесі флотації. У цьому випадку явище гістерезису виявляється у тому, що утруднює досягнення рівноважного значення крайового кута змочування, яке відповідає мінімальній величині вільної енергії системи [3, 10, 36].

При переміщенні периметру змочування по поверхні твердого тіла звичайно виникає протидіюча йому гістерезисна сила (рис. 1.14 ***а***). Якщо рідка фаза тисне на газоподібну, то виникає гістерезисна сила ψ_1, спрямована у середину рідкої фази, а якщо газоподібна фаза тисне на рідку, то виникає гістерезисна сила ψ_2, спрямована у середину газоподібної фази.

Гістерезисні сили ψ_1 і ψ_2 не однакові, різні при цьому й гістерезисні крайові кути натікання $\Theta_н$ і відтікання $\Theta_в$. Якщо рідка фаза наступає на газоподібну, то при деякому значенні гістерезисного крайового кута натікання досягається рівновага сил:

$$\sigma_{рт} + \sigma_{гр} cos\Theta_н + \psi_1 = \sigma_{гт},$$

звідки

$$cos\Theta_н = (\sigma_{гт} - \sigma_{рт})/\sigma_{гр} - \psi_1/\sigma_{гр} = cos\Theta - \psi_1/\sigma_{гр}\,. \qquad (1.16)$$

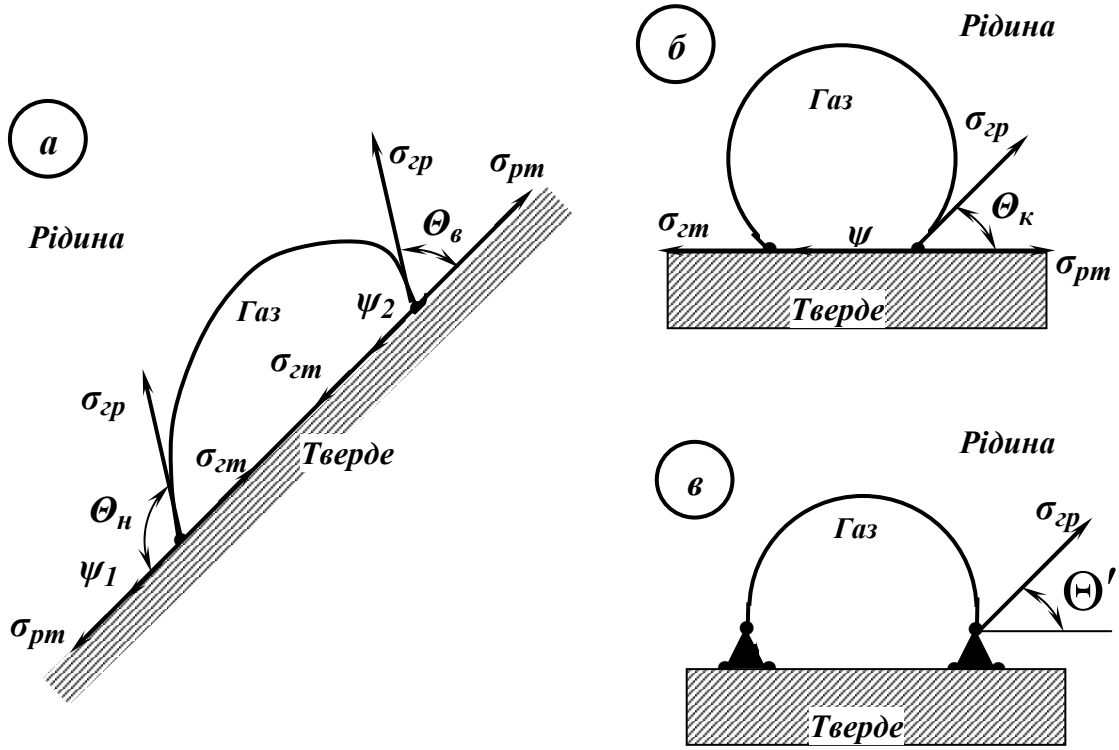


Рис. 1.14. Гістерезис змочування твердого тіла водою і повітрям.

З рівняння (1.16) витікає, що $\cos\Theta_н < \cos\Theta$ і $\Theta_н > \Theta$, тобто при тиску рідкої фази на газоподібну гістерезисний крайовий кут більше рівноважного.

Аналогічно значення гістерезисного крайового кута відтікання визначається з умови рівноваги сил:

$$\sigma_{гт} + \psi_2 = \sigma_{рт} + \sigma_{гр} cos\Theta_н,$$

звідки

$$cos\Theta_в = (\sigma_{гт} - \sigma_{рт})/\sigma_{гр} + \psi_2/\sigma_{гр} = cos\Theta + \psi_2/\sigma_{гр}\,. \qquad (1.17)$$

З рівняння (1.17) витікає, що $\cos\Theta_в > \cos\Theta$ і $\Theta_в < \Theta$, тобто при тиску газоподібної фази на рідку гістерезисний крайовий кут менше рівноважного.

Різницю косинусів гістерезисних кутів називають (за П. О. Ребіндером) гістерезисом змочування:

$$h' = \cos\Theta_в - \cos\Theta_н = (\psi_2 + \psi_1)/\sigma_{гр}\,. \qquad (1.18)$$

Фізико-хімічні причини гістерезису змочування пов’язані в ос-

новному з формуванням суміжних (гідратних) шарів рідини на поверхні розділу фаз при тиску водної фази на газоподібну та руйнуванням їх при тиску газоподібної фази на рідку. При цьому спостерігаються такі закономірності: на гладких поверхнях гістерезис менше, ніж на шорсткуватих; на більш гідрофобних поверхнях при тиску водної фази гістерезис більше, ніж на більш гідрофільних; при тиску рідкої фази на газоподібну гістерезис більше, ніж при тиску газоподібної фази на рідку.

Гістерезисний крайовий кут при закріпленні бульбашки на горизонтальній поверхні твердого тіла називають кутом контакту $\Theta_к$ (рис. 1.14 ***б***). У цьому випадку:

$$cos\Theta_к = (\sigma_{гт} - \sigma_{рт}) / \sigma_{гр} + \psi / \sigma_{гр} = cos\Theta_к + \psi / \sigma_{гр} = cos\Theta + h, \quad (1.19)$$

де h – гістерезис змочування.

Значення h' і h можуть дещо відрізнятися, тому що у рівнянні (1.18) використовуються граничні значення гістерезисних кутів $\Theta_н$ і $\Theta_в$, а у рівнянні (1.19) – постійне уздовж усього периметру контакту значення кута $\Theta_к$. Оскільки гістерезис змочування (h' або h) визначається значеннями гістерезисної сили (ψ, ψ_1 або ψ_2) і $\sigma_{гр}$, він є чуттєвим індикатором змін на поверхні твердого тіла і бульбашки під дією флотаційних реагентів і зовнішніх впливів.

У результаті утворення по периметру контакту бульбашки з частинкою легкорухливої смуги, напр., аполярного реагенту і адсорбційної плівки цього реагенту на поверхні бульбашки, гістерезис змочування повністю зникає. Однак у цьому випадку замість однієї утворюються три межі розділу: поверхня бульбашки до підкладки не доходить і кут Θ характеризує нахил поверхні бульбашки до горизонту на рівні верхнього краю смуги (рис. 1.14 ***в***). Оскільки в присутності аполярного реагенту значення $\sigma_{гр}$ зменшується, це приводить до прийняття бульбашкою більш плоскої форми, а також до зростання крайового кута Θ без збільшення ступеня гідрофобності поверхні.

Створення мінералізованих бульбашок (флотоагрегатів) є основним актом флотації. Це явище звичайно розглядають у схематизованому виді, коли створюється агрегат, який складається з однієї бульбашки і однієї мінеральної частинки. Виникнення такого агрегату називають елементарним актом флотації. Мінералізація бульбашок при флотації здійснюється або при зіткненні гідрофобних частинок з бульбашками, або при виникненні на мінеральних частинках бульбашок газів, які виділяються з розчинів. Прилипання мінеральних частинок до бульбашок супроводжується створенням трифазного периметра

змочування і визначається величиною крайового кута (рис. 1.15).

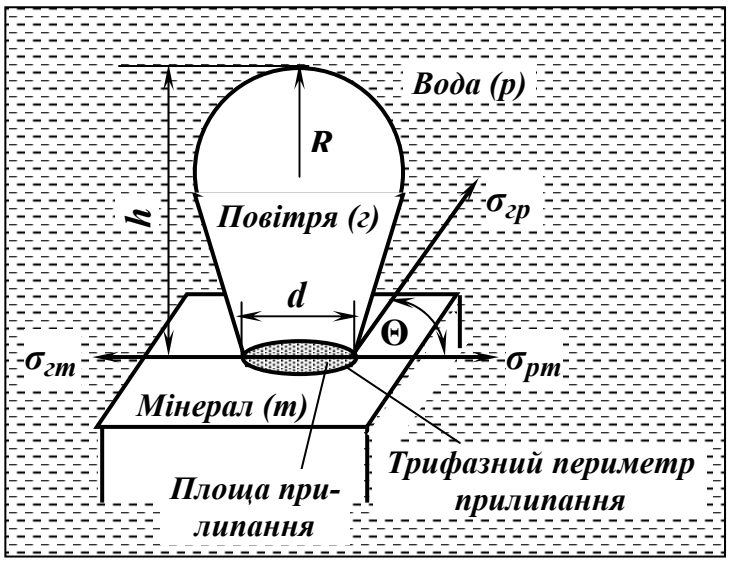


Рис. 1.15. Схема прилипання газової бульбашки до твердої поверхні.

Таким чином, сила прилипання залежить від ступеня гідрофобності поверхні частинки, величини бульбашки і густини пульпи. Сила прилипання частинки до бульбашки повітря виражається рівнянням:

$$F = W\Delta g + \frac{\pi d^2}{4} \cdot \left(\frac{2\sigma_{гр}}{R} - h\Delta g \right), \text{ Н}, \qquad (1.20)$$

де W – об'єм бульбашки, м^3; Δ – густина пульпи, кг/м^3; g – прискорення вільного падіння, м/с^2; d – діаметр периметра прилипання повітряної бульбашки до твердої поверхні, м; $\sigma_{гр}$ – поверхневий натяг на межі «повітря – вода», Н/м; R – радіус «купола» повітряної бульбашки, м; h – висота бульбашки, м.

1.5. Показник флотованості

Згідно з другим законом термодинаміки, елементарний акт флотації можливий, якщо вільна енергія E_2 системи після закріплення частинки на бульбашці менше вільної енергії E_1 системи до закріплення частинки. У цьому випадку система зі стану **I** (рис 1. 16) самопливом переходить до стану **II** за умови, що на шляху переходу немає енергетичного бар'єру або якщо системі тимчасово надана енергія (енергія активації), достатня для його подолання. Чим більше різниця у значеннях вільної енергії в порівнюваних станах, тим імовірніше перехід у стан із меншою енергією [3, 10].

За прийнятими на рис. 1.15 позначеннями (S – площа контакту) значення вільної енергії в порівнюваних станах складає:

$$E_1 = \sigma_{гр} S_{гр} + \sigma_{рт} S_{рт}, \qquad (1.21)$$

$$E_2 = \sigma_{гр} S'_{гр} + \sigma_{рт} S'_{рт} + \sigma_{гт} S_{гт}, \qquad (1.22)$$

звідки зміну поверхневої енергії системи при елементарному акті флотації визначають як:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{гр}(S_{гр} - S'_{гр}) + \sigma_{рт}(S_{рт} - S'_{рт}) - \sigma_{гт} S_{гт}. \qquad (1.23)$$

З рис. 1.16 видно, що $S_{рт} - S'_{рт} = S_{гт}$, тоді як $S_{гр} - S'_{гр} \neq S_{гт}$ внаслідок деформації бульбашок, особливо малих, при закріпленні на них мінеральних частинок, тому:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{гр}(S_{гр} - S'_{гр}) + (\sigma_{рт} - \sigma_{гт}) S_{гт}.$$

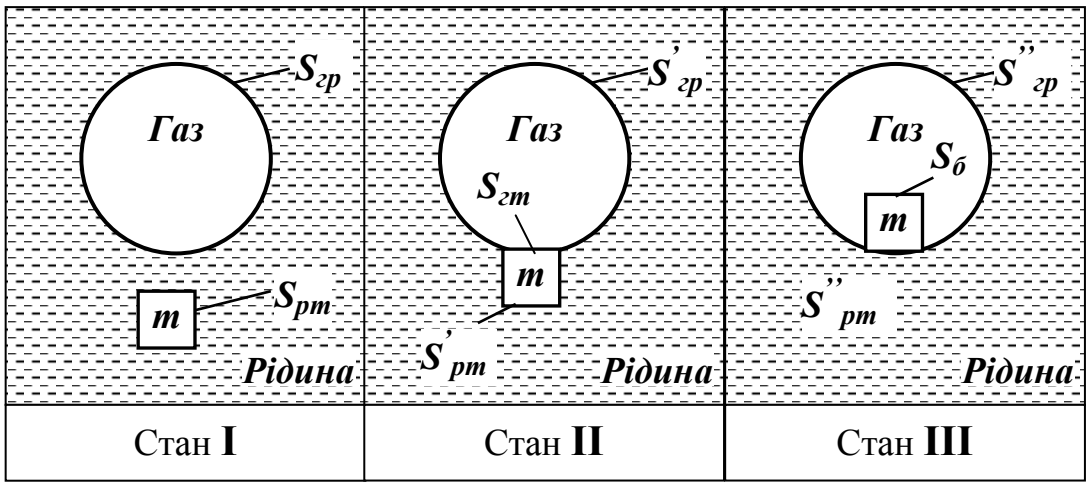


Рис. 1.16. Схематичне зображення стану системи до і після закріплення частинки на бульбашці.

З урахуванням того, що в рівноважних умовах за правилом Неймана $\sigma_{рт} - \sigma_{гт} = -\sigma_{гр}\cos\Theta$, отримуємо:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{гр}(S_{гр} - S'_{гр}) - \sigma_{гр}\cos\Theta S_{гт}.$$

Після ділення цього рівняння на $S_{гт}$ і позначення $(E_1 - E_2)/S_{гт} = \Phi$ знайдемо *показник флотованості*:

$$\Phi = \sigma_{гр}\{[(S_{гр} - S'_{гр})/S_{гт}] - \cos\Theta\}. \qquad (1.24)$$

Показник флотованості характеризує зміну поверхневої енергії системи при елементарному акті флотації, віднесену до одиниці площі контакту «газ – тверде». Система перейде зі стану **I** у стан **II** тільки за умови, що $\Phi > 0$ (тобто $E_1 > E_2$). Чим більше значення Φ, тим імовірніше закріплення частинки на поверхні розділу «рідина – газ» та її флотація.

Показник флотованості при закріпленні на бульбашках мінеральних частинок, розміри яких малі порівняно з розмірами бульбашок

(спостерігається звичайно при пінній флотації), тобто при малій деформації бульбашок, коли можна прийняти, що $(S_{гр} - S'_{гр}) / S_{гт} \approx 1$, складає:

$$\Phi = \sigma_{гр}(1 - \cos\Theta). \qquad (1.25)$$

З рівняння (1.25) витікає, що чим більше крайовий кут, тим більше й показник флотованості. При $\Theta = 0$ показник флотованості також дорівнює нулю.

Різниця у значеннях крайового кута і показника флотованості може привести до різного положення частинки на поверхні розділу фаз (рис. 1.16): стан **II** системи відповідає, так званій, «мокрій» флотації, стан **III** системи відповідає – «сухій» флотації. Розрізняються вони між собою тільки значеннями поверхневої енергії бокових граней частинки (площею $S_б$):

$$E_1 - E_2 = \sigma_{рт} S_б - \sigma_{гт} S_б = S_б(\sigma_{рт} - \sigma_{гт}).$$

З урахуванням того, що у рівноважних умовах за правилом Неймана $\sigma_{рт} - \sigma_{гт} = -\sigma_{гр}\cos\Theta$, отримуємо:

$$E_1 - E_2 = -S_б \sigma_{гр} \cos\Theta. \qquad (1.26)$$

Якщо крайовий кут гострий ($0^\circ < \Theta < 90^\circ$), то відповідно до рівняння (1.26) $E_1 - E_2 < 0$ і $E_1 < E_2$, тобто перехід системи зі стану **II** у стан **III** неможливий, можлива тільки «мокра» флотація. Якщо крайовий кут тупий ($90^\circ < \Theta < 180^\circ$), то відповідно до рівнянням (1.20) $E_1 - E_2 > 0$ і $E_1 > E_2$, тому система самопливом перейде зі стану **II** у стан **III** і частинка займе положення «сухої» флотації.

При роботі флотаційної машини в пульпі утворюються значні перепади тиску. Тому (за законом Генрі) у зонах підвищеного тиску відбувається розчинення повітря, а в зонах зниженого тиску – його виділення, у першу чергу, на гідрофобній поверхні флотованого мінералу. Закріплення частинки на бульбашці у цьому випадку супроводжуватиметься коалесценцією (злиттям) маленької бульбашки, яка виділилася на її верхній грані, з великою (рис. 1.17).

З урахуванням прийнятих позначень (див. рис. 1.16) можна записати:

$$E_1 = \sigma_{гр} S_{гр} + \sigma_{гр} S_б + \sigma_{рт} S'_{рт} + \sigma_{гт} S_м + A, \qquad (1.27)$$

$$E_2 = \sigma_{гр} S'_{гр} + \sigma_{гт} S_{гт} + A, \qquad (1.28)$$

де A – поверхнева енергія нижньої та бокових граней, яка не змінюється при закріпленні частинки.

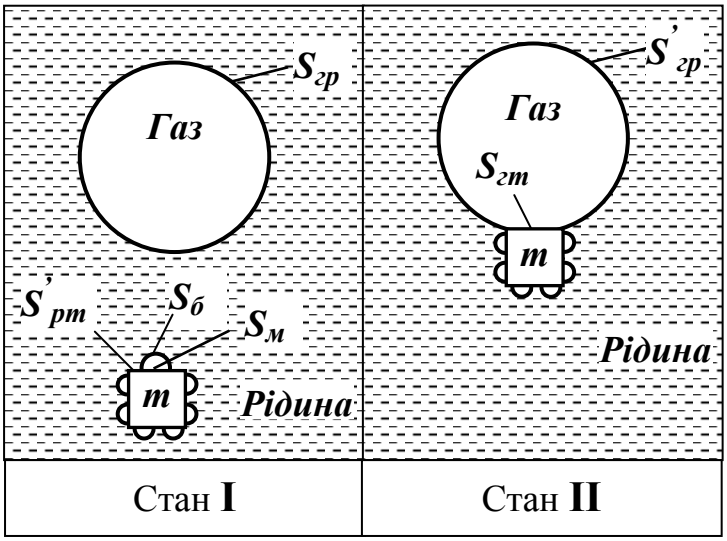


Рис. 1.17. Схематичне зображення стану системи до і після закріплення активованої мікробульбашками частинки на бульбашці ($S_б$ – площа поверхні повітряної мікробульбашки, яка виділилася на верхній грані частинки; $S_м$ – площа мінеральної поверхні під мікробульбашкою, яка виділилася на верхній грані частинки).

Звідки зміну поверхневої енергії системи визначають як:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{гр}(S_{гр} + S_б - S'_{гр}) + \sigma_{рт}S'_{рт} + \sigma_{гт}(S_м - S_{гт}). \qquad (1.29)$$

Враховуючи, що $S'_{рт} = S_{гт} - S_м$, а також, що деформація великої бульбашки і зміна її об'єму при закріпленні на ній малої частинки незначні, можна прийняти $S'_{гр} = S_{гр} - S_{гт}$. Після перетворення отримуємо:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{гр}(S_б - S_{гт}) + (\sigma_{рт} - \sigma_{гт})(S_{гт} - S_м).$$

З урахуванням того, що в рівноважних умовах за правилом Неймана $\sigma_{рт} - \sigma_{гт} = -\sigma_{гр}\cos\Theta$, отримуємо:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{гр}(1 - \cos\Theta)S_{гт} + \sigma_{гр}(S_б + S_м\cos\Theta), \qquad (1.30)$$

а *показник флотованості для частинки, вкритої бульбашками повітря*, дорівнюватиме:

$$\Phi_п = (E_1 - E_2)/S_{гт} = \sigma_{гр}(1 - \cos\Theta) + \sigma_{гр}(S_б + S_м\cos\Theta)/S_{гт}. \qquad (1.31)$$

Перший член правої частини рівняння (1.31) є показником флотованості частинки, не покритої бульбашками повітря, що виділяються у пульпі (1.25), тому:

$$\Phi_п = \Phi + \sigma_{гр}(S_б + S_м\cos\Theta)/S_{гт}. \qquad (1.32)$$

З рівняння (1.32) витікає, що виділення малих бульбашок розчиненого повітря на поверхні частинок збільшує показник їхньої флотованості. Збільшення показника флотованості тим більше, чим більше поверхня $S_б$ бульбашок, які виділяються на гранях флотованих частинок.

Таким чином, наявність мікробульбашок на поверхні мінеральних частинок слугує «каталізатором» їхнього прилипання до поверхні більш крупних бульбашок газу.

Коалесцентний механізм елементарного акту спостерігається також при флотації аполярних мінералів з вуглеводневими маслами. Частинка, на гранях якої існує одна або декілька крапель масла, закріплюється при зіткненні з бульбашкою, покритою шаром масла, у результаті коалесценції крапель масла (рис. 1.18).

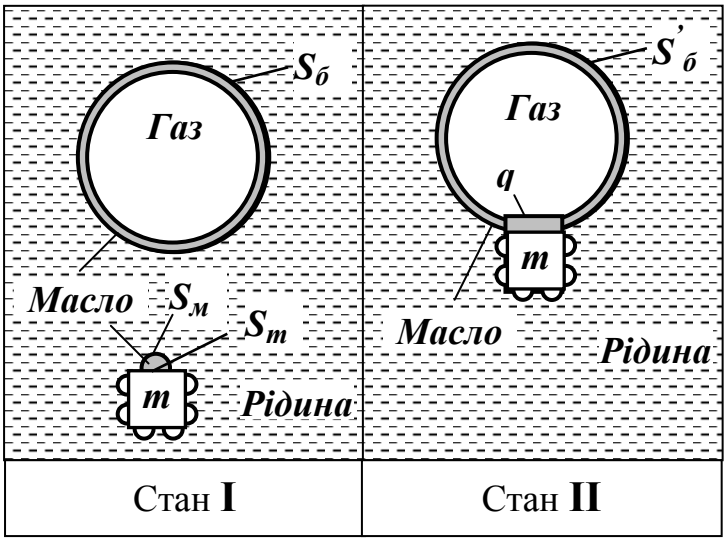


Рис. 1.18. Схематичне зображення стану системи до і після коалесцентного закріплення частинки на бульбашці ($S_б$ – площа поверхні повітряної бульбашки; $S_м$ – площа поверхні масляної краплі; $S_т$ – площа мінеральної поверхні під краплею масла; q – площа контакту газ – масло – тверде).

Формулу для показника флотованості $Ф_к$ коалесцентного механізму елементарного акту флотації, що характеризує зменшення поверхневої енергії системи на одиницю площі контакту «газ – масло – тверде», можна отримати (за К. О. Разумовим) таким чином.

З урахуванням прийнятих позначень (див. рис. 1.17) можна записати:

$$E_1 = \sigma_{мг} S_б + \sigma_{мв} S_б + \sigma_{мв} S_м + \sigma_{мт} S_т + \sigma_{вт}(q - S_т) + A, \qquad (1.33)$$

$$E_2 = \sigma_{мг} S'_б + \sigma_{мв} S'_б + \sigma_{мт} q + \sigma_{мг} q + A, \qquad (1.34)$$

де $\sigma_{мг}$, $\sigma_{мв}$, $\sigma_{мт}$, $\sigma_{вт}$ – поверхнева енергія на межі розділу фаз «газ – масло», «масло – вода», «масло – тверде» і «вода – тверде», Н/м.

При закріпленні малих частинок деформація бульбашки є незначною і нею можна знехтувати, тоді $S'_б = S_б - q$. Після перетворення рівняння для визначення зміни поверхневої енергії системи отримуємо:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{мв}(q + S_м) + (\sigma_{вт} - \sigma_{мг})(q - S_т). \qquad (1.35)$$

Оскільки система «вода – тверде – масло» є аналогом системи «вода – тверде – повітря», у якій газова фаза замінена маслом, то на основі правила Неймана можна записати:

$$\sigma_{вт} - \sigma_{мт} = -\sigma_{мв}\cos\gamma, \qquad (1.36)$$

де γ – крайовий кут на межі «масло – вода – тверде».

З урахуванням (1.36) рівняння (1.35) може бути перетворене:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{мв}(q + S_м) - \sigma_{мв}\cos\gamma(q - S_т),$$

$$E_1 - E_2 = \sigma_{мв}(1 - \cos\gamma)q + \sigma_{мв}(S_м + S_т\cos\gamma). \qquad (1.37)$$

Перший член правої частини рівняння (1.37) позитивний, якщо $\gamma > 0$; другий член позитивний при всіх значеннях γ, тому що $S_м > S_т$. Якщо $\gamma > 0$, то $E_1 - E_2 > 0$ і $E_1 > E_2$. Таким чином, якщо поверхня мінералу хоча б частково змочується маслом ($\gamma > 0$), система перейде зі стану **I** у стан **II**.

Показник флотованості для коалесцентного механізму закріплення визначатиметься:

$$\Phi_к = (E_1 - E_2)/q = \sigma_{мв}(1 - \cos\gamma) + \sigma_{мв}(S_м + S_т\cos\gamma)/q. \qquad (1.38)$$

Перший член правої частини рівняння (1.38) для даного масла залишається постійним, а другий – зростає при збільшенні кількості крапель в одиниці об'єму пульпи внаслідок збільшення імовірності зустрічі крапель з частинкою і їхньої кількості на частинці. Підвищення дозування масла і ступеня його дисперсності призводить до збільшення показника флотованості доти, поки закріплені на мінеральній поверхні краплі не почнуть зливатися між собою.

2. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФЛОТАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ

2.1. Закріплення частинки на плоскій поверхні розділу «газ – рідина» при плівковій флотації

При плівковій флотації та флотогравітації частинка утримується на плоскій поверхні розділу «газ – рідина» флотаційною силою $F_ф$, яка являє собою вертикальну складову сил поверхневого натягу на межі розділу «рідина – газ». Сили, прикладені до частинки по периметру P змочування (рис. 2.1 ***а***), визначають як:

$$F_ф = P\sigma_{гр}\sin\Theta, \qquad (2.1)$$

де Θ – кут нахилу поверхні рідини до горизонту біля периметра трифазного контакту.

Другою силою, спрямованою вгору, є сила $F_г$, яка обумовлена гідростатичним тиском на нижню грань частинки і дорівнює, якщо знехтувати величиною h (див. рис. 2.1 ***а***), вазі витиснутої частинкою рідини густиною $\delta_р$:

$$F_г = V\delta_р g, \qquad (2.2)$$

де V – об'єм частинки; g – прискорення вільного падіння.

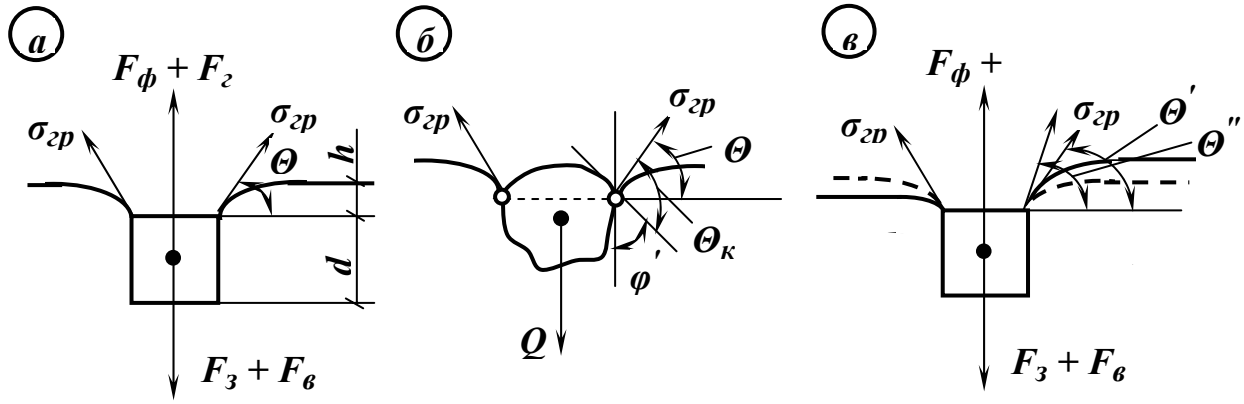


Рис. 2.1. Флотація частинки на плоскій поверхні розділу «рідина – газ».

Частинку густиною $\delta_т$ відривають від поверхні спрямовані вниз зовнішня сила $F_з$ і сила ваги $F_в$:

$$F_в = V\delta_т g. \qquad (2.3)$$

За умови рівноваги сил має бути:

$$F_ф + F_г = F_з + F_в \qquad (2.4)$$

або з урахуванням (2.1) – (2.3):

$$P\sigma_{гр}\sin\Theta = V(\delta_т - \delta_р)g + F_з, \qquad (2.5)$$

тобто сума маси частинки, зануреної у рідину, і зовнішньої відривної сили дорівнює флотаційній силі [3, 10 11].

Критичне значення зовнішньої сили $F_{кр}$, яка спричиняє відрив частинки, характеризує міцність її закріплення:

$$F_{кр} = P\sigma_{гр}\sin\Theta - V(\delta_т - \delta_р)g. \qquad (2.6)$$

Якщо відрив частинки відбувається тільки під дією сили ваги, то $F_{кр}$= 0 і тоді:

$$P_м\sigma_{гр}\sin\Theta - V_м(\delta_т - \delta_р)g = 0 \qquad (2.7)$$

і у цьому випадку

$$F_ф = Q, \qquad (2.8)$$

де $P_м$ – периметр максимальної частинки; $V_м$ – об'єм максимальної частинки; Q – вага частинки у рідині.

За рівнянням (2.7) можна визначити максимальний діаметр частинки, здатної втриматися на плоскій поверхні розділу «газ – рідина». Так для частинки кубічної форми:

$$d = \sqrt{\frac{4\sigma_{гр}\sin\Theta}{(\delta_т - \delta_р)g}}. \qquad (2.9)$$

Максимальна крупність зерен сульфідних мінералів, розрахована за формулою (2.9), практично збігається з тією, що спостерігається при флотогравітаційному збагаченні.

Умова флотаційної рівноваги (за П. О. Ребіндером) для частинок довільної форми записана на основі рівняння (2.7):

$$\frac{F_ф}{Q} = \frac{P\sigma_{гр}\cos(\Theta_к + \varphi')}{(\delta_т\varphi' - \delta_р)g}, \qquad (2.10)$$

де $\cos(\Theta_к + \varphi') = -\sin\Theta$; φ' – кут форми (див. рис. 2.1 ***б***).

Залежність (2.10) дозволяє оцінити вплив різних факторів на процес плівкової флотації:

– при зменшенні розміру частинок співвідношення $F_ф/Q$ різко збільшується для всіх частинок, тому переподрібнення повинно приводити до погіршення селективності їхнього розділення;

– флотованість частинок лускатої і голчастої форм має бути кращою флотованості зерен ізометричної форми, які мають менше значення периметра змочування за тієї ж маси;

– флотаційні реагенти, які підвищують гідрофобність поверхні частинки і гістерезис змочування, але не знижують суттєво $\sigma_{гр}$, сприяють плівковій флотації і флотогравітації;

– флотованість частинок за інших рівних умов пропорційна гідрофобності їхньої поверхні та гістерезису змочування на ній, який може бути обумовлений, зокрема, гострими ребрами частинок.

Стійкість закріплення частинок при плівковій флотації та флотогравітації в практичних умовах забезпечується малою рухливістю трифазного периметра контакту та гістерезисом крайового кута Θ, завдяки якому різні хвилювання на поверхні рідини при досягненні периметра контакту з частинкою, не приводять до його переміщення, зменшення значень P, $F_{ф}$ і відриву частинки від поверхні, а компенсуються зростанням кута Θ від Θ' до Θ'' без зміни периметра контакту (рис. 2.2 ***в***). Флотаційна сила $F_{ф}$ при цьому тимчасово зростає і утримує частинку на поверхні розділу «газ – рідина».

2.2. Фактори, що впливають на мінералізацію бульбашок при пінній флотації

Пінна флотація здійснюється у турбулентному режимі руху пульпи, оскільки при ламінарному русі мінеральні частинки осаджувались би на дно флотомашини. При цьому пульпа разом із частинками і бульбашками переміщується за криволінійними траєкторіями, що спричиняє виникнення відцентрових сил. Під дією відцентрових сил бульбашки повітря, густина яких менше густини пульпи, починають рухатися в пульпі від периферії вихору до його центру й одночасно спливати. Мінеральні частинки, густина яких більше густини пульпи, рухаються від центру вихору до периферії й одночасно тонуть під дією сили ваги. Зустрічний рух частинок і бульбашок повітря приводить до їхньої зустрічі та закріплення гідрофобних частинок на бульбашках [3, 10, 26].

Швидкості бульбашки і частинки до її закріплення на бульбашці складаються з швидкості переносного руху пульпи і відносної швидкості їхнього переміщення у пульпі. Оскільки відцентрові сили, що виникають при вихровому русі, більші сил ваги, то вертикальні складові відносних швидкостей руху бульбашок і частинок малі порівняно з радіальними складовими цих швидкостей. Тому швидкостями спливання бульбашок і падіння частинок можна знехтувати і враховувати тільки швидкості радіального руху бульбашок до центру вихору, а мінеральних частинок – до периферії.

Унаслідок відносного руху бульбашки пульпа обтікає її поверх-

ню по лініях *а – а* (рис. 2.2) і частинка після зіткнення з бульбашкою (положення *А*) починає ковзати по її поверхні до кормової частини. Вектор абсолютної швидкості ковзної частинки дорівнює геометричній сумі трьох векторів: швидкості V_n переносного руху пульпи, швидкості V_R відносного (радіального) руху бульбашки у пульпі та швидкості V_0 відносного руху частинки по бульбашці. Вектор абсолютного прискорення частинки також дорівнюватиме геометричній сумі трьох векторів: прискоренню переносного руху пульпи, прискоренню відносного руху (ковзання) частинки по поверхні бульбашки та прискоренню Коріоліса, спрямованого перпендикулярно відносній швидкості частинки у пульпі. Оскільки швидкість радіального переміщення бульбашки практично постійна, прискорення відносного руху бульбашки у пульпі дорівнює нулю. При роботі механічної флотомашини прискорення відносного руху частинки по бульбашці у багато разів більше прискорення відносного руху і коріолісового прискорення. Тому можна вважати, що абсолютне прискорення частинки дорівнює прискоренню ковзання частинки по бульбашці та спрямоване від центру ваги до центру бульбашки.

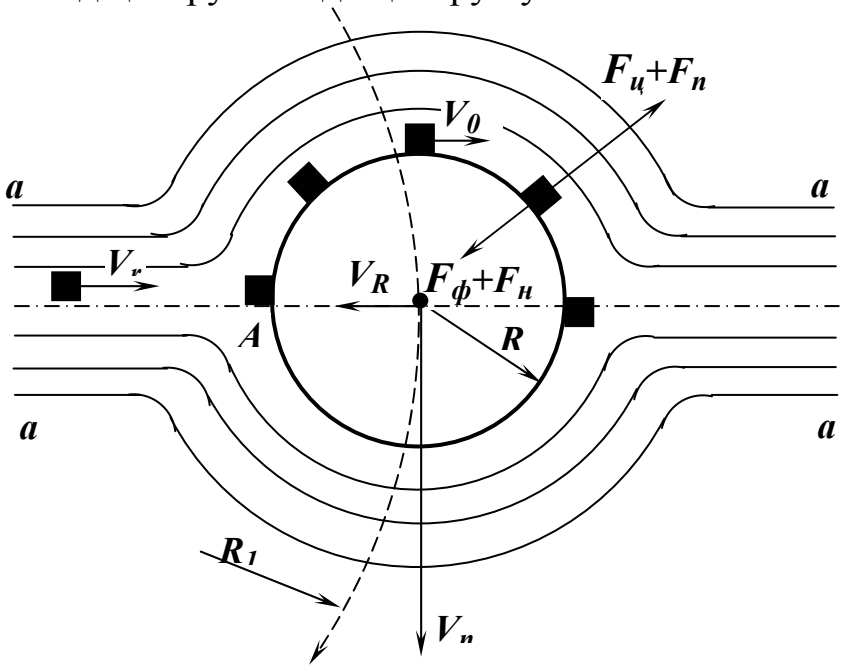


Рис. 2.2. Зустріч і закріплення частинки на бульбашці (R – радіус бульбашки; R_1 – радіус обертання пульпи).

Відривають частинку від бульбашки відцентрова сила $F_ц$ і сила F_n, обумовлена тиском повітря на контактуючу з бульбашкою грань частинки. Сила F_n дорівнює сумі сил, обумовлених гідростатичним тиском пульпи на рівні точки *А*, тиском лобового опору пульпи в точці *А*, що виникає внаслідок руху бульбашки у пульпі, і капілярним тиском – внаслідок поверхневого натягу і кривизни бульбашки в точці *А* (рис. 2.2).

Протидіють відриву частинки від бульбашки флотаційна сила $F_ф$ і сила $F_н$, обумовлена тиском пульпи на нижню звернену в бік пульпи грань частинки. Сила $F_н$ визначається різницею між гідростатичним тиском пульпи на нижній грані частинки і пониженням тиску, обумовленим рухом бульбашки і частинки у пульпі.

В умовах рівноваги сума сил, що відривають частинку від бульбашки і протидіють її відриву, дорівнює:

$$F_ф + F_н = F_ц + F_п . \qquad (2.11)$$

Чим більше рівновага зрушена у бік переваги сил прикріплення, тим міцніше контакт мінеральних частинок із бульбашкою.

Механізм мінералізації бульбашок при флотації досить складний, оскільки в ньому приймають участь мільйони бульбашок і частинок, а імовірність флотації кожної з них залежить від імовірності окремих етапів процесу (рис. 2.3), до яких належать: взаємодія частинок з реагентами, зіткнення їх з бульбашками, закріплення їх на бульбашках, дія відривних сил, умови утворення і руйнування складних аерофлокул, процеси в пінному шарі тощо.

За реальних умов кожний етап ускладнюється тим, що в ньому беруть участь частинки різних мінералів, які відрізняються поверхневими властивостями, формою, густиною, розмірами та ін. Тому взаємозв'язок явищ єдиного флотаційного процесу складний і різноманітний. Головні фактори, що визначають імовірність флотації (за В. І. Классеном), наведені на рис. 2.3.

Імовірність флотації $w_ф$ (за О. С. Богдановим) розглядається як добуток імовірностей основних складових подій: зіткнення частинки з бульбашкою $w_{зітк}$, закріплення на бульбашці $w_{закр}$, збереження частинки на бульбашці до виходу в пінний шар $w_{збер}$ і утримання її у піні до зняття у концентрат $w_{утр}$:

$$w_ф = w_{зітк} \cdot w_{закр} \cdot w_{збер} \cdot w_{утр} . \qquad (2.12)$$

Під *зіткненням* розуміють зближення бульбашки і частинки до відстані, коли починають переважати не гідродинамічні, а поверхневі сили. Імовірність $w_{зітк}$ характеризується відношенням маси частинок, які зіткнулися з бульбашками за одиницю часу, до всієї маси частинок у пульпі.

Під *закріпленням* розуміють прояв поверхневих властивостей бульбашки і частинки, що закінчується утворенням між ними трифазного контакту. Імовірність $w_{закр}$ характеризується відношенням маси частинок, які закріпилися на бульбашках, до маси частинок, які зіткнулися з бульбашками.

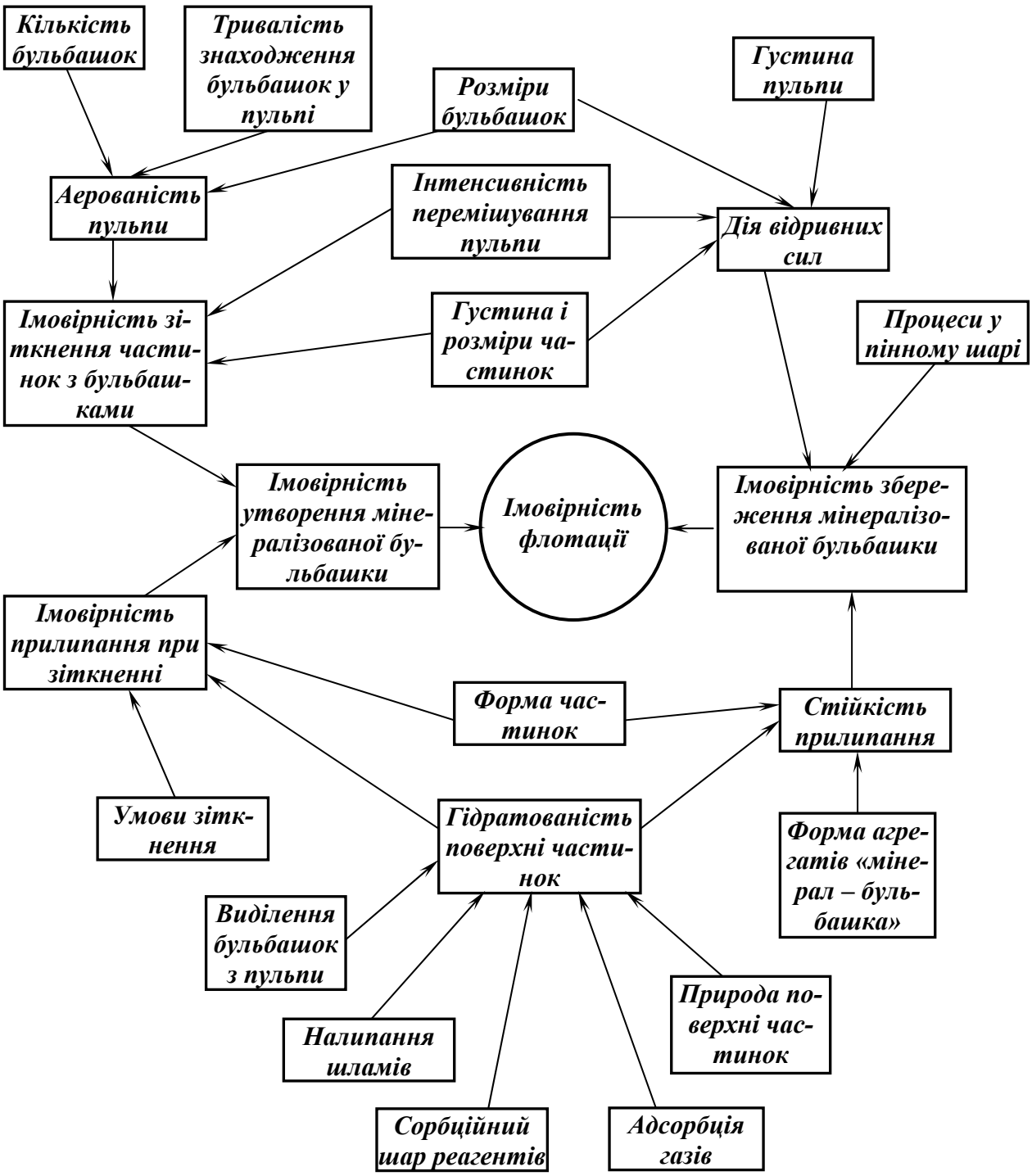


Рис. 2.3. Головні фактори, що визначають імовірність флотації.

Під *збереженням* закріплених на бульбашках частинок розуміють збереження трифазного контакту між ними до виходу в пінний шар. Імовірність $w_{збер}$ характеризується відношенням маси частинок, винесених у піну, до маси частинок, які закріпилися на бульбашках.

Імовірність *утримання* $w_{утр}$ частинок у піні є відношення маси частинок, вилучених у концентрат, до маси частинок, винесених у піну.

Чим більше імовірність кожної з розглянутих подій, тим більше імовірність $w_ф$ пінної флотації.

2.2.1. Імовірність зіткнення частинки з бульбашкою

Імовірність $w_{зітк}$ зіткнення частинки з бульбашкою залежить від швидкості їхнього руху, загальної їх кількості у гідросуміші, форми і розміру частинки і бульбашки, а також від густини частинок, в'язкості та густини середовища. Зіткнення частинки з бульбашкою визначається в основному гідродинамічним режимом, для характеристики якого використовується параметр Рейнольдса *Re* (характеризує режим руху частинки і бульбашки), критерій Стокса *St* (характеризує інерційність частинки), й іноді критерій Фруда *Fr* (характеризує співвідношення між інерційними факторами, з одного боку, і вплив ефекту закріплення і седиментації, з іншого) [3].

Внаслідок захоплення частинок струменем рідини (рис. 2.2) з бульбашкою зіткнуться тільки частинки, що рухаються поблизу циліндричної трубки, радіус поперечного перетину якої дорівнює сумі радіусів бульбашки *R* і частинки *r*, а площа поперечного перетину – S_0. Найбільший перетин (площею *S*) трубки радіусом *l*, з якої усі частинки осаджуються на бульбашку, називається *перетином зіткнення*.

Відношення кількості частинок, які зіткнулися з бульбашкою, до кількості частинок, які могли б зіткнутися з нею за умови прямолінійного руху, а не по лініям струму, називають *коефіцієнтом захоплення E*. Значення коефіцієнта захоплення, що характеризує імовірність $w_{зітк}$ зіткнення, визначається співвідношенням площ поперечного перетину S і S_0:

$$E = S/S_0 = l^2/(R+r)^2 . \qquad (2.13)$$

Результати експериментальних досліджень показують, що коефіцієнт захоплення зростає зі збільшенням розміру *d* і густини частинок і зменшується зі зростанням розміру бульбашки *D*. Це пояснюється тим, що чим більше зростає діаметр *D* бульбашки, тим більше спотворюється поле швидкостей і збільшується імовірність огинання бульбашки частинкою (разом зі струмом рідини) без зіткнення з нею.

Характер гідродинамічної взаємодії полів, що утворюються рухомими частинками і бульбашками, залежить від співвідношення розмірів частинки і бульбашки. При збільшенні співвідношення *d/D* ефективність захоплення *E* спочатку зростає за рахунок збільшення сил інерції і ефекту зачеплення, а потім зменшується. Зменшення ефективності захоплення пояснюється тим, що поле швидкостей рідини, яке визначає обтікання, змінюється таким чином, що для бульбашки (порівняно з частинкою) збільшується імовірність огинання її разом із потоком. У результаті цього залежність *E* від *d/D* має екстремальний характер. При цьому зі зменшенням діаметра бульбашки об-

ласть екстремуму зміщується у бік менших розмірів частинок. Зі зменшенням розмірів частинок зменшуються й інерційні сили і при визначеному критичному значенні числа Стокса $St_{кр}$ частинки уже не можуть перебороти сили в'язкості й зіткнутися з бульбашкою тільки завдяки силам інерції. Мінімальний розмір частинок, які ще зустрічаються з бульбашкою повітря, можна розрахувати за формулою:

$$d_{\min} = \sqrt{18\nu\delta_p \operatorname{Re} St_{кр} / V(\delta_m - \delta_p)}\ , \text{мм}, \qquad (2.14)$$

де ν – кінематична в'язкість середовища, м^2/с; V – швидкість рухомої в потоці частинки перед зустріччю її з бульбашкою, м/с; δ_p , δ_m – густина рідини і частинки, кг/м^3; Re, $St_{кр}$ – критерії Рейнольдса і Стокса.

Таким чином, частинки рудних мінералів ($\delta_m = (5 – 7)\cdot10^3$ кг/м^3) крупністю менше 15 мкм і вугільної гірничої маси ($\delta_m = 2\cdot10^3$ кг/м^3) крупністю менше 75 мкм не можуть зіткнутися з бульбашкою розміром близько 1 мм, якщо діють тільки сили інерції.

Для частинок звичайної флотаційної крупності імовірність зіткнення її з бульбашкою $w_{зітк}$ зростає зі збільшенням концентрації частинок і бульбашок в одиниці об'єму пульпи.

Деякі автори (наприклад, В. Г. Левіч [38]) розглядають інерційний та дифузійний механізм зустрічі частинок у турбулентному потоці води. Для реалізації дифузійного механізму важливо мати розвинену турбулентність. При цьому тонкодисперсна частинка «транспортується» до поверхні бульбашки повітря вторинними вихорами. Це суттєво збільшує імовірність зустрічі частинки і бульбашки в елементарному акті флотації.

2.2.2. Імовірність закріплення частинки на бульбашці

Імовірність $w_{закр}$ закріплення частинки на бульбашці залежить від гідродинамічних параметрів процесу (швидкості руху, розміру і форми бульбашки та частинки, тривалості їхнього контакту при зіткненні, маси частинки), а також від властивостей поверхні бульбашки і частинки, для регулювання яких використовуються флотаційні реагенти [3].

Основний потенційний бар'єр при закріпленні частинки на бульбашці обумовлений необхідністю зменшити товщину гідратного прошарку між ними у будь-якому місці до критичного значення (див. рис 1.7).

Для порівняно великих частинок це досягається за рахунок інерційних сил. Імовірність закріплення частинки на бульбашці зростає

зі збільшенням густини частинки і сили її удару з бульбашкою. Оптимальна швидкість зіткнення частинок флотаційної крупності, за даними досліджень, знаходиться у межах 2 – 10 м/с. При більшій швидкості частинки відскакують від пружної поверхні бульбашки. Якщо інерції частинки недостатньо для руйнування водного прошарку в місці удару, то закріплення її може відбутися при наступному ковзанні по бульбашці. Умови ковзання залежать від сили удару та кута зустрічі частинки з бульбашкою. Чим більше кут, під яким частинка ударяється об поверхню бульбашки, і чим далі точка удару від вертикальної осі, тим менша нормальна складова сили удару, яка сприяє руйнуванню гідратного прошарку, і тим більша тангенціальна складова, під дією якої частинка відскакує від поверхні бульбашки або ковзає по ній. При збільшенні тангенціальної складової імовірність закріплення частинок на бульбашці зменшується.

Для дрібних частинок, що мають малу інерцію, ковзання по поверхні бульбашки є основним механізмом їхнього закріплення. «Безінерційні» частинки можуть зіткнутися з поверхнею бульбашки, наприклад, за рахунок притискної сили. Після досягнення критичної товщини водного прошарку між частинкою і бульбашкою починають діяти молекулярні й електростатичні сили, які можуть привести до притягання і подолання енергетичного бар'єру з утворенням трифазного периметра змочування. Однак у цьому випадку імовірність закріплення невелика, тому що частинці важко близько підійти до поверхні бульбашки. Другою причиною закріплення «безінерційних» частинок може бути утворення завихрень у кормовій області бульбашки, що сприяє зближенню з нею дрібних частинок. Підсмоктування частинок на корму бульбашки в результаті поворотно-вихрового руху рідини може спостерігатися тільки у присутності гетерополярних молекул, які забезпечують твердість бульбашки, і при значенні числа $\mathrm{Re} > 20$. Таким чином можуть закріплюватись тільки ті частинки, діаметр яких менше товщини гідратного шару бульбашки, тобто – декількох мікрометрів.

Колоїдні частинки, йони і молекули гетерополярних сполук можуть досягти поверхні бульбашки завдяки дифузії (дифузійний механізм зустрічі).

Мінімальний час контакту, необхідний для закріплення частинки на бульбашці, називають часом індукції. Для крупних частинок контакт при ударі ефективніший, ніж при ковзанні. Для дрібних частинок час контакту визначається часом їхнього ковзання по бульбашці. Для середніх за розміром частинок загальний час контакту складається з часу удару (більш ефективного) і часу ковзання (менш ефективного). Чим більше гідрофобність поверхні частинки, тим менша по-

трібна сила удару її об бульбашку і час контакту з бульбашкою, які забезпечують подолання енергетичного бар'єру.

Імовірність $w_{закр}$ закріплення частинок різної крупності на повітряних бульбашках має екстремальний характер. Максимальне значення $w_{закр}$ відповідає частинкам крупністю 50 – 90 мкм. Зниження $w_{закр}$ при зменшенні крупності частинок обумовлене в основному зниженням їхньої кінетичної енергії, що утруднює подолання енергетичного бар'єру і прорив водного прошарку між бульбашкою і частинкою. Причиною зниження $w_{закр}$ при збільшенні крупності частинок понад оптимальну (50 – 90 мкм) є недостатній для руйнування водного прошарку час контакту частинки з бульбашкою в результаті відскакування і відриву частинки від бульбашки уже після прориву водного прошарку внаслідок великих значень кінетичної енергії крупних частинок.

Агрегати «частинка – бульбашка» можуть також утворюватись і виділенням бульбашок розчиненого повітря на частинках. При крайовому куті змочування $\Theta > 0^\circ$ бульбашки, що зароджуються, легше відштовхують молекули води від твердої поверхні, ніж відривають їх одну від одної. Інтенсивність виділення бульбашок розчиненого повітря на поверхні частинок зростає зі збільшенням його вмісту у воді, ступеня гідрофобності частинок і турбулентності перемішуваної пульпи. Встановлюючи визначену швидкість перемішування пульпи, можна здійснити селективне виділення розчинених газів на поверхні частинок флотованих мінералів. Бульбашки виникають із розчину на поверхні частинок усіх розмірів. Однак найважливіше значення такий механізм утворення агрегатів «частинка – бульбашка» має при флотації дрібних («безінерційних») частинок, які володіють розвинутою сумарною поверхнею і великою імовірністю виділення на ній бульбашок розчиненого повітря. При цьому зіткнення таких частинок із бульбашками в пульпі утруднене.

Гідрофобізація поверхні частинки при адсорбції гетерополярних йонів або молекул збирача зменшує значення енергетичного бар'єру і сприяє його подоланню при зіткненні частинки з бульбашкою. З урахуванням теорії бінарних зіткнень імовірність $w_{закр}$ закріплення частинки на бульбашці визначатиметься:

$$w_{закр} = \lambda\chi \exp[-(U_0 - vQ_з)/U_k]. \qquad (2.15)$$

Формула (2.15) враховує залежність величини $w_{закр}$ від стеричного фактора λ, який характеризує взаємне розташування частинок і бульбашок при зіткненні; ефекту демінералізації бульбашок χ і співвідношення енергії, необхідної для прориву гідратного прошарку між

бульбашкою і частинкою (різниця між бар'єрною енергією U_0 та енергією, що визначається характеристикою v і витратою $Q_з$ збирача), і енергії U_k, яка характеризується кінетичною енергією і властивостями частинки.

Зміна енергетичних параметрів процесу закріплення частинки на бульбашці пов'язана з активністю збирачів, тобто з їхніми енергетичними властивостями, які сприяють подоланню частинкою енергетичного бар'єру.

Умови, що забезпечують найбільшу імовірність закріплення на бульбашках частинок одних мінералів і найменшу імовірність закріплення інших, створюються зміною фізико-хімічних і фізичних факторів флотації за допомогою флотаційних реагентів, а також зміною фізичних параметрів процесу у флотаційних машинах.

2.2.3. Імовірність збереження закріплених на бульбашці частинок

Імовірність $w_{збер}$ збереження закріплених на бульбашці частинок залежить від міцності прилипання, яка визначається станом поверхні, масою і формою частинок, а також умовами спливання мінералізованих бульбашок у пульпі. При високій турбулентності потоків пульпи значну роль відіграють інерційні сили, які відривають частинки від бульбашок [3].

У статичних умовах на частинку діаметром d, яка закріпилася на бульбашці (рис. 2.4), крім сил $F_ф$, $F_г$ і $F_в$, як у попередньому випадку (див рис. 2.1 ***а***), діє додаткова відривна капілярна сила $F_к$.

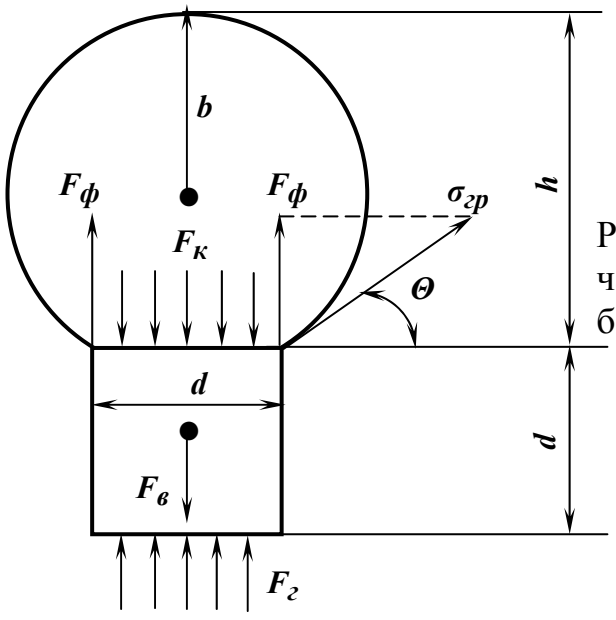


Рис. 2.4. Схема сил, які діють на частинку, закріплену на бульбашці.

Поява відривної капілярної сили $F_к$ на площі контакту бульбашки з частинкою обумовлена надлишковим тиском $p_к$ газу всередині бульбашки. З урахуванням (1.1) величину сили $F_к$ можна розрахувати за формулою:

$$F_к = 0{,}25\pi d^2 p_к = 0{,}25\pi d^2 \sigma_{гр}(1/R + 1/r). \qquad (2.16)$$

Оскільки тиск газу в бульбашці постійний і визначається кривизною поверхні бульбашки в його купольній частині, тобто він дорівнює $2\sigma_{гр}/b$, а гідростатичний тиск у рідині по висоті h (від купола бульбашки до її основи) збільшується до значення $h\delta_p g$, то очевидно, що на таку ж величину повинен зменшуватись капілярний тиск газу в бульбашці на площі його контакту з частинкою, тобто:

$$p_к = 2\sigma_{гр}/b - h\delta_p g. \qquad (2.17)$$

З урахуванням (2.17) формула (2.16) може бути представлена у такому вигляді:

$$F_к = 0{,}25\pi d^2 p_к = 0{,}25\pi d^2 (2\sigma_{гр}/b - h\delta_p g). \qquad (2.18)$$

Оскільки в умовах рівноваги $F_ф + F_г = F_в + F_к$, то з урахуванням (2.1) – (2.3) і (2.18) для бульбашки об'ємом V можна записати:

$$P\sigma_{гр}\sin\Theta + V\delta_p g = V\delta_m g + 0{,}25\pi d^2(2\sigma_{гр}/b - h\delta_p g),$$

або відповідно до прийнятих на рис. 2.4 позначень, а також після деяких перетворень:

$$\pi d\sigma_{гр}\sin\Theta = 0{,}25\pi d^3(\delta_m - \delta_p)g + 0{,}25\pi d^2(2\sigma_{гр}/b - h\delta_p g). \quad (2.19)$$

Другий член рівняння (2.19) представляє собою вагу Q частинки в рідині, тому можна записати, що в умовах статичної рівноваги:

$$F_ф = Q + F_к. \qquad (2.20)$$

Аналіз рівнянь (2.19) і (2.20) дозволяє зробити такі висновки:

– на відміну від плівкової флотації відриватиме частинку від бульбашки не тільки сила її ваги, але й капілярна сила $F_к$. При закріпленні на бульбашках частинок флотаційної крупності капілярні сили відриву залежно від умов можуть у десятки разів перевищувати сили відриву, обумовлені вагою ($Q = F_в - F_г$) закріпленої на бульбашці частинки;

– питомий внесок капілярної сили відриву $F_к$ різко зростає зі

зменшенням розміру бульбашки у зв'язку зі збільшенням кривизни її поверхні і значення капілярного тиску в ній. За експериментальними даними, при зменшенні розміру бульбашок від 5 до 0,5 мм співвідношення $F_к / Q$ зростає з 7 до 147;

– зменшення розміру бульбашки, що супроводжується збільшенням внеску $F_к$ і, відповідно, зменшенням внеску Q в силу відриву, приводить до зменшення крупності частинок, які здатні утриматися на поверхні одиничних бульбашок газу в умовах статичної рівноваги. Збільшення розмірів бульбашки призводить до протилежних результатів;

– зниження $\sigma_{гр}$ під дією поверхнево активних реагентів практично не знижує міцності закріплення частинки на бульбашці у статичних умовах.

Умови рівноваги частинки на нерухомій бульбашці, які характеризуються рівнянням (2.19), не можна застосувати до реальних флотаційних умов, тому що у цьому випадку на частинку і бульбашку діють значні додаткові сили, напр., інерційні (див. рис. 2.2). Для розрахунку рівнодіючої F_0 капілярних $F_к$ й інерційних F_i сил у динамічних умовах флотації достатньо урахувати $F_ф$, F_i і $F_к$, тобто $F_0 = F_ф - F_i - F_к$, або з урахуванням прийнятих на рис. 2.5 позначень:

$$F_0 = \pi a \sigma_{гр} \sin\Theta - Kd^3(\delta_m - \delta_p)C - 0{,}25\pi a^2(2\sigma_{гр} / R - h\delta_p g), \quad (2.21)$$

де C – прискорення відриву частинки від бульбашки, K – безрозмірний коефіцієнт пропорційності між кубом діаметра d частинки і її об'ємом V, тобто $K = V / d^3$.

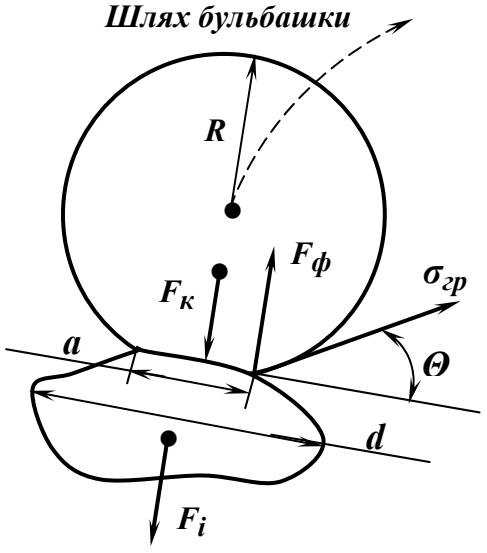


Рис. 2.5. Закріплення частинки на спливаючій бульбашці.

Після ділення всіх членів рівняння (2.21) на $\pi a = \pi \kappa d$ (де κ –

безрозмірний коефіцієнт, що характеризує відношення площі контакту до діаметра частинки) одержимо рівняння у формі питомих сил на одиницю довжини трифазного параметра контакту бульбашки і частинки:

$$F = \sigma_{гр} \sin\Theta - (K/\pi\kappa) d^2 (\delta_m - \delta_p) C - 0{,}25\kappa d (2\sigma_{гр}/R - h\delta_p g).$$

Якщо прийняти, що у флотаційній машині максимальне прискорення C відриву частинки від бульбашки постійне і, відповідно, інерція відриву зростає пропорційно d^2, то при деякому критичному значенні $d_{кр}^2$ сили відриву дорівнюватимуть силам прикріплення і флотація припиниться. У цьому випадку $F = 0$ і рівняння приймає вигляд:

$$\sigma_{гр} \sin\Theta - (K/\pi\kappa) d_{кр}^2 (\delta_m - \delta_p) C - 0{,}25\kappa d_{кр} (2\sigma_{гр}/R - h\delta_p g) = 0 . \quad (2.22)$$

Розраховані за рівнянням (2.22) значення $d_{кр}$ при флотації різних мінералів близькі до практичних.

Зниження прискорення частинок у зоні мінералізації бульбашок до $1\,g$ у нових конструкціях машин дозволить підвищити крупність флотованих мінералів у 5 – 6 разів. Подальше збільшення крупності частинок можливе завдяки збільшенню периметра змочування (і значення $F_ф$ на одиницю його довжини), напр., закріпленням декількох бульбашок на різних ділянках поверхні крупної частинки або в результаті утворення аерофлокул групи частинок різної крупності. Прискорення частинки і периметр змочування впливають на $d_{кр}$ сильніше, ніж величина Θ, оскільки $d_{кр}$ пропорційне кореню квадратному із $\sin\Theta$. Тому зниженню Θ від 90 до 1° відповідає повільне зменшення $d_{кр}$. Крім того, в усіх випадках максимальна крупність частинки зворотно пропорційна густині флотованого мінералу.

У динамічних умовах пінної флотації система «частинка – бульбашка» рухається в турбулентному потоці пульпи і зазнає сплесків відривних зусиль, які у десятки разів можуть перевищувати вагу частинки. Механізм запобігання демінералізації бульбашок важко пояснити за рівнянням (2.22), оскільки для розрахунку дійсних значень прискорень C і зовнішніх інерційних сил відриву F_i необхідно знати гідродинамічні параметри потоків пульпи, які діють на систему «частинка – бульбашка», що є нерозв'язною задачею. Крім того, неоднозначність в інтерпретацію отриманих результатів будуть вносити коефіцієнти K і κ (для кожного конкретного випадку), які важко визна-

чаються, а також повна відсутність урахування нерівноваги фізико-хімічного стану поверхні у динамічних умовах флотації в присутності органічних реагентів.

Флотаційні реагенти є основним засобом впливу на фізико-хімічні властивості бульбашки та частинки. Зміцнення контакту між ними неможливе при постійності $\sigma_{гр}$ на всій поверхні бульбашки, напр., на основі рівняння (2.20) для двох бульбашок однакового об'єму: $Q = F'_ф - F'_к = F''_ф - F''_к$, тобто в стані рівноваги будь-якому збільшенню $F_ф$ відповідає таке ж збільшення $F_к$, і тому зміцнення контакту не відбувається. Зміцнення контакту стає можливим, якщо ріст $F_ф$ не супроводжується таким же ростом $F_к$, тобто коли на поверхні бульбашки можливі нерівноважні стани, які приводять до локального зростання $\sigma_{гр}$. Багаторазове зміцнення контакту бульбашки з частинкою при впливі відривних зусиль у присутності аполярних або гетерополярних реагентів, які знижують $\sigma_{гр}$, відбуватиметься внаслідок швидкого зростання флотаційної сили $F_ф$. Цей ріст обумовлено різким збільшенням $\sigma_{гр}$ на розтягнутій навколо частинки кільцевій поверхні бульбашки у результаті заміни поверхні розділу «масло – вода» на поверхню розділу «повітря – вода», яка порівняно більша, а також внаслідок одночасного збільшення кута Θ (рис. 2.6 ***а, б***). Значення $F_к$ при цьому залишається практично незмінним.

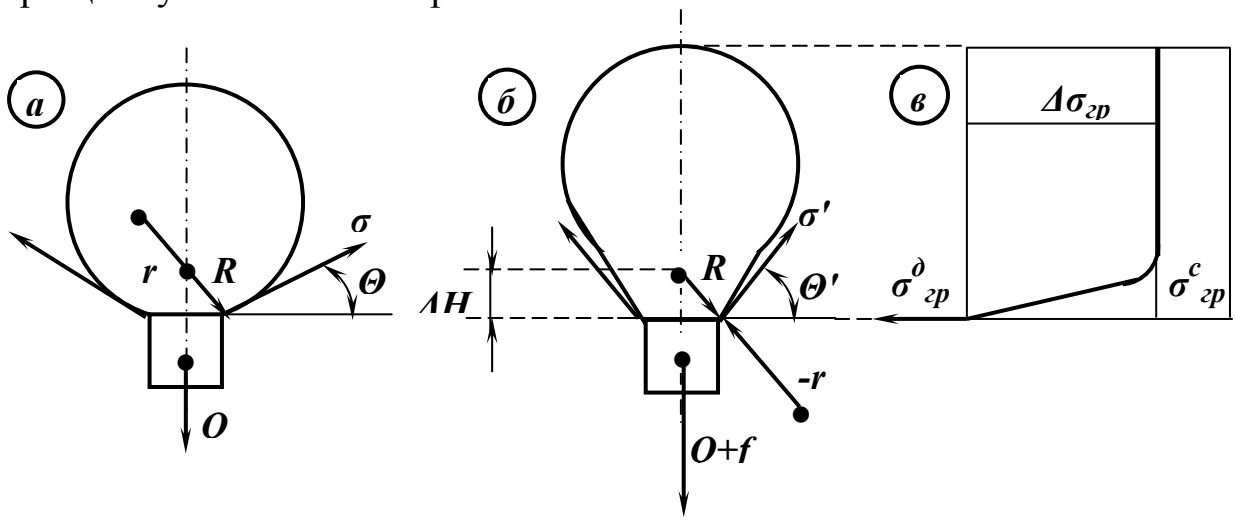


Рис. 2.6. Схематичне зображення агрегату «частинка – бульбашка»: *а* – до відриву; *б* – під час відриву; *в* – зміна значення $\sigma_{гр}$ по висоті бульбашки при відриві.

Локальне розтягнення поверхні бульбашки біля частинки супроводжується розривом адсорбційних плівок аполярного або гетерополярного реагенту і призводить до зміни значення $\sigma_{гр}$ тільки на невеликій ділянці кільцевої поверхні бульбашки (рис. 2.6 ***в***). Тому збільшен-

ня кута Θ' під час відриву спричиняється не тільки дією відривної сили f, але й зростанням $\sigma'_{гр}$, що приводить до прогину поверхні бульбашки для компенсації недостатнього капілярного тиску, обумовленого зниженим значенням $\sigma_{гр}$ на іншій (нерозтягнутій) її поверхні.

Одночасне зростання $\sigma_{гр}$ і Θ забезпечує помітне зміцнення контакту, яке протидіє відривній силі f. Зміцнення контакту можна оцінити через співвідношення флотаційних сил під час відриву $F'_{ф}$ і до відриву $F_{ф}$:

$$F'_{ф} / F_{ф} = \sigma_{гр} \sin\Theta' / (\sigma_{гр} \sin\Theta). \qquad (2.23)$$

Оскільки під час відриву $\Theta' \to 90^{o}$, а співвідношення $\sigma'_{гр} / \sigma_{гр}$ може досягати значення 2, то максимальне зміцнення при цьому визначатиметься співвідношенням $F'_{ф} / F_{ф} = 2 / \sin\Theta$. Якщо $\Theta = 3^{o}$, то значення $F'_{ф}$ перед відривом буде майже у 40 разів більше значення $F_{ф}$. Цим значною мірою визначається позитивний вплив добавок вуглеводневих масел при флотації крупних частинок. Зміцнення контакту є тимчасовим, оскільки порушена адсорбційна плівка відновлюється з часом і система повертається у вихідний стан. Швидкість відновлення адсорбційної рівноваги на розтягнутій поверхні бульбашки залежить від поверхневої активності, в'язкості, загальної концентрації реагенту і деяких інших параметрів, що визначають його кінетичні характеристики.

Величина зміцнення контакту бульбашки з частинкою пропорційна різниці значень поверхневого натягу $\Delta\sigma_{гр}$ у динамічних $\sigma^{д}_{гр}$ і статичних $\sigma^{с}_{гр}$ умовах (рис. 2.6 ***в***):

$$\Delta\sigma_{гр} = \sigma^{д}_{гр} - \sigma^{с}_{гр}. \qquad (2.24)$$

Різниця значень поверхневого натягу $\Delta\sigma_{гр}$ є кількісною мірою нерівноваги, яка виникає в адсорбційних шарах на різних ділянках поверхні бульбашки під дією зовнішніх впливів. Чим більша поверхнева активність реагенту, тим більше локальне зростання $\sigma_{гр}$ на витягнутих ділянках поверхні бульбашки і, відповідно, більшим буде значення $\sigma_{гр}$ і зміцнення контакту між бульбашкою і частинкою. За даними А. Ф. Таггарта і А. М. Годена, міцність контакту і крупність флотованих частинок зростають зі збільшенням площі контакту. Крім того, крупність флотованих частинок зростає зі збільшенням $\Delta\sigma_{гр}$:

$$d = k\Delta\sigma_{гр}^{m}, \qquad (2.25)$$

де d – діаметр частинки; k і m – емпіричні коефіцієнти.

Однак слід враховувати, що велике значення $\Delta\sigma_{гр}$ зменшує різницю у ступені гідрофобності мінеральних частинок, які піддають флотації, і погіршує селективність їхнього флотаційного розділення.

Таким чином, для підвищення імовірності збереження закріплених на бульбашці частинок необхідне застосування відповідних флотаційних реагентів, які забезпечують гідрофобізацію поверхні; утворення аерофлокул і багаторазове зміцнення контакту флотованих частинок з бульбашками; більш повне усунення турбулентних потоків пульпи в зоні спливання бульбашок або забезпечення спливання мінералізованих бульбашок у висхідних потоках, близьких до ламінарних.

2.2.4. Імовірність утримання частинок у шарі піни

Імовірність утримання $w_{утр}$ частинок у шарі піни у промислових умовах коливається у межах 20 – 55 % . Значна частина флотованих частинок випадає з піни і повертається у пульпу при ударі бульбашок об пінний шар, коалесценції бульбашок у піні, русі піни до зливного порогу і її знятті. Основною причиною низької імовірності утримання частинок у шарі піни є руйнуюча дія турбулентних потоків на шар піни і коалесценція бульбашок [3].

Підвищити $w_{утр}$ можна зниженням ступеня турбулентності потоків пульпи у підпінному шарі, збільшенням швидкості й повноти видалення піни з поверхні пульпи, кількості подаваного у флотаційну машину повітря, а також збільшенням витрат реагентів збирача і спінювача при оптимальному співвідношенні їхньої концентрації у пульпі.

Регулюванням процесів, які відбуваються у пінному шарі, можна суттєво впливати на швидкість і селективність флотації.

2.3. Процес пінної сепарації

2.3.1. Особливості процесу пінної сепарації

При пінній сепарації пульпа, яка містить гідрофобні, гідрофобізовані й гідрофільні частинки, а також поверхнево-активні речовини, надходить на підготовлену піну зверху. Гідрофобні, гідрофобізовані частинки і поверхнево-активні речовини концентруються у верхніх шарах піни, а гідрофільні частинки видаляються з піни потоками рі-

дини, що надходить на піну з пульпою [3, 10]. Такий принцип здійснення процесу відрізняється від звичайної пінної флотації винятково сприятливими умовами для швидкого утворення комплексів «гідрофобна частинка – повітряна бульбашка», що обумовлено високою імовірністю $w_{зітк}$ зіткнення частинки з бульбашкою при надходженні пульпи на поверхню суцільного шару піни. В умовах зустрічного руху повітряних бульбашок угору, а твердих частинок униз, коли пульпа немовби фільтрується крізь піну, в ній створюються винятково сприятливі умови для необхідної тривалості контакту між гідрофобними частинками і повітряними бульбашками, чим забезпечується висока імовірність $w_{закр}$ закріплення частинок на бульбашках.

Імовірність зіткнення і закріплення частинок на бульбашках при пінній сепарації більша, ніж при звичайній пінній флотації. Гідрофобні частинки можуть закріплюватись не тільки на зовнішній поверхні піни, внутрішній і зовнішній поверхні бульбашок, але й на високорозвинутій поверхні гідрофобних частинок і речовин, які раніше закріпилися на повітряних бульбашках. Тобто при пінній сепарації спостерігаються явища, на яких базується не тільки пінна, але й плівкова і масляна флотація. А також флотація твердою стінкою. При цьому утворюються умови для аерофлокулярної і групової флотації крупних і важкофлотованих зерен. Майже повна відсутність відцентрових сил, що прагнуть відірвати гідрофобну частинку від бульбашки у піні, обумовлюють високе значення імовірності $w_{збер}$ збереження закріплених частинок на поверхні піни, бульбашок, гідрофобних частинок і речовин.

Тривалість розділення мінеральних зерен у пінному шарі визначається швидкістю випадіння з піни гідрофільних частинок (крупні частинки випадають за 1 – 2 с, а дрібні – за 7 – 10 с). Швидке вилучення (за декілька секунд) гідрофобних частинок із пульпи, що надходять на піну, і відсутність помітного руйнування флотаційних комплексів у ній під дією динамічних сил забезпечує високу імовірність утримання $w_{утр}$ частинок у шарі піни.

Порівняно зі звичайною пінною флотацією пінна сепарація володіє рядом переваг:

– можливістю вилучення з пульп грубозернистих гідрофобних частинок. Максимальна крупність флотованих зерен при пінній сепарації у 5 – 7 разів більше, ніж при пінній флотації;

– різким скороченням часу флотаційного розділення гідрофобних і гідрофільних частинок, що визначає більшу продуктивність машин пінної сепарації і дозволяє запобігти протіканню деяких небажаних реакцій у пульпі під час флотації;

– відсутністю необхідності зважування зависання частинок у

пульпі, що суттєво скорочує енерговитрати порівняно з пінною флотацією і зменшує стирання зерен крихких мінералів;

– можливістю вилучення гідрофобних частинок за будь-якої розрідженості пульпи (від $R = 1$ до $R = 100$ м^3/т і більше).

Пінна сепарація знаходить застосування при збагаченні різних корисних копалин (сильвіну, фосфориту, марганцевих і сульфідних мінералів та ін.). З урахуванням зазначених особливостей пінну сепарацію доцільно застосовувати при збагаченні крупнозернистих матеріалів, у міжцикловій флотації, при збагаченні розведених або густих пульп, для отримання грубих концентратів.

2.3.2. Розмір бульбашок при флотації та пінній сепарації

Необхідний розмір бульбашок при пінній сепарації має відповідати таким умовам:

– підйомна сила F мінералізованої бульбашки об'ємом $V_б$ повинна бути більше сил інерції F_i, що протидіють підйому;

– густина мінералізованої бульбашки $\delta_б$ повинна бути менше густини δ_p пульпи, тому що у протилежному випадку вона не спливатиме;

– швидкість підйому мінералізованих бульбашок повинна бути оптимальною і дорівнювати, за даними практики, $(5 – 15)\cdot10^{-2}$ м/с. При меншій швидкості бульбашки не встигають спливати на поверхню пульпи, тому більша їх частина переходить у відходи. Більш високі швидкості підйому мінералізованих бульбашок вимагають отримання крупних бульбашок, що пов'язане зі зменшенням поверхні розділу «рідина – газ» й імовірності флотації [3].

За першою умовою мінімальний необхідний розмір мінералізованої бульбашки визначається з умови рівності між підйомною силою F бульбашки, яка дорівнює вазі витісненої рідини, і силою інерції F_i частинки:

$$V_б \delta_p g \geq k d^3 (\delta_m - \delta_p) C. \qquad (2.26)$$

Якщо об'єм $V_б$ бульбашки виразити через її діаметр ($V_б = \pi D^3 / 6$), одержимо:

$$D \geq d \cdot \sqrt[3]{6kC(\delta_m - \delta_p)/(\pi \delta_p g)}. \qquad (2.27)$$

Результати розрахунків у діапазоні прискорень C від $1g$ до $30g$ для частинок мінералів з критичною крупністю і густиною $\delta_m = (3{,}5 – 17{,}5)\cdot10^3$ кг/м^3 дозволяють отримати діаметр бульбашок $D = 2{,}2 – 1$ мм. Для сплівання з декількома частинками розміри бульбашок мають бути більшими.

За другою умовою необхідно, щоб

$$\delta_б = Q_б / V_б < \delta_р, \qquad (2.28)$$

де $Q_б$ – вага мінералізованої бульбашки, яка практично дорівнює вазі закріплених на бульбашці частинок.

Об'єм закріплених на бульбашці частинок можна визначити як добуток значень площі бульбашки πD^2, зайнятої частинками, і середньої товщини шару частинок, яка дорівнює середньому діаметру d частинок. Тому вага мінералізованої бульбашки, якщо знехтувати вагою повітря, дорівнюватиме:

$$Q_б = \pi D^2 d \delta_m \alpha, \qquad (2.29)$$

де α – коефіцієнт мінералізації бульбашок, який характеризує відношення площі поверхні бульбашки, покритої мінеральними частинками, до загальної площі її поверхні (α = 0,03 – 0,3).

При сумісному рішенні рівнянь (2.28) і (2.29) і з урахуванням того, що $V_б = \pi D^3 / 6$, отримуємо:

$$\delta_б = 6\alpha d \delta_m / D < \delta_р \qquad (2.30)$$

звідси одержуємо: $D > 6\alpha d \delta_m / \delta_р$. (2.31)

За результатами розрахунків при δ_m= 7,5 кг/м^3; $\delta_р$=1,2 кг/м^3; d = 0,05 мм; α = 0,15 діаметр бульбашок повинен бути $D \geq$ 0,28 мм.

За третьою умовою розмір повітряної бульбашки повинен забезпечити оптимальну швидкість підйому мінералізованої бульбашки ($v_{опт}$ = (5 – 15) · 10^{-2} м/с).

Швидкість підйому бульбашки у рідині можна визначити за формулою Аллена:

$$v = 26D \cdot \sqrt[3]{(\delta_р - \delta_б)/\mu}, \qquad (2.32)$$

де μ – в'язкість пульпи.

При допущенні, що в'язкість пульпи дорівнює в'язкості води (0,001 Па·с) і з використанням залежності (2.30), отримуємо рівняння для визначення діаметра бульбашки за заданою швидкістю її підйому:

$$1{,}77 \cdot 10^6 \delta_р D^3 - 10{,}6\alpha d \delta_m D^2 - v^3 = 0. \qquad (2.33)$$

Результати розрахунків за рівнянням (2.33) для тих же значень δ_m, $\delta_р$, d і α, що й у попередньому випадку, показують, що при v = 5·10^{-2} м/с D = 0,6 мм, а при v = 15·10^{-2} м/с D = 1,27 мм.

Таким чином, мінімальний розмір транспортуючих бульбашок при флотації зерен звичайної крупності повинен бути не менше 0,6 мм, а при флотації зерен критичної крупності – не менше 1 – 2 мм. Однак слід ураховувати, що дрібні бульбашки при закріпленні на поверхні флотованих частинок активують їхнє прилипання до більш крупних бульбашок, які володіють достатньою підйомною силою, внаслідок чого швидкість флотації підвищується.

Порівняння значень швидкості підйому бульбашок з ефективністю їхньої мінералізації показує корельованість цих параметрів. При збільшенні швидкості підйому бульбашки (при збільшенні її розміру) понад максимальну ($v_{опт}$ = (5 – 15) · 10^{-2} м/с) ефективність вилучення усіх класів крупності зменшується. При флотації тонких частинок дрібними бульбашками зі збільшенням інтенсивності перемішування до визначеної межі швидкість флотації може збільшуватись, тоді як при флотації крупних частинок в усіх випадках швидкість флотації зменшується при будь-якому збільшенні інтенсивності перемішування. Зменшення ефективності флотації при збільшенні відносної швидкості руху бульбашки (напр., внаслідок збільшення її розміру) і частинки (напр., при збільшенні інтенсивності перемішування пульпи) понад критичне значення узгоджується зі зменшенням імовірності закріплення через надлишок кінетичної енергії частинки, що призводить до її відриву або пружного зіткнення з подальшим відскакуванням від бульбашки. Тому крупні частинки ($d >$ 0,4 мм для вугілля і $d >$ 0,1 мм для мінералів кольорових металів) краще флотуються при прямоточному режимі руху частинок і бульбашок у пульпі, який характеризується різким зменшенням відносної швидкості їхнього руху, ніж при протитечійному. Цьому сприяє також і те, що при русі суспензії знизу вгору крупні частинки рухаються повільніше потоку і час їхнього перебування у камері збільшується. Однак зменшення часу перебування бульбашок у камері і, відповідно, часу мінералізації і кількості зіткнень частинок з бульбашками при прямотечійному русі твердої і газоподібної фаз спричиняє зниження флотованості дрібних класів. Таким чином, при флотації крупних і дрібних частинок необхідно забезпечити різні аеродинамічні режими і різну тривалість процесу.

2.3.3. Сили, що діють на частинку в пінному шарі

Процес пінної сепарації оснований на розділенні частинок при їхньому проходженні зверху вниз крізь шар рухомої піни, утвореної на поверхні аерованої рідини. Флотаційна сила, з якою піна діє при цьому на частинку масою m і гальмує її рух униз під дією сили ваги

mg назустріч висхідному потоку бульбашок, характеризує несучу здатність F пінного шару. Для гідрофобних і гідрофільних частинок вона суттєво відрізняється. Для гідрофобної частинки $F \geq mg$, тому вона перебуватиме на поверхні або в об'ємі піни; для гідрофільної частинки $F < mg$, тому вона опускатиметься і проходитиме крізь піну. Неоднакове співвідношення сил F і mg для частинок із різними поверхневими властивостями і у результаті цього неоднакове гальмування, що створює піна частинкам різних мінералів, є основою їхнього розділення пінною сепарацією. Значення сил, що діють на частинку на різних рівнях піни, неоднакові. Однак характер їхнього розподілу, залежно від глибини H занурення частинки у піну і підпінний шар, має в усіх випадках принципово однаковий вигляд (рис. 2.7), незалежно від форми, розміру і поверхневих властивостей частинок.

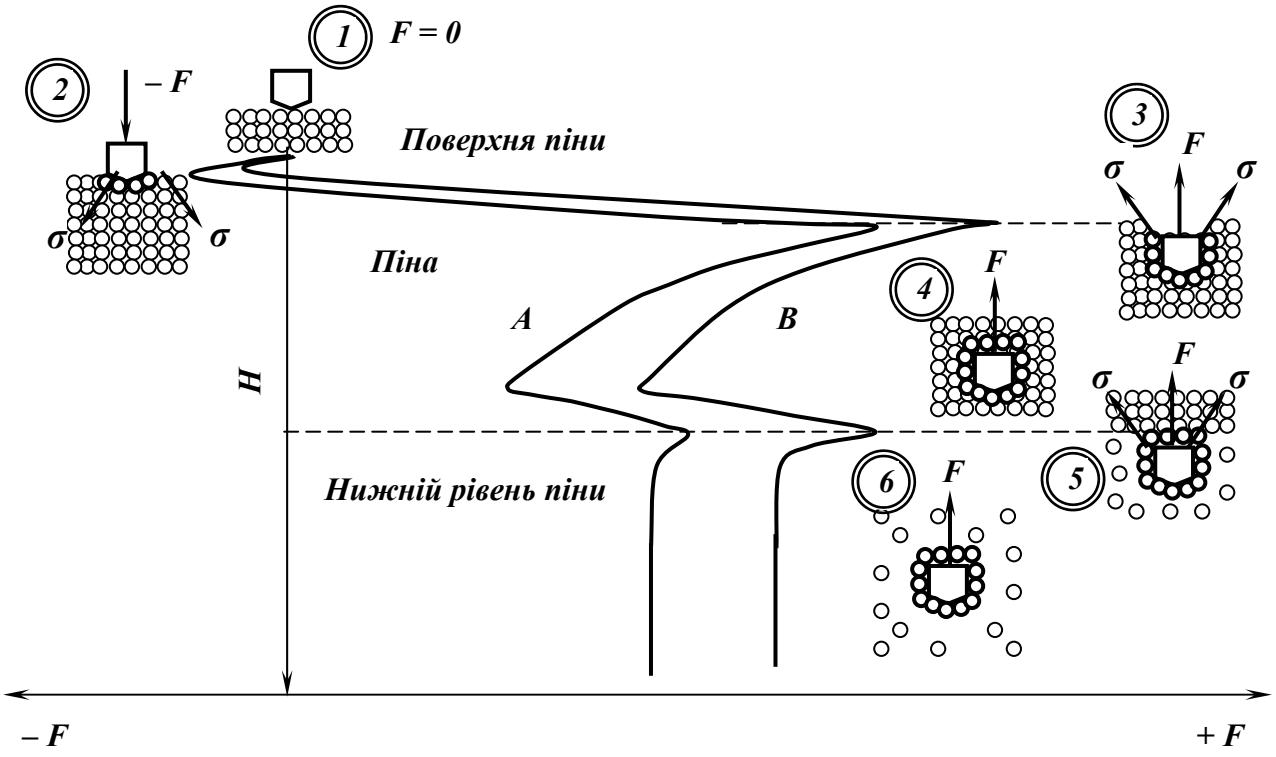


Рис. 2.7. Характер кривих несучої здатності *F* піни залежно від глибини занурення в неї гідрофільної *A* і гідрофобної *B* частинок.

У положенні ***1*** частинка знаходиться ще у повітрі над піною і $F = 0$. При зіткненні з піною частинка з крайовим кутом менше 90° прагне з положення ***2*** перейти у стан «мокрої флотації», тобто вона при втягуванні у піну змочується і сила F одержує позитивне значення. У положенні ***3*** руху частинки униз протидіє максимально прогнута під нею поверхня піни і сила F досягає найбільшого значення. При зану-

ренні частинки у піну (положення ***4***) значення сили F спочатку різко, а потім поступово зменшується до того часу, поки частинка не досягне нижнього рівня піни. На межі піни з підпінним шаром під дією сили ваги частинка зміщується униз і при цьому встановлюються такі гістерезисні кути натікання і відтікання, при яких вектори $\sigma_{гр}$ зовнішньої і внутрішньої поверхні бульбашок стають паралельними і спрямованими уверх. Внаслідок цього піна через периметри контакту чинить відповідну протидію руху частинки униз [3, 10].

Менші значення сили F і несучої здатності піни для частинок з гідрофільною поверхнею обумовлені тим, що у цьому випадку вектори $\sigma_{гр}$ у кожного прошарку спрямовані в протилежні сторони або перетинаються один із одним під великим кутом. Їх рівнодіюча сила мала, а вертикальна складова для бічної поверхні частинки при відсутності гістерезису змочування близька до нуля. Гідрофільні частинки сильніше втягуються у піну порівняно з гідрофобними і, оскільки несуча здатність піни для них менша, проходять її швидше.

Несучу здатність піни на всіх рівнях можна суттєво знизити, якщо провести її зрошення або подати на неї сильно обводнене живлення. У цьому випадку спостерігається зростання швидкості низхідних потоків, їхньої турбулентності (у зв'язку з зустрічним рухом бульбашок) і відривних зусиль, що у кінцевому підсумку знижує вихід частинок у пінний продукт (для менш гідрофобних частинок більшою мірою, ніж для більш гідрофобних). Зменшення сили F при зростанні обводнення живлення особливо негативно впливає на пінну сепарацію крупних частинок. Тому для забезпечення ефективного вилучення крупних і важких частинок у пінний продукт, живлення, що подається на піну, не повинно бути обводненим.

Вилучення дрібних частинок при пінній сепарації на відміну від крупних визначається не стільки гістерезисним, скільки капілярним механізмом в об'ємі піни, як при звичайній пінній флотації. Реагенти, які застосовуються у цьому випадку, повинні гідрофобізувати поверхню частинок, зменшуючи гістерезис змочування, і бути достатньою мірою поверхнево-активними, щоб забезпечити необхідне зміцнення контакту «бульбашка – частинка» при динамічних впливах на флотовану частинку.

Оскільки для вилучення крупних і дрібних частинок необхідні різні реагенти (у зв'язку з різним механізмом вилучення при пінній сепарації), пропонується живлення класифікувати і після роздільного перемішування з реагентами грубозернистий і дещо зневоднений матеріал подавати на піну, а незневоднений дрібнозернистий матеріал – в об'єм піни, підпінний шар або в об'єм аерованої рідини.

2.4. Вплив розмірів мінеральних частинок на процес флотації

У флотаційній пульпі містяться частинки різних розмірів – від декількох міліметрів до часток мікрона. Спеціальні дослідження і практика флотації показують, що флотованість мінералів залежить від розміру і форми частинок (наявність гострих граней звичайно сприяє флотації).

Оптимальна крупність частинок, за якої досягається краща флотованість, залежить від їхньої гідрофобності та густини. Чим більше гідрофобність і менше густина, тим крупніші частинки можуть флотуватися. Найкраще розділяються флотацією частинки середніх розмірів (від 0,1 до 0,02 мм), оскільки вони повніше і швидше вилучаються у концентрати і потребують для флотації мінімальної витрати реагентів. Найчистіші фракції концентратів представлені крупними зернами (якщо зростки відсутні). Однак розкриття зростків покращується при більш тонкому подрібненні, що і обумовлює підвищення якості середніх за крупністю фракцій концентрату. Найтонші фракції концентрату мають знижену якість внаслідок гіршої селективності флотації дрібніших частинок [10].

Хвости флотації отримують найбільш чистими у середніх класах крупності. Крупніші класи хвостів звичайно дещо збагачені флотованим компонентом внаслідок гіршої флотованості крупних частинок і підвищеного вмісту в крупних класах зростків. Дрібні фракції хвостів збагачені флотованими мінералами внаслідок зниженої флотованості дрібних частинок.

Розміри мінеральних частинок впливають на імовірність їхнього прилипання і закріплення на бульбашках. Імовірність зіткнення частинки з бульбашкою тим більша, чим крупніше частинка і чим більше її маса. У цьому випадку спостерігається більша різниця швидкостей руху бульбашок і частинок у пульпі, що природно робить більш імовірним їхнє зіткнення. Одночасно імовірність закріплення при збільшенні крупності частинок знижується, тому що при цьому зростають сили відриву. При великій витраті реагенту-збирача (у зв’язку зі збільшенням гідрофобності поверхні) імовірність закріплення зростає. Таким чином, імовірність флотації для дрібних частинок залежить в основному від імовірності їхнього зіткнення з бульбашками, а для крупних частинок – від імовірності закріплення на бульбашці. У більш густій пульпі, коли імовірність зіткнення частинок з бульбашками зростає, створюються кращі умови для переходу дрібних частинок у піну. Разом із тим, крупні частинки краще флотують у більш розбавленій пульпі, коли величина сил, що відривають частинку від бульбашки, менша.

Вплив розмірів частинок на імовірність їхнього прилипання до

бульбашок при флотації пояснює кращу флотованість частинок середніх розмірів.

2.4.1. Флотація тонких частинок

При флотації в пульпі завжди присутні тонкі шламові частинки. Вони бувають первинними (містяться у матеріалі, що надходить на збагачення) і вторинними (утворюються при подрібненні та стиранні матеріалу в процесі збагачення).

Тонкі частинки відрізняються специфічними фізичними і фізико-хімічними властивостями, які залежать від їх розмірів і мінерального складу. У тонкі шлами переходять переважно м'які мінерали, які добре розмокають. Оскільки при подрібненні мінерали руйнуються в основному по макродефектах зерен і дефектах кристалічної ґратки, тонкі частинки характеризуються підвищенням структурної неоднорідності, падінням ролі зовнішніх дефектів і зростанням внеску поверхневих шарів. Малий розмір частинок обумовлює їхню велику питому поверхню, велику адсорбційну здатність і більш швидку розчинність [3, 10]. Водночас пористість тонких частинок менша, ніж крупних внаслідок розкриття пор при подрібненні.

Розділення флотацією тонких шламових частинок здійснюється погано. Крім того, тонкі шламові частинки (розміром до 3 мкм) суттєво впливають на флотацію більш крупного матеріалу:

– забруднення пінного продукту дрібними породними фракціями;

– збільшення витрати реагентів;

– зменшення швидкості флотації;

– погіршення флотації більш крупних зерен і зниження якості хвостів внаслідок поганої флотації найтонших зерен.

Негативний вплив тонких шламів на флотацію пояснюється такими причинами:

– тонкі шлами налипають на більш крупних частинках, створюють на їхній поверхні шламове покриття, що приводить до гідрофілізації цієї поверхні та депресії її флотації;

– тонкі шламові частинки покривають плівкою поверхню повітряних бульбашок, тому до них погано прилипають мінеральні частинки нормальної флотаційної крупності;

– тонкі шламові частинки, що володіють великою питомою поверхнею, поглинають велику кількість реагентів, у результаті чого їх не вистачає для флотації крупних частинок;

– шламові частинки характеризуються малою швидкістю флотації, що приводить до збільшення їх концентрації у робочому об'ємі флотомашини;

– дрібні частинки пустої породи часто забруднюють пінний продукт внаслідок їхньої часткової гідрофобізації і механічного виносу в піну;

– при флотації сульфідних мінералів поверхня тонких частинок звичайно окиснена сильніше, ніж поверхня крупних частинок, що спричиняє зниження вилучення;

– підвищена сорбційна активність тонких частинок звичайно сильно утруднює розділення окремих мінералів.

Для зниження негативного впливу тонких шламів на процес флотації застосовують такі заходи:

– додання специфічних реагентів-пептизаторів, які запобігають утворенню шламових покрить на мінералах і бульбашках;

– для зменшення переходу тонких частинок пустої породи у піну застосовують більш розбавлені пульпи;

– для зниження марного поглинання реагентів тонкими шламами здійснюється дробна подача у процес реагентів-збирачів;

– застосування реагентів, які знижують поглинання збирача шламами;

– попередня класифікація пульпи на піскову і шламову частини і роздільна їх флотація;

– додання до пульпи зернистих фракцій;

– видалення з пульпи тонких шламів і флотація знешламленої пульпи.

Селективна флотація тонких частинок є складною проблемою, для її вирішення можуть бути застосовані такі заходи.

Флотація з мінералами-носіями полягає у додаванні до пульпи крупних гідрофобних або гідрофобізованих частинок, на які у присутності відносно малої кількості збирача налипають тонкі частинки певних мінералів. Такі агрегати легко флотуються (рис. 2.8). Іноді як мінерал-носій доцільно застосовувати зернисту частину раніше отриманого концентрату.

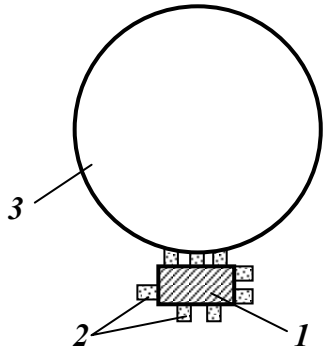


Рис. 2.8. Схема механізму флотації тонких частинок на зернах мінералу-носія (**1** – зерно мінералу-носія; **2** – тонкі частинки флотованого мінералу; **3** – повітряна бульбашка).

Застосування емульсії аполярних реагентів. Емульсія, як і тонкодисперсні шлами, має розвинену зовнішню поверхню. Шламові частинки гідрофобних мінералів прилипають до краплин емульсії аполярних реагентів. Такий спосіб застосовується для поліпшення результатів флотації найтонших частинок цементної міді, а також для підвищення ступеня вилучення корисних мінералів зі шламів.

Флотація тонких частинок газами, які виділяються з розчину, полягає у тому, що при флотації бульбашки виділяються по усьому об'єму пульпи безпосередньо на підготовлених до флотації частинках. Процес виділення газів може регулюватися перенасиченням їхнього розчину в рідкій фазі пульпи і кінетикою цього пересичення. Практично перенасичення регулюється зниженням тиску над пульпою.

Селективна флокуляція тонких шламів полягає в «укрупненні» об'єкту флотації. Спочатку тонкоподрібнений матеріал пептизується звичайними реагентами (напр., рідким склом та ін.), а потім підбирають селективно діючий реагент-флокулянт (напр., крохмаль, поліакриламід, латекс та ін.) і перемішують з ним. Після перемішування сфлокульовані частинки осаджуються, а інші залишаються у зваженому стані та видаляються декантацією. Подальша доводка осадженого матеріалу здійснюється флотацією за допомогою катіонного або аніонного збирача.

2.4.2. Флотація крупних частинок

При флотації існує верхня межа крупності флотованих частинок, якщо вона буде перевищена, то флотація цих частинок не відбудеться. Максимальний розмір частинок при флотації руд складає 0,2–0,3 мм, вугілля і самородної сірки – 1–2 мм. При збільшенні розмірів флотованих частинок виникає своєрідне протиріччя: міцність злипання частинок з бульбашками зростає пропорційно розміру частинки у першій степені, а сили, що відривають її від бульбашки – пропорційно розміру частинки у третій степені. У результаті виникає визначена межа розмірів частинок, вище якої вони не здатні утриматися на бульбашці при флотації [3, 10]. Для підйому в піну крупних частинок потрібні крупні бульбашки (діаметром більше 5 мм), які є нестійкими і звичайно розпадаються на більш дрібні, тому для флотації крупних частинок необхідні такі умови:

– максимальна гідрофобізація поверхні крупних частинок завдяки застосуванню підвищених витрат активних збирачів;

– додавання у пульпу практично нерозчинних (аполярних) реа-

гентів, які підвищують міцність закріплення частинок на бульбашках;

– застосування підвищеної аерації пульпи з метою створення умов для групової флотації крупних частинок декількома бульбашками. При цьому збільшення аерації пульпи не має супроводжуватись сильним її перемішуванням;

– створення спокійних висхідних потоків пульпи у середній зоні флотаційної машини, що полегшить підйом у піну крупних частинок і зменшить до мінімуму інерційні сили відриву;

– наявність спокійного, стійкого, але не товстого пінного шару, а також обережне видалення піни, щоб звести до мінімуму випадіння частинок із піни назад у пульпу.

Дослідженнями встановлено, що на верхню межу крупності флотованих частинок найбільше впливає маса частинки та інтенсивність перемішування, менше – їх змочуваність водою.

Усі зазначені вище умови справедливі для звичайної пінної флотації. У випадку пінної сепарації підготовлена до флотації пульпа подається на поверхню пінного шару і селективність розділення частинок є результатом вимивання з піни недостатньо гідрофобізованих частинок. При цьому крупні частинки у пінному шарі утримуються краще внаслідок того, що:

– при подачі пульпи на поверхню пінного шару має місце тривалий контакт крупних частинок з бульбашками, необхідний для їхнього злипання;

– у піні частинки прилипають до декількох бульбашок, у результаті чого створюється розвинений трифазний контакт, на одиницю довжини (площі) якого припадає менша відривна сила;

– у піні практично відсутні інерційні сили відриву, які є головною причиною поганої флотації крупних частинок.

Підвищення крупності флотованих частинок має важливе значення, оскільки:

– можуть бути скорочені енергетичні витрати на подрібнення, а також втрати цінних мінералів унаслідок переподрібнення;

– підвищується продуктивність не тільки відділення подрібнення, але й відділень згущення, фільтрування і сушки, а таким чином зменшується вартість збагачення;

– крупнозернисті концентрати кращі для подальшої переробки (напр., автоклавна плавка крупнозернистих концентратів самородної сірки здійснюється ефективніше) або вони дорожче цінуються (напр., крупні частинки графіту більше цінуються ніж дрібні);

– у деяких випадках можливе підвищення селективності та покращення технологічних показників.

Максимальна крупність флотованих частинок залежить не тіль-

ки від густини, але й від ступеня гідрофобності й форми частинок. Мінерали з високою природною гідрофобністю і малою густиною можна флотувати при більшій крупності зерен; зерна округлої форми флотуються гірше, ніж зерна лускатої форми.

2.5. Кінетика флотації

Кінетика флотаційного процесу вивчає розвиток процесу в часі при різних режимних параметрах.

Вилучення у концентрат основної маси флотованих частинок, що знаходяться у пульпі, досягається в результаті зіткнення і закріплення частинок на бульбашках, їхнього утримання на бульбашках при підйомі у піну і утримання у піні до видалення концентрату. Тонкі частинки, які не закріпилися на бульбашках, можуть також потрапити у концентрат завдяки механічному виносу їх разом із рідиною [10, 36].

Частинки мінеральної сировини поводяться у камері по-різному, а саме мають місце такі процеси: прикріплення і відрив частинок від бульбашок у пульпі та піні, повторні прикріплення і відрив, які закінчуються виходом частинок у концентрат або хвости. Ці процеси показано на рис. 2.9 у вигляді переходів частинок у середині камери флотаційної машини між чотирма станами: 1 – вільні частинки у пульпі; 2 – закріплені на бульбашках частинки у пульпі; 3 – закріплені на бульбашках частинки у піні; 4 – вільні частинки у піні.

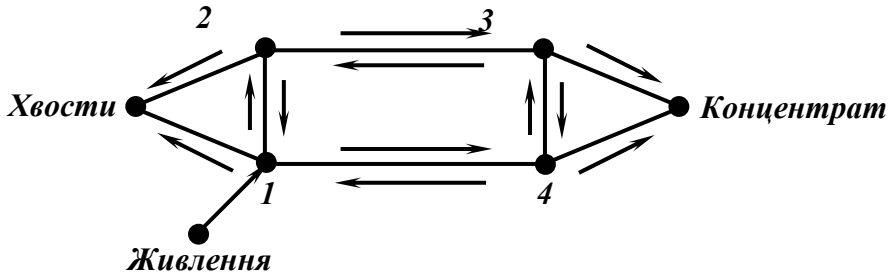


Рис. 2.9. Діаграма переходів частинок з одного стану в інший у камері флотаційної машини (1 – вільні частинки у пульпі; 2 – закріплені на бульбашках частинки у пульпі; 3 – закріплені на бульбашках частинки у піні; 4 – вільні частинки у піні).

Імовірність переходу залежить від фізичних і хімічних властивостей частинки: розміру, маси, форми, мінерального складу, стану поверхні тощо.

Групу частинок з однаковою імовірністю переходу з одного стану в інший називають *класом флотованості*. Частинки одного класу флотованості повинні бути близькими за розмірами, однакового міне-

рального складу і стану поверхні. У подальшому зручно розглядати частинки одного класу флотованості.

Кінетика флотаційного процесу характеризується залежністю вилучення ε мінералу, що флотується, від часу t, тобто $\varepsilon = f(t)$. Похідна $d\varepsilon / dt$ являє собою *швидкість флотації* у певний момент часу і визначається тангенсом кута нахилу кривої $\varepsilon = f(t)$. Швидкість флотації є важливою технологічною характеристикою процесу, яка визначає продуктивність флотаційних апаратів, дозволяє оцінити зміни умов флотації і аналізувати їхній вплив на флотаційний процес.

Розрахунок питомої швидкості флотації здійснюють за рівнянням К. Ф. Білоглазова, для отримання якого використовується загальне рівняння мінералізації бульбашок при флотації:

$$dx / dt = z\varphi_{закр} N(x_0 - x), \qquad (2.34)$$

де x – число частинок, які закріпилися на поверхні бульбашок до моменту часу t; z – коефіцієнт пропорційності; $\varphi_{закр}$ – коефіцієнт ефективності закріплення; N – число здатних до мінералізації бульбашок в одиниці об'єму пульпи; x_0 – число частинок у флотаційній пульпі.

Швидкість dx / dt закріплення частинок на бульбашках пропорційна числу частинок, здатних прилипати до бульбашок $(x_0 - x)$, числу бульбашок N і ефективності закріплення частинок на бульбашках $\varphi_{закр}$. Після переносу величини $(x_0 - x)$ у ліву частину рівняння (2.34), а dt – у праву та інтегрування отримуємо:

$$\int_0^x dx /(x_0 - x) = \ln[x_0 /(x_0 - x)] = z\int_0^t N\varphi_{закр} dt .$$

Після ділення чисельника і знаменника першого інтегралу на x_0 і заміни x/x_0 на ε одержимо:

$$\ln[1/(1-\varepsilon)] = z\int_0^t N\varphi_{закр} dt . \qquad (2.35)$$

Величину $\ln[1/(1-\varepsilon)]$ називають *коефіцієнтом питомої швидкості флотації*. Криві зміни коефіцієнта питомої швидкості флотації залежно від її тривалості можуть мати різну форму (рис. 2.10).

Прямолінійна форма кривої (крива ***1***) свідчить про постійну швидкість флотації, опукла крива ***2*** – про зменшення швидкості у кінці флотації (напр., внаслідок видалення з пульпи легкофлотованих зерен на початку процесу, або внаслідок зменшення концентрації реагентів), увігнута крива ***3*** – про збільшення швидкості у кінці флотації

(напр., внаслідок видалення з пульпи тонких шламів на початку процесу; за рахунок тривалого контактування мінералів з реагентами; за рахунок покращення аерації пульпи в останніх камерах флотомашини). У випадку різкої зміни концентрації реагентів у пульпі форма кривої має екстремальний характер (крива ***4***). Порівняння кривих зміни швидкості флотації з речовинним складом флотованого матеріалу і значеннями концентрацій реагентів у пульпі дозволяє зробити обґрунтовані висновки щодо оптимізації флотаційного процесу і підвищення його селективності.

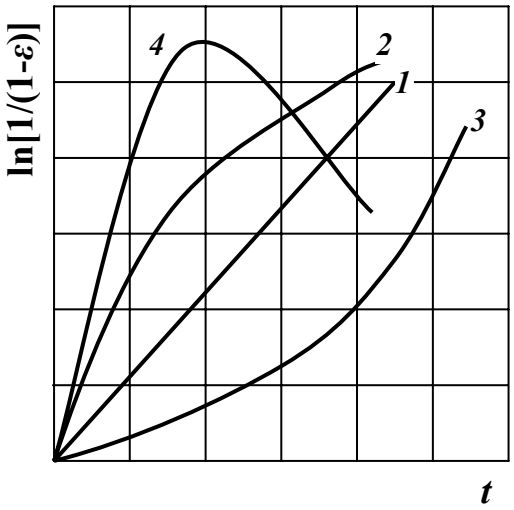


Рис. 2.10. Характер зміни коефіцієнта питомої швидкості флотації.

Для кількісної оцінки селективності флотації запропоновано багато критеріїв і коефіцієнтів, але на практиці застосовуються лише два з них:

– оцінка селективності процесу флотації за сумарним вилученням цінних компонентів руди в однойменні концентрати. Так при отриманні із руди трьох концентратів індекс селективності складає:

$$\eta = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3, \qquad (2.36)$$

де $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ – вилучення цінних компонентів у відповідні концентрати;

– оцінка селективності процесу флотації за К. Ф. Білоглазовим:

$$\eta = \lg[1/(1-\varepsilon_1)] / \lg[1/(1-\varepsilon_2)], \qquad (2.37)$$

де $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – вилучення розділюваних компонентів в один концентрат.

2.6. Моделі процесу флотації

Кінетична модель процесу флотації необхідна для розробки принципів розрахунку і конструювання нових флотаційних апаратів, проектування флотаційних фабрик із урахуванням вимог контролю й

автоматизації, побудови систем управління процесом у режимі автоматичного регулювання [36].

На сьогодні запропоновано декілька типів моделей флотаційного процесу, але найбільш розповсюдженою і спрощеною є однофазна модель флотації.

У цьому випадку, як і у рівнянні (2.34), враховуються частинки тільки в одному стані – вільні частинки у пульпі. Після ділення обох частин рівняння (2.34) на x_0 і врахування того, що $x/x_0 = \varepsilon$, отримуємо:

$$d\varepsilon / dt = z\varphi_{закр} N(1-\varepsilon). \qquad (2.38)$$

Якщо властивості флотованого мінералу та умови флотації є постійними ($\varphi_{закр} = const,\ N = const$), то

$$d\varepsilon / dt = k(1-\varepsilon), \qquad (2.39)$$

тобто швидкість флотації повинна бути прямо пропорційна масі флотованого матеріалу $(1-\varepsilon)$ і характеризуватися імовірністю k флотації за одиницю часу, яка відображає всі основні етапи флотаційного процесу: зіткнення частинки з бульбашкою $w_{зітк}$, закріплення на бульбашці $w_{закр}$, збереження частинки на бульбашці до виходу в пінний шар $w_{збер}$ і утримання її у піні до зняття у концентрат $w_{утр}$.

Після інтегрування (2.39) отримуємо, так зване, рівняння К. Ф. Білоглазова:

$$\varepsilon = 1 - \exp(-kt). \qquad (2.40)$$

Якщо частина корисного компонента тісно пов’язана з пустою породою (напр., у вигляді ізоморфної суміші, тонкодисперсних включень) або знаходиться в мінералах, що не вилучаються, то граничне вилучення буде менше 100 % ($\varepsilon_к < 1$). У цьому випадку рівняння (2.39) прийме вигляд:

$$d\varepsilon / dt = k(\varepsilon_к - \varepsilon).$$

Після інтегрування одержимо:

$$\varepsilon = \varepsilon_к[1 - \exp(-kt)]. \qquad (2.41)$$

За реальних умов флотованість окремих зерен корисного мінералу непостійна, оскільки залежить від багатьох факторів: крупності й форми зерен, ступеня окиснення, наявності тонкодисперсних вкраплень пустої породи або інших мінералів. Крім того, частина корисного мінералу завжди знаходиться у зростках, склад яких може бути рі-

зним. У першу чергу, у піну вилучаються легкофлотовані зерна, тому флотованість частинок, що залишаються у пульпі, безперервно знижується. Флотованість зерен під час процесу змінюється також внаслідок варіювання концентрації реагентів у пульпі. З цих причин рівняння (2.40) і (2.41) для реальних умов не використовуються. Крім того, лінійність цих рівнянь може бути порушена флокуляцією частинок в об'ємі пульпи і процесами, що відбуваються в зоні піни.

Результати експериментальних досліджень показують, що швидкість флотації частіше описується рівнянням:

$$d\varepsilon / dt = k'(1-\varepsilon)^n = (1-\varepsilon)k'(1-\varepsilon)^{n-1}, \qquad (2.42)$$

де показник степені n змінюється від 1 до 6.

Порівняння виразу (2.42) з (2.38) та (2.39) показує, що за реальних умов $\varphi_{закр}$ і k є функцією вмісту і флотованості зерен, які залишилися в пульпі:

$$K \sim \varphi_{закр} \sim k'(1-\varepsilon)^{n-1}.$$

Оскільки звичайно $n-1 \geq 1$, очевидно, що значення k і $\varphi_{закр}$ зі зменшенням вмісту в пульпі флотованих зерен також зменшується.

Після заміни у рівнянні (2.42) $k'(1-\varepsilon)^{n-1}$ на функцію $f(k)$ розподілу частинок за флотованістю й інтегрування одержимо:

$$\varepsilon = \int_0^\infty [1-\exp(-kt)] f(k) dk.$$

Якщо врахувати також різну тривалість перебування різних частинок у камері, то:

$$\varepsilon = \int_0^\infty \int_0^\infty [1-\exp(-kt)] f(k) E(t) dk dt, \qquad (2.43)$$

де $E(t)$ – функція розподілу матеріалу за часом перебування частинок у камері.

Запропоновано моделі з урахуванням й інших факторів. Так, наприклад, у моделі Кінга одночасно враховуються розподіли за крупністю, мінеральним складом зерен визначеної крупності та поверхневою активністю зерен цієї ж крупності. Складність використання таких моделей обумовлена громіздкістю розрахунку застосованих функцій розподілу параметрів процесу.

На жаль, точність опису процесу флотації запропонованими моделями недостатня – вони не дозволяють з необхідною точністю про-

гнозувати результати флотації. Параметри моделей можна визначити тільки експериментально. Причиною цього є багатогранність, багатофакторність флотаційного процесу і відсутність достовірного аналітичного опису гідродинаміки флотаційних апаратів, фізико-хімічних умов флотації, швидкості процесу мінералізації бульбашок і їхнього руху, процесів у пінному шарі тощо. Подальший розвиток кінетичних моделей флотації пов'язаний зі спробами врахувати вплив розміру камер, швидкостей потоків, умов перемішування пульпи та інших факторів.

2.7. Флотаційні піни

2.7.1. Властивості та структура флотаційних пін

Флотаційні піни складаються з бульбашок повітря, розмежованих прошарками води. Мінеральні частинки, які знаходяться в цих прошарках, прилипають до поверхні бульбашок однією або декількома гранями [10]. Деякі частинки (пуста порода, дрібніші шламові частинки) продовжують знаходитися у водних прошарках.

Властивості флотаційної піни полягають у тому, що вона:

– повинна утримувати частинки флотованих гідрофобних мінералів, які спливли разом із бульбашками. Дослідженнями встановлено, що значна частина флотованого матеріалу (біля половини) випадає з піни назад у пульпу, у результаті чого різко сповільнюється флотаційний процес і збільшуються втрати цінних компонентів з хвостами;

– не повинна утримувати частинки гідрофільних мінералів. У піні має відбуватися додаткове збагачення концентрату внаслідок вибіркового випадіння частинок пустої породи (вторинна концентрація);

– не повинна бути надмірно стійкою, а має легко руйнуватись після видалення із флотаційної камери. У протилежному випадку спостерігатиметься утруднення при транспортуванні, згущенні й фільтруванні пінних продуктів. Ефективність перечисних операцій також помітно знижується при неповному руйнуванні піни, яка надходить до цих операцій.

Регулювання властивостей піни при флотації здійснюється одночасною зміною фізичних і фізико-хімічних чинників.

До фізичних факторів, що визначають технологічні властивості піни, належать товщина пінного шару, швидкість і спосіб видалення піни із флотаційної камери, кількість і дисперсність повітряних бульбашок і мінеральних частинок, які надходять із пульпи у піну, а також інтенсивність руху пульпи у підпінному шарі.

До фізико-хімічних факторів належать зміни реагентного режиму, які впливають на стійкість рідинних прошарків, що розділяють бульбашки, і на міцність прилипання до них мінеральних частинок.

При флотації отримують піни різної будови. За цією ознакою флотаційні піни підрозділяються на три основні типи: плівково-структурні, агрегатні та плівкові (рис. 2.11).

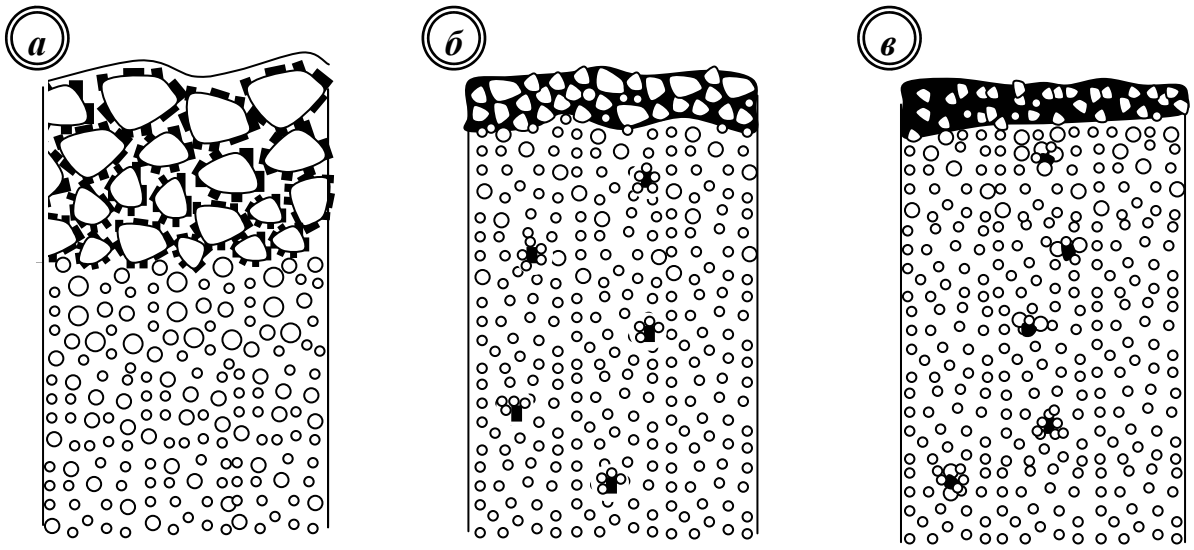


Рис. 2.11. Будова флотаційної піни.
а – плівково-структурна піна; б – агрегатна піна; в – плівкова піна.

Плівково-структурні піни зустрічаються при флотації найчастіше і головним чином при збагаченні частинок звичайної флотаційної крупності. Структура цих пін відрізняється такими особливостями: крупність повітряних бульбашок у верхніх шарах піни більша, ніж у нижніх; товщина прошарків води, що розділяють повітряні бульбашки у піні, зменшується з наближенням до поверхні води; шар піни має відносно велику висоту (0,05 – 0,20 мм); більш крупні бульбашки є сильно деформованими. Порівняно з іншими типами плівково-структурні піни містять відносно велику кількість води, особливо у нижніх шарах. Стійкість цих пін змінюється у широкому діапазоні, їхня рухливість велика.

Агрегатні піни складаються з відносно крупних частинок, які міцно скріплені великою кількістю повітряних бульбашок. Розміри бульбашок цих пін менші, ніж у плівково-структурних, хоча й спостерігається аналогічний розподіл бульбашок по висоті. Піни містять незначну кількість води і є достатньо стійкими, але при падінні у жолоб легко руйнуються з характерним шелестом.

Плівкові піни подібні до агрегатних, але мають невелику товщину, яка дорівнює розміру декількох частинок. Мінеральні частинки у

плівкових пінах крупні, невеликої густини і звичайно сильно гідрофобні.

Добра флотація характеризується появою на поверхні піни бульбашок розміром 0,01 – 0,03 м, які частково покриті плівкою мінеральних частинок таким чином, що на їх верхівках залишаються вільні ділянки. Зовнішній вигляд піни (її будова, мінералізація, колір) дозволяє оцінити протікання флотаційного процесу.

Вміст флотованого мінералу по висоті пінного шару суттєво змінюється. Якщо флотаційний процес добре відрегульований, верхні шари піни містять меншу кількість частинок пустої породи, ніж нижні (рис. 2.12).

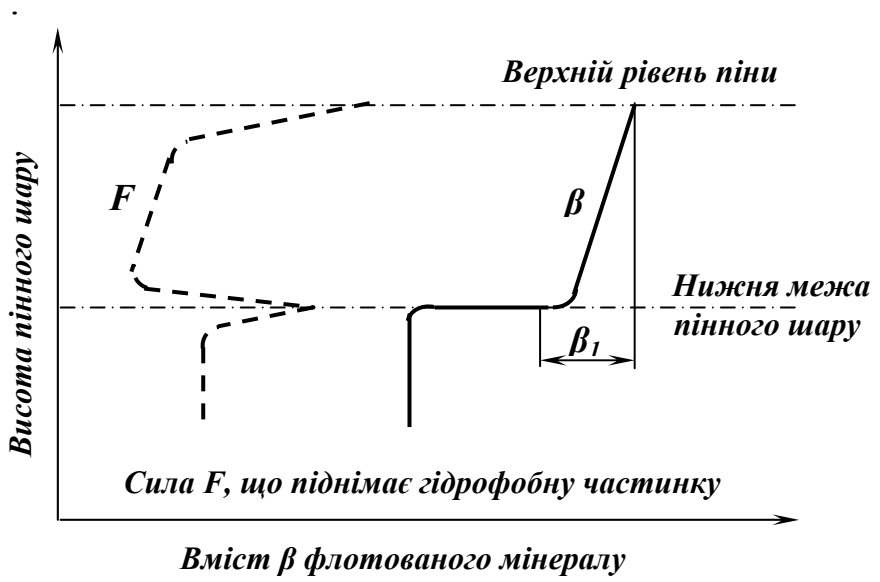


Рис. 2.12. Зміна підйомної сили F, що діє на гідрофобну частинку, і вмісту β флотованого мінералу по висоті пінного шару. β_1 – зона підвищення вмісту флотованого мінералу внаслідок вторинного збагачення у піні.

Причиною зміни вмісту флотованого матеріалу є постійне переміщення в піні більш гідрофобних частинок вгору (разом із бульбашками) і менш гідрофобних частинок униз (з водою). Бульбашки повітря, які переміщуються в піні угору, захоплюють з собою достатньо міцно прилиплі до них частинки. На ці частинки діє підйомна сила F, яка біля нижньої межі підпінного шару зростає, а потім внаслідок значної коалесценції бульбашок і дефіциту їхньої поверхні різко знижується. У подальшому сила F зростає і досягає максимуму біля верхнього рівня піни. Зростанню сили F сприяють підвищення гідрофобності частинок і гістерезис змочування. При надмірному збільшенні витрат спінювача (зниженні поверхневого натягу на поверхні розділу «газ – рідина») підйомна сила F для крупних частинок зменшується.

Більш гідрофільні частинки, які неміцно закріплені на бульбаш-

ках (або частинки, які знаходяться в середині прошарків і розділяють бульбашки), захоплюються стікаючими униз потоками води. Таким чином, верхні шари пінного шару містять найчистіший концентрат.

На практиці вторинне збагачення у пінному шарі не завжди буває значним. Для покращення вторинної концентрації необхідне створення спеціальних умов:

– підтримки оптимальної товщини пінного шару, погодженої зі швидкістю видалення піни;

– збільшення швидкості низхідного руху частинок пустої породи, для чого реагентами піні придають еластичність, щоб у місцях сполучення бульбашок залишалися порожні канали для стікання води з частинками пустої породи. Крім того, вибирається такий реагентний режим, який сприяє максимальній гідрофілізації поверхні породних частинок.

Низхідний рух у піні частинок пустої породи можна підсилити рівномірним невеликим зрошенням поверхні піни водою, що стікає між бульбашками піни. Цей спосіб найбільш ефективний, коли до зрошувальної води додається реагент-депресор, який полегшує відділення від бульбашок піни прилиплих до них частинок пустої породи. Для одержання більш багатого концентрату (напр., у перечисних операціях флотації) пінознімачем знімається тільки верхній шар піни. У тих операціях флотації (напр., останні камери основної або контрольної флотації), де необхідно отримати відвальні хвости, знімають усю піну. У цьому випадку якість концентрату знижується, але хвости виходять бідними.

2.7.2. Стійкість флотаційних пін

Основні технологічні властивості флотаційних пін визначаються їх стійкістю. У процесі відстоювання піна частково руйнується і втрачає значну кількість мінеральних частинок [10]. При цьому вміст твердого у піні знижується швидше, ніж вилучення флотованих мінералів. Це показує, що в першу чергу з піни випадають частинки пустої породи.

Елементарним актом руйнування піни є злиття бульбашок, які складають піну. Таке злиття відбувається після суттєвого потоншання прошарків води між бульбашками при відсутності у них достатньої стійкості. Потоншання прошарків води відбувається внаслідок таких причин:

– вода, що знаходиться у прошарках, які розділяють бульбашки, стікає униз найбільш інтенсивно в перші хвилини існування піни, чому сприяє тиск у піні внаслідок безперервного надходження маси бульбашок знизу, а також тиск шарів піни, що лежать зверху. При сті-

канні води, перш за все, потоншуються водні прошарки верхніх шарів піни, одночасно в нижніх шарах прошарки потоншуються менше за рахунок стікаючої зверху води. У результаті цих процесів руйнування піни починається з верхніх її шарів;

– вода прошарків випаровується, при чому особливо помітна кількість води випаровується з поверхні піни в навколишню атмосферу. Повітря всередині бульбашок піни швидко насичується парою води і подальше випаровування всередину бульбашок припиняється;

– після досягнення певної товщини потоншених прошарків піни значну роль починає відігравати всмоктування рідини у трикутники Гіббса (рис. 2.13), яке виникає внаслідок різної кривизни окремих ділянок бульбашок. Капілярний тиск P, який «відтягує» плівку всередину бульбашки, визначається за формулою:

$$P = 2\sigma_{гр} / r, \qquad (2.44)$$

тобто капілярний тиск обернено пропорційний радіусу кривизни бульбашки. Тому тиск на ділянках з менш вигнутими поверхнями менше, ніж на ділянках із більшою кривизною обмежуючих поверхонь: $P_1 > P_2$. У результаті цього у прошарках піни виникають потоки води, спрямовані до потовщених ділянок, – відбувається своєрідне «всмоктування» в них води;

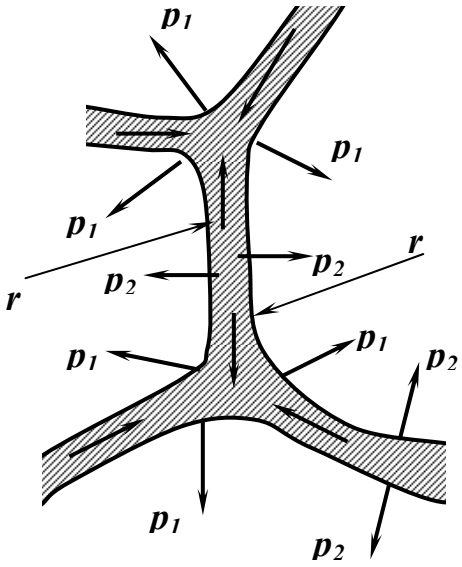


Рис. 2.13. Схема всмоктування води з плоских ділянок прошарків піни в «трикутники Гіббса».

– у флотаційних машинах механічні впливи спричиняють також потоки пульпи і пінознімачі. Бурління пульпи під піною і хвилеподібні коливання пульпи сприяють взаємному переміщенню бульбашок піни, стіканню води і деформації прошарків у піні. Таким чином діють і горизонтальні переміщення піни, особливо гребками і на велику відстань.

Головними факторами, що підвищують стійкість піни, є:

– молекули реагентів-спінювачів, які при адсорбції на поверхні бульбашок (рис. 2.14 ***а***) підвищують їхню стійкість;

– у трифазній піні до поверхні бульбашок прилипають частинки флотованих мінералів, які механічно протидіють зближенню бульбашок і надмірному потоншанню їхніх водних прошарків (рис. 2.14 ***б***).

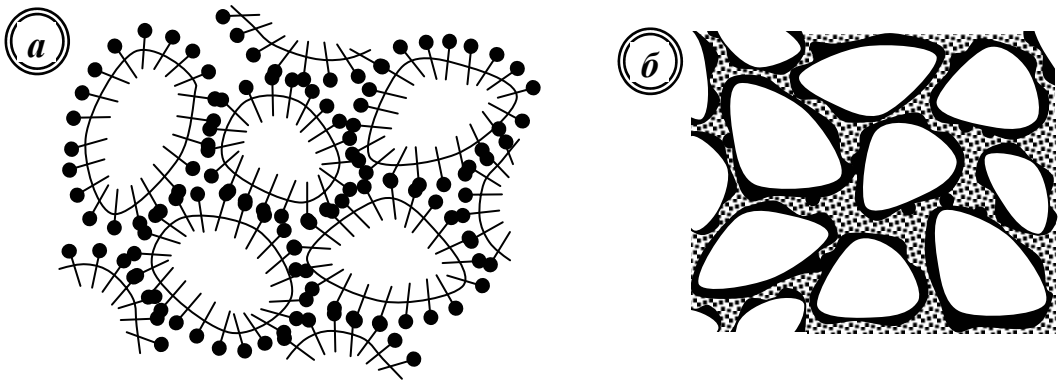


Рис. 2.14. Схема стабілізації піни.
а – реагентами-спінювачами; *б* – мінералізованими бульбашками.

Стабілізуючий вплив є сильнішим у більш гідрофобних флотованих частинках, оскільки їхнє закріплення на бульбашках з утворенням суцільної мінеральної кірки більш стабільне. При цьому стійкість піни підвищується дрібними частинками, а також частинками плоскої форми, оскільки вони повніше покривають поверхню бульбашок. Якщо у пульпі в результаті взаємодії збирачів з катіонами металів утворюються субмікроскопічні суспензії, стійкість піни знижується, тому що тонші частинки налипають на поверхню бульбашок і зменшують її гідратованість.

Вплив реагентів на стійкість флотаційної піни виявляється у зміні будови і складу адсорбційних шарів на поверхні бульбашок і характеру мінерального покриття цієї поверхні. Зміна будови і складу адсорбційних шарів на поверхні бульбашок піни у простішому випадку досягається застосуванням одного реагенту-спінювача і оптимізацією його витрати.

Реагенти-стабілізатори водних прошарків (за П. О. Ребіндером) можна розділити на три основні групи:

– розчинні у воді речовини, що утворюють істинні (молекулярно-дисперсні) розчини (спирти та ін.);

– поверхнево-активні речовини, що утворюють у воді колоїдні й напівколоїдні розчини. При концентрації в адсорбційному шарі ці речовини створюють твердоподібні структури-холодці (сапонін та ін.);

– аполярні речовини, які практично не розчиняються у воді (гас та ін.).

Усі реагенти підвищують стійкість пін, але в надлишковій кількості вони діють по-різному. Якщо реагенти другої групи навіть при великій витраті стабілізують піну, то реагенти першої групи при великих витратах різко зменшують стійкість піни. Це пояснюється тим, що надлишкова концентрація гетерополярних молекул не підвищує, а, навпаки, знижує гідратованість поверхні бульбашок. У цьому випадку утворюється другий адсорбційний шар молекул спінювачів, полярні групи яких зчіплюються з полярними групами першого шару молекул, а гідрофобні радикали звернені у воду. Якщо до піни, утвореної реагентами-спінювачами першої групи, додати реагент третьої групи (напр., гас), то стійкість піни суттєво знизиться. При достатньо великих витратах гас повністю знищує піну, отриману за допомогою реагентів першої групи. Така дія малорозчинних у воді реагентів-масел пояснюється тим, що вони покривають внутрішню поверхню бульбашок і створюють на ній шар, який витісняє молекули спінювача в середину водного прошарку.

Вплив реагентів на стійкість флотаційної піни залежить від того, як вони змінюють міцність закріплення мінеральних частинок на бульбашках. Реагенти, які збільшують міцність закріплення мінеральних частинок, підвищують і стійкість піни. Реагенти-депресори знижують міцність прилипання флотованих частинок до бульбашок і сприяють видаленню цих частинок з піни, тобто сприяють зменшенню її стійкості.

Піна повинна бути зруйнована після видалення з камери флотаційної машини. Однак не завжди вдається підібрати такий реагентний режим, який одночасно забезпечує високу ефективність флотації і отримання піни, що легко руйнується. Стійкість піни надмірно зростає завдяки наявності в пульпі тонких шламів, тому часто застосовують спеціальні механічні й фізико-хімічні способи руйнування піни у жолобах флотаційних машин. Основний механічний спосіб руйнування піни – застосування сильного струменя води. При цьому для запобігання надмірного обводнення пінних продуктів витрата води повинна бути мінімальною.

Піну можна зруйнувати дією ультразвукових і звукових коливань, а також застосуванням фізико-хімічних способів, які полягають у доданні в піну різних реагентів (кислоти, гасу, спінювачів першої групи та ін.).

3. ФЛОТАЦІЙНІ РЕАГЕНТИ

3.1. Класифікація та призначення флотаційних реагентів

Флотаційні реагенти – хімічні сполуки, які використовуються для зміни в бажаному напрямку поверхневих властивостей флотованих і нефлотованих мінералів, а також повітряних бульбашок і флотаційного середовища з метою утворення сприятливих умов для розділу мінералів процесом флотації [6, 9 ,15, 30].

Фізичним наслідком дії реагентів і продуктів їх реакцій є зміна величини енергії змочування, взаємодії подвійних електричних шарів на бульбашках і частинках, і в результаті – протягування флотованих зерен і бульбашок повітря.

Склад флотаційних реагентів досить різноманітний. До них належать органічні й неорганічні сполуки, кислоти і луги, солі різного складу, речовини добре розчинні й практично нерозчинні у воді. Асортимент реагентів, витрата, спосіб приготування робочого розчину, дозування, умови введення в пульпу, тривалість контактування з пульпою складають *реагентний режим*.

Основними критеріями техніко-економічної оцінки флотореагентів є:

– селективність дії реагенту на розділювані мінерали;

– ефективність дії по відношенню до повноти вилучення у концентрат цінних мінералів і повноти видалення у відходи породних мінералів і шкідливих домішок;

– можливість дії реагенту по відношенню до частинок верхньої та нижньої межі крупності;

– витрата і вартість реагенту;

– токсичність реагенту, наявність неприємного запаху, труднощі або дорожнеча очищення стічних вод тощо;

– наявність або відсутність умов, ускладнюючих використання реагенту: труднощі приготування робочих розчинів, очищення води, необхідність підігріву, регулювання *pH* пульпи тощо;

– стійкість і оборотність дії реагенту, збереження його властивостей у різних умовах, а також можливість видалення з міжфазної поверхні при переході до інших операцій схеми, де застосовуються інші реагенти.

Залежно від призначення всі флотаційні реагенти поділяють на три групи: *збирачі* або *колектори, спінювачі* або *піноутворювачі* та *модифікатори.* Модифікатори, у свою чергу, підрозділяються на *активатори, депресори* і *регулятори середовища*.

Збирачі – речовини, що мають здатність до сорбції на межі розділу фаз «рідина (вода) – тверде (поверхня мінеральної частинки)», у результаті чого збільшується крайовий кут змочування флотованого мінералу і його гідрофобність.

Спінювачі – поверхнево-активні речовини, які концентруються на межі розділу фаз «рідина (вода) – газ (повітря)» і зменшують поверхневий натяг; вони сприяють збереженню повітряних бульбашок у дисперсному стані й перешкоджають їхній коалесценції. Завдяки підвищенню стійкості мінералізованої бульбашки, що спливає на поверхню, спінювачі збільшують стійкість флотаційної піни.

Модифікатори (активатори, депресори й *регулятори середовища)* – флотаційні реагенти, що використовуються для регулювання взаємодії збирача з мінералами з метою збільшення або зменшення гідрофобізації їхньої поверхні.

Використання модифікаторів дозволяє збільшити селективність дії збирача на мінерали і таким чином забезпечує їх чітке розділення при флотації. При введенні у пульпу модифікатора збирач гідрофобізує одні мінерали і не впливає на інші. Як модифікатори використовуються різні за складом, структурою і властивостями хімічні сполуки (солі, кислоти, луги, електроліти, органічні й неорганічні речовини). Модифікатори взаємодіють з мінералами, збирачами і йонами, присутніми у пульпі, при цьому характер взаємодії може бути таким:

– модифікатори діють безпосередньо на поверхні мінералу і змінюють її хімічний склад. При використанні активатора досягається посилення взаємодії збирача з мінералом, при використанні депресора – припинення;

– модифікатори можуть витискувати збирач, що закріпився на поверхні мінералу, і таким чином припиняти його флотацію;

– модифікатори спроможні змінювати флотованість мінералів незалежно від їх взаємодії зі збирачем. Сорбція йонів або молекул модифікатора вільними від збирача ділянками поверхні мінералу змінює гідратацію цієї поверхні. Зниження гідратації спричиняє підвищення гідрофобності мінеральної поверхні та посилення дії збирача. Підвищення гідратації приводить до протилежного результату;

– деякі модифікатори можуть у широкому діапазоні змінювати кислотність середовища, у якому здійснюється взаємодія збирача з мінералом, і таким чином впливати на флотацію.

Наведена класифікація реагентів умовна, оскільки існують збирачі з властивостями спінювачів і спінювачі з властивостям збирачів; регулятор, що за одних умов є активатором, за інших може бути депресором.

3.2. Форми закріплення флотаційних реагентів

Вплив реагентів на процес флотації пов'язаний із їхнім закріпленням на поверхні повітряних бульбашок або мінеральних частинок. У більшості випадків закріплення реагентів на поверхні бульбашок і частинок відбувається завдяки адсорбції реагентів на відповідних поверхнях розділу фаз. Згідно з природою сил, що забезпечують закріплення реагентів на поверхні розділу, розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію [3, 10, 36].

Хімічна адсорбція (*хемосорбція*) йонів або молекул приводить до створення поверхневих хімічних сполук, тобто супроводжується перебудовою електронних оболонок атомів.

Фізична адсорбція обумовлена проявою сил міжмолекулярної взаємодії (Ван-дер-Ваальсові сили): орієнтаційних (електростатична взаємодія постійних диполів), індукційних (взаємодія постійних і наведених диполів) і дисперсійних (взаємодія миттєвих диполів, що виникають внаслідок осциляції електронів при їх руху навколо ядер). При фізичній адсорбції атомні групи в основному зберігають індивідуальну електронну структуру і мікровластивості.

Проміжне положення між хемосорбцією і фізичною адсорбцією займає сорбція, обумовлена появою водневих зв'язків (Н-зв'язки).

Усі види взаємодії на межі двох фаз незалежно від природи діючих сил можуть бути виражені загальним рівнянням:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K , \qquad (3.1)$$

де ΔF^0 – зміна стандартної вільної енергії; R – газова постійна; T – абсолютна температура; K – константа рівноваги хімічної реакції або константа адсорбційної рівноваги.

Під сорбцією розуміють процес поглинання реагентів поверхнею мінералів незалежно від механізму поглинання (фізична адсорбція, хімічна адсорбція, гетерогенна хімічна реакція). Сорбція на межі двох фаз може відбуватися в результаті фізичних і хімічних взаємодій. Різниця між ними полягає у тому, що хімічна взаємодія супроводжується перебудовою електронних оболонок атомів, які взаємодіють, тоді як при фізичній взаємодії атоми у молекулах зберігають в основному свою індивідуальну структуру. Сорбція, обумовлена хімічними силами, відрізняється більшою міцністю, яка визначається енергією сорбції, практичною необоротністю взаємодії і вибірковістю дії.

Неоднорідність мінеральної поверхні, можливість різних форм фіксації одного й того ж реагенту, наявність у пульпі конкуруючих йонів ускладнює опис явищ, які відбуваються при взаємодії мінералів

з реагентами. Сорбція флотаційних реагентів на поверхні гетерополярних кристалів, до яких належать більшість мінералів, може бути розглянута в такому порядку:

– хімічна реакція і хемосорбція неізоморфних йонів;

– первинна обмінна адсорбція ізоморфних йонів на внутрішній обкладинці подвійного електричного шару (ПЕШ);

– потенціалвизначальна (надлишкова) адсорбція одного з власних йонів на внутрішній обкладинці подвійного електричного шару;

– вторинна адсорбція – обмін йонів поблизу зовнішньої обкладинки подвійного електричного шару, за якої можливі неспецифічна адсорбція будь-якого йона і специфічна адсорбція йонів;

– адсорбція молекул на межі двох фаз і, у тому числі, на межі розділу «газ – рідина».

Хімічна реакція і хемосорбція неізоморфних йонів.

У деяких випадках при дії флотаційних реагентів на мінерали відбувається багатошарове покриття мінеральної поверхні продуктами їхньої взаємодії, тобто утворюється нова тверда фаза. Умови її утворення визначаються співвідношенням добутків розчинності сполук на поверхні до і після взаємодії реагентів з мінералом, тобто:

$$K_p = L_1^a / L_2^c = C_1^d / C_2^b, \qquad (3.2)$$

де K_p – константа рівноваги; L_1 і L_2 – добутки розчинності твердих фаз до і після взаємодії реагентів з мінералами; C_1 і C_2 – рівноважні концентрації йонів (або молекул), які вступають у взаємодію і утворюються; a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти гетерогенної хімічної реакції.

Рівняння (3.2) справедливе, якщо гетерогенна реакція протікає у одну стадію. Якщо ж реакція має декілька стадій, вважають, що рівноважна концентрація проміжних сполук приблизно постійна, тобто не залежить від вихідних концентрацій взаємодіючих сполук. Оскільки гетерогенна хімічна реакція рухається в бік утворення більш важкорозчинних (або більш міцних) сполук, то для її реалізації необхідне виконання умови $L_1 > L_2$.

Коли хімічна взаємодія флотаційного реагенту з мінералом обмежена моношаром, то такий процес являє собою хімічну адсорбцію (хемосорбцію). При утворенні нової фази швидкість хімічної адсорбції залежить від швидкості хімічної взаємодії і швидкості дифузії крізь шар продуктів взаємодії і визначається швидкістю повільнішого процесу. Гетерогенна хімічна реакція порівняно з хемосорбцією – більш тривалий процес, який загальмовується, якщо продукти взаємодії не відшаровуються.

У результаті хемосорбції неізоморфних йонів утворюються поверхневі сполуки, які є ніби зародком нової твердої фази. Хемосорбція може відбуватися при малій концентрації сорбуючих йонів, тоді як для гетерогенної хімічної реакції необхідне досягнення концентрацій, що відповідає добутку розчинності новоутвореної об'ємної сполуки.

Хемосорбція неізоморфних йонів підпорядковується рівнянню Фервея-Нікольського, загальному рівнянню для обміну йонів незалежно від природи обміну:

$$\Gamma_1^{1/n_1} / \Gamma_2^{1/n_2} = K_i C_{i_1}^{1/n_{i1}} / C_{i_2}^{1/n_{i2}}, \qquad (3.3)$$

де Γ_1 і Γ_2 – сорбція йонів, що обмінюються; n_1 і n_2 – валентності йонів.

Рівняння (3.3) можна застосовувати для однорідної поверхні. Якщо поверхня неоднорідна, то для кожної її ділянки існують власні значення Γ_1 і Γ_2, C_1 і C_2.

З підвищенням температури швидкість гетерогенної хімічної реакції і хемосорбції зростає, а кількість сорбованої сполуки, яка відповідає рівновазі, зменшується, оскільки процес екзотермічний. При збільшенні вихідної концентрації швидкість і кількість сорбованої сполуки зростають до визначеної межі: для гетерогенної реакції – до насичення, для хемосорбції – до моношару і, якщо процес продовжується, він переходить у гетерогенну хімічну реакцію.

Щільність сорбційного шару збирача на поверхні мінералів оцінюється у частках умовного моношару. Умовним моношаром є щільна упаковка йонами або молекулами збирача поверхні мінералу, яка описується рівнянням:

$$\Gamma_\infty = 1/(SN), \qquad (3.4)$$

де Γ_∞ – повний моношар, моль/см; S – площа поперечного перетину йона або молекули збирача, см^2; N – число Авогадро (N = 6,023·10^{23}).

Необхідна для флотації щільність сорбційного шару збирача залежить від довжини вуглеводневого радикалу, зі збільшенням якого до визначеної межі (різної для різних збирачів) гідрофобізація поверхні підвищується. Для отримання такого ж вилучення при використанні нижчих гомологів потрібні більш високі витрати збирача. Необхідно також мати на увазі, що в присутності модифікаторів флотованість мінералу визначається не тільки щільністю сорбційного шару збирача, але й ступенем гідрофілізації, яка утворюється модифікаторами, що сорбуються на вільних ділянках мінеральної поверхні.

Гетерогенна хімічна реакція і хемосорбція відіграють велику роль при флотації, оскільки вони охоплюють галузь природних змін поверхні мінералів у процесі підготовки руд до збагачення (окиснення поверхні сульфідних мінералів, утворення плівок гідроксидів на поверхні деяких мінералів), а також при взаємодії мінеральної поверхні з флотаційними реагентами, що вводяться у пульпу.

Первинна обмінна адсорбція ізоморфних йонів на внутрішній обкладинці подвійного електричного шару.

Хімічна адсорбція йонів на внутрішній обкладинці подвійного електричного шару, здатних утворювати з одним із йонів кристалічної ґратки мінералу ізоморфні сполуки, називається первинною, якщо вона обмежується моношаром. Первинна обмінна адсорбція ізоморфних йонів вимагає незначної енергії активації, практично не залежить від присутності інших неізоморфних йонів і характеризується великою швидкістю. При створенні умов для дифузії ізоморфних йонів у глиб мінералу (напр., підвищення температури, висока концентрація у розчині ізоморфних йонів, тривалість процесу) можуть утворюватись тверді розчини або змішані кристали. При однаковій валентності обмінних йонів первинна адсорбція підпорядковується рівнянню (3.3), яке приймає вигляд:

$$\Gamma_1 / \Gamma_2 = KC_1 / C_2, \qquad (3.5)$$

Прийнявши максимальну адсорбцію рівною сумі адсорбцій обох йонів $\Gamma_\infty = \Gamma_1 + \Gamma_2$ з рівняння (3.5), отримуємо:

$$C_1 / \Gamma_1 = C_2 /(K\Gamma_\infty) + C_1 / \Gamma_\infty. \qquad (3.6)$$

Якщо $C_2 / K = a$ змінюється несуттєво і можна прийняти $a = const$, то рівняння (3.6) приймає вигляд аналогічний рівнянню Ленгмюра:

$$C / \Gamma = a / \Gamma_\infty + C / \Gamma_\infty \text{ або } \Gamma = K_1 \Gamma_\infty C_1 /(1 + K_1 C_1), \qquad (3.7)$$

де $K_1 = 1 / a$.

Таким чином, рівняння (3.7) описує процес обміну йонів з рівною валентністю, коли змінюється адсорбція тільки одного йона і за умови, що концентрація іншого йона змінюється несуттєво. Рівнянню (3.7), а також і загальному рівнянню (3.2) підпорядковується первинна адсорбція і адсорбція ізоморфних йонів.

Потенціалвизначальна (надлишкова) адсорбція.

Первинна адсорбція обумовлена наявністю на поверхні мінералу деякого надлишку катіонів або аніонів, внаслідок чого поверхня не є

електрично нейтральною.

Надлишкова адсорбція одного з йонів поверхневого шару мінералу або ізоморфних йонів порівняно з іншими на первинній обкладинці подвійного електричного шару визначає величину заряду поверхні та називається потенціалвизначальною адсорбцією.

Потенціалвизначальна адсорбція описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + RT/(n\Phi \ln C), \tag{3.8}$$

де φ – спільний стрибок потенціалу; φ_0 – стандартний потенціал; Φ – число Фарадея; n – валентність; C – концентрація потенціалвизначальних йонів.

Якщо прийняти, що $RT/(nF) = b$ величина постійна, яка залежить від температури і валентності йонів, і через *a* позначити величину адсорбції потенціалвизначальних йонів при їх концентрації у розчині рівній одиниці, то з рівняння Нернста можна отримати рівняння сорбції Γ_n потенціалвизначальних йонів без витиснення інших йонів:

$$\Gamma_n = a \pm b \ln C_n. \tag{3.9}$$

Вторинна адсорбція йонів біля зовнішньої обкладинки подвійного електричного шару

Вторинна адсорбція являє собою обмін йонів у поверхневому шарі рідини біля зовнішньої обкладинки подвійного електричного шару.

Розрізняють вторинну адсорбцію йонів, обумовлену тільки електростатичними силами, і вторинну адсорбцію, обумовлену як електростатичними силами, так і хімічною взаємодією (специфічна вторинна сорбція йонів у шарі Штерна).

У першому випадку адсорбція визначається знаком і величиною заряду поверхні. Вона являє собою сорбцію протийонів і відповідає за величиною потенціалвизначальній сорбції з протилежним знаком. Адсорбуватись можуть будь-які йони із знаком, протилежним знаку заряду поверхні, тому присутність сторонніх йонів того ж знаку і особливо більш високої валентності відповідно знижує сорбцію кожного з сорбованих йонів. Вторинна фізична адсорбція на противагу хемосорбції протікає з більшою швидкістю. При збільшенні температури швидкість і адсорбція знижуються. Адсорбція протийонів у подвійному електричному шарі виражається рівнянням:

$$\Gamma_i = 2r_i C_{i\exp}[-W/(kT)], \tag{3.10}$$

де r_i – радіус адсорбованого йона; C_i – концентрація адсорбованих

йонів в об'ємі розчину; $W = ne\xi$ – робота переносу йонів реагенту з нескінченності (об'єм розчину) до площини Штерна, n – валентність йона; e – заряд електрона; ξ – дзета-потенціал; k – постійна Больцмана.

У випадку адсорбції біля вторинної обкладинки подвійного електричного шару несульфідних мінералів довголанцюгових органічних йонів (напр., алкілсульфатів, алкілкарбоксилатів або алкіламінів) при певній щільності сорбованого шару йонів можливе утворення на поверхні двомірних міцел завдяки асоціації вуглеводневих радикалів сорбованих йонів під дією сил Ван-дер-Ваальса.

При цьому внаслідок більшої концентрації у подвійному електричному шарі порівняно з об'ємом розчину критична концентрація міцелоутворення у подвійному електричному шарі наступає раніше, ніж в об'ємі розчину. У цьому випадку адсорбція органічних йонів визначається як електростатичною вільною енергією взаємодії, так і енергією когезії органічних йонів на поверхні розділу і може бути виражена рівнянням:

$$\Gamma_i = 2rC_{\exp}[-(ne\xi + \Phi' m)/(kT)], \qquad (3.11)$$

де Φ' – енергія когезії йонів, що припадає на одну групу CH_2; m – число асоційованих груп CH_2.

Специфічну адсорбцію йонів у шарі Штерна можна визначити за рівнянням:

$$\Gamma_i = 2r_i C_{i\exp}[-(ne\xi + \Phi)/(kT)], \qquad (3.12)$$

де Φ – специфічний адсорбційний потенціал.

Якщо прийняти $\Gamma_2 \geq \Gamma_1$, а $\Gamma_2 = const$ і $C = const$, то після логарифмування рівняння (3.3), можна також отримати рівняння вторинної адсорбції:

$$\ln \Gamma_1 = a \pm b \ln C_2, \qquad (3.13)$$

де a – постійна, що залежить від константи рівноваги; $b = n_1 / n_2$ – постійна величина.

Рівняння (3.13) описує вторинну сорбцію йонів у області зовнішньої обкладинки подвійного електричного шару і може бути представлене у вигляді:

$$\ln \Gamma_1 = a \pm bpH, \qquad (3.14)$$

тобто рівняння (3.14) описує вплив pH середовища на адсорбцію.

Адсорбція молекул на межі двох фаз.

Адсорбція молекул поверхнею може відбуватися внаслідок як хімічних, так і фізичних сил взаємодії. В обох випадках прийнято враховувати, що адсорбція молекул описується рівнянням Ленгмюра (3.7). Однак, рівняння Ленгмюра має три обмеження (воно справедливе тільки для умов, коли поверхня однорідна, взаємодія адсорбованих молекул між собою відсутня, адсорбція локалізована), які не завжди виконуються.

Адсорбція на межі розділу «газ – рідина».

Адсорбція на поверхні розділу «газ – рідина» описується також взаємопов'язаними рівняннями Ленгмюра, Гіббса і Шишковського.

За рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -Cd\sigma /(RTdC), \qquad (3.15)$$

де C – концентрація або активність розчину; σ – поверхневий натяг.

За рівнянням Шишковського:

$$\Delta\sigma = B\ln(AC+1), \qquad (3.16)$$

де $\Delta\sigma$ – зміна поверхневого натягу; A – константа, що характеризує поверхневу активність речовини; B – константа, що майже не залежить від природи речовини і визначається максимальною адсорбцією Γ_∞.

Сорбційна здатність мінералів у відношенні до флотаційних реагентів визначається як природою мінералу, так і його питомою поверхнею. При зміні крупності частинок змінюється не тільки питома поверхня, але й сорбційна активність мінеральних зерен. У процесі подрібнення збільшується пошкодження кристалічної ґратки мінеральних частинок і число активних точок поверхні (число ребер, кутів і т.п.), що підвищує сорбційну активність більш тонких класів. Водночас при подрібненні шорсткість мінеральних частинок зменшується, вони стають більш обкатаними і в кінцевому рахунку їхня сорбційна активність у результаті подрібнення на одиницю поверхні практично не підвищується.

Важливим показником, що характеризує поверхню мінеральних частинок, є відношення вимірюваної питомої поверхні $S_{вим}$ до питомої поверхні $S_{розр}$, розрахованої із припущення, що мінеральні зерна мають правильну форму. Відношення $S_{вим} / S_{розр}$ може змінюватись внаслідок як зміни форми частинок (напр., наближення форми зерен до сферичної або кубічної), так і внаслідок зміни числа і характеру тріщин, виступів, ребер і кутів. Відношення $S_{вим} / S_{розр}$ зменшується при зменшенні розмірів мінеральних частинок, тому що частинки

руйнуються по найбільш слабких місцях (тріщинах, виступах), у результаті чого стають більш обкатаними.

Таким чином, більш висока швидкість сорбції (на одиницю поверхні) спостерігається для крупних класів, хоча сорбційна ємність на одиницю поверхні може бути такою ж, як і при сорбції більш дрібних класів.

3.3. Кінетика поглинання мінералами флотаційних реагентів з розчину

У більшості випадків взаємодія мінералів з йоногенними реагентами здійснюється відносно швидко, наприклад, при сульфідизації деяких окиснених мінералів важких металів, коли протягом декількох секунд утворюється видима сульфідна плівка, яка свідчить про утворення багатошарового покриття [3]. Основна маса йоногенного збирача поглинається як сульфідними, так і несульфідними мінералами протягом першої хвилини взаємодії. Кінетика сорбції описується емпіричним рівнянням:

$$d\Gamma / dt = ae^{-\alpha\Gamma}, \qquad (3.17)$$

де a і α – константи.

Сульфідизація окиснених мінералів і поглинання збирачів сульфідними й окисненими мінералами підпорядковуються одному з рівнянь:

$$\Gamma = at^{1/n} \text{ або } \Gamma = b + a\ln t. \qquad (3.18)$$

При взаємодії реагентів з мінералами йони реагенту, перш за все, дифундують до мінеральної поверхні крізь деякий відносно нерухомий шар рідини, що оточує мінеральні зерна. Йони реагенту, що наблизились до поверхні, можуть обмінюватись з йонами мінералу, у результаті чого на поверхні мінералу може утворюватись моно- або полімолекулярний шар продуктів взаємодії. За великих витрат реагентів продукти взаємодії утруднюють проникнення йонів реагенту до поверхні мінералу, тому швидкість сорбції визначатиметься дифузією крізь шар продуктів взаємодії. При утворенні на поверхні мінералу сорбційного покриття, товщина якого визначається частинками моношару, швидкість сорбції може визначатися швидкістю конвективної дифузії крізь шар рідини, яка оточує тверду поверхню, або швидкістю обміну йонів залежно від того, який з цих процесів є більш повільним.

Швидкість йонного обміну при незначній сорбції визначається різницею швидкостей двох процесів: обміну йонів A поверхневих

сполук мінералу на йони *B* флотаційного реагенту, що знаходиться у розчині; зворотного процесу обміну сорбованих на поверхні йонів *B* на йони *A*, що знаходяться у розчині.

Розглянемо випадок, коли швидкість обміну йонів пропорційна концентрації реагенту в розчині, що є найпростішим й імовірним при обміні рівновалентних йонів. Очевидно, що швидкість сорбції пропорційна не тільки концентрації реагенту, який знаходиться у розчині в певний момент часу, але й поверхні мінералу, зайнятої йонами *A*. Швидкість десорбції буде пропорційна концентрації йонів *A* у розчині й поверхні, зайнятої сорбованими в певний момент йонами *B*, тоді:

$$d\Gamma / dt = K_1 C_B S_A - K_2 C_A S_B, \qquad (3.19)$$

де Γ – кількість реагенту, сорбована одиницею поверхні матеріалу за час t; K_1 і K_2 – постійні, які характеризують міцність закріплення йонів *A* і *B* на поверхні мінералу; і C_B – концентрація йонів *A* і *B* у розчині в момент часу t; S_A і S_B – ділянки поверхні мінералу, зайняті йонами *A* і *B*, % від загальної поверхні.

Якщо сорбовані йони закріплюються на мінеральній поверхні міцніше, ніж ті, що ними витісняються ($K_1 \geq K_2$), то при всіх значеннях сорбції (до близьких і далі до рівноважних) і при співвідношеннях йонів (C_A і C_B), які являють практичний інтерес, може бути справедливою нерівність:

$$K_1 C_B S_A >> K_2 C_A S_B. \qquad (3.20)$$

При дослідженні кінетики сорбції у багатьох випадках можна знехтувати другим членом правої частини рівняння (3.19). Однак, при рівновазі обидва члена правої частини будуть дорівнювати один одному. Але у багатьох випадках навіть незначне відхилення від стану рівноваги робить справедливим сказане вище:

$$d\Gamma / dt = K_1 C_B S_A. \qquad (3.21)$$

У випадку обміну різновалентних йонів рівняння швидкості йонного обміну може ускладнитись. Так, наприклад, при обміні двовалентних йонів на одновалентні можна було б припустити, що у рівнянні (3.21) складова C_B повинна входити у другій степені. Однак у більшості випадків взаємодія протікає у декілька стадій, найбільш повільна з яких і визначає кінетику процесу, що може привести до лінійної залежності швидкості сорбції від концентрації. Крім того, на поверхні мінералу при незначній щільності сорбційного шару, який складає тільки частину моношару, можуть виділитися специфічні по-

верхневі сполуки, які відрізняються від сполук, утворюваних в об'ємі розчину.

У більшості випадків при гетерогенній взаємодії швидкість процесу лінійно залежить від концентрації реагенту.

У випадку, коли при дії реагенту на мінеральну поверхню утворюється багатошарове покриття, процесом, що визначає кінетику, є дифузія реагуючих речовин крізь шар продуктів взаємодії (як найповільніший процес). При цьому процес розглядається з моменту утворення сорбційного шару на всій поверхні мінеральних зерен, коли подальша сорбція відбувається крізь сорбційний шар, утворений раніше. У цьому випадку швидкість поглинання реагенту виражається рівнянням швидкості дифузії крізь плівку:

$$d\Gamma / dt = K(C_B - C'_B)/\Delta, \qquad (3.22)$$

де C_B і C'_B – концентрація реагенту з одного та іншого боку плівки, відповідно; Δ – товщина плівки.

У випадку, коли дифузія ксантогенату відбувається крізь сорбційний шар на поверхні мінералу, за C_B можна прийняти концентрацію в розчині у кожний даний момент, а за C'_B – рівноважну концентрацію в розчині, яка встановлюється при закінченні сорбції. Таким чином, у кожний даний момент різниця $C_B - C'_B$ визначатиме швидкість сорбції. Очевидно, що

$$C_B - C'_B \approx \Gamma_\infty - \Gamma, \qquad (3.23)$$

де Γ_∞ – максимальне значення сорбції реагенту за цих умов.

Також очевидно, що $\Delta \approx \Gamma$, тоді

$$d\Gamma / dt = K'(\Gamma_\infty - \Gamma)/\Gamma. \qquad (3.24)$$

Після перетворення рівняння (3.24) отримуємо:

$$d(\Gamma / \Gamma_\infty)/dt = K'\Gamma_\infty[(\Gamma_\infty / \Gamma_\infty - \Gamma / \Gamma_\infty)/(\Gamma / \Gamma_\infty)]$$

або

$$d\Gamma' / dt = K''(1 - \Gamma')/\Gamma', \qquad (3.25)$$

де $\Gamma' = \Gamma / \Gamma_\infty$; $K'' = K'\Gamma_\infty$.

Після інтегрування за початкових умов $t = 0$ і $\Gamma = 0$ отримуємо рівняння кінетики поглинання мінералами флотаційних реагентів з розчину:

$$t = 1/K''\{\ln[(1/(1-\Gamma')] - \Gamma'\}. \qquad (3.26)$$

3.4. Реагенти-збирачі

3.4.1. Будова і класифікація збирачів

Природною флотованістю володіє обмежена кількість мінералів з неполярними або слабо полярними поверхнями. Для гідрофобізації поверхні більшості мінералів застосовуються спеціальні реагенти-збирачі [10, 26, 31]. Розрізняють полярні та неполярні реагенти-збирачі.

Молекула ефективного збирача повинна складатися з двох частин: полярної (для закріплення на полярній поверхні мінеральної частинки) й аполярної (для гідрофобізації мінеральної поверхні). Як збирачі звичайно використовуються гетерогенні сполуки (рис. 3.1).

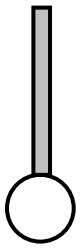


Рис. 3.1. Загальний вигляд молекули гетерогенного збирача.

Полярні групи гетерополярних збирачів визначають їхні хімічні властивості й, відповідно, здатність закріплюватись на мінеральних поверхнях. Також як збирачі застосовують аполярні сполуки (не мають полярних груп), в основному це рідкі вуглеводні.

В основу класифікації збирачів покладена їхня здатність до йонізування у воді та хімічна природа функціональних груп (рис. 3.2).

За здатністю до йонізування у воді збирачі поділяються на дві групи: нейоногенні та йоногенні. Константа йонізації нейоногенних збирачів нижче константи йонізації води ($K_{H_2O} = 3{,}24 \cdot 10^{-18}$), а константа йонізації йоногенних збирачів вище константи йонізації води.

Нейоногенні збирачі можуть бути сполуками аполярними (напр., вуглеводневі масла) і гетерогенними (напр., спирти, аміди жирних кислот).

Йоногенні збирачі, у свою чергу, підрозділяються на аніоноактивні, катіоноактивні й амфотерні. Збирачі, при дисоціації яких вуглеводневий радикал входить до складу аніона, називають аніоноактивними (напр., олеїнова кислота), а збирачі, при дисоціації яких вуглеводневий радикал входить до складу катіона, називають катіоноактивними (напр., лауриламін). Амфотерні збирачі – сполуки, що містять як аніонні, так і катіонні полярні групи (напр., амінокислоти).

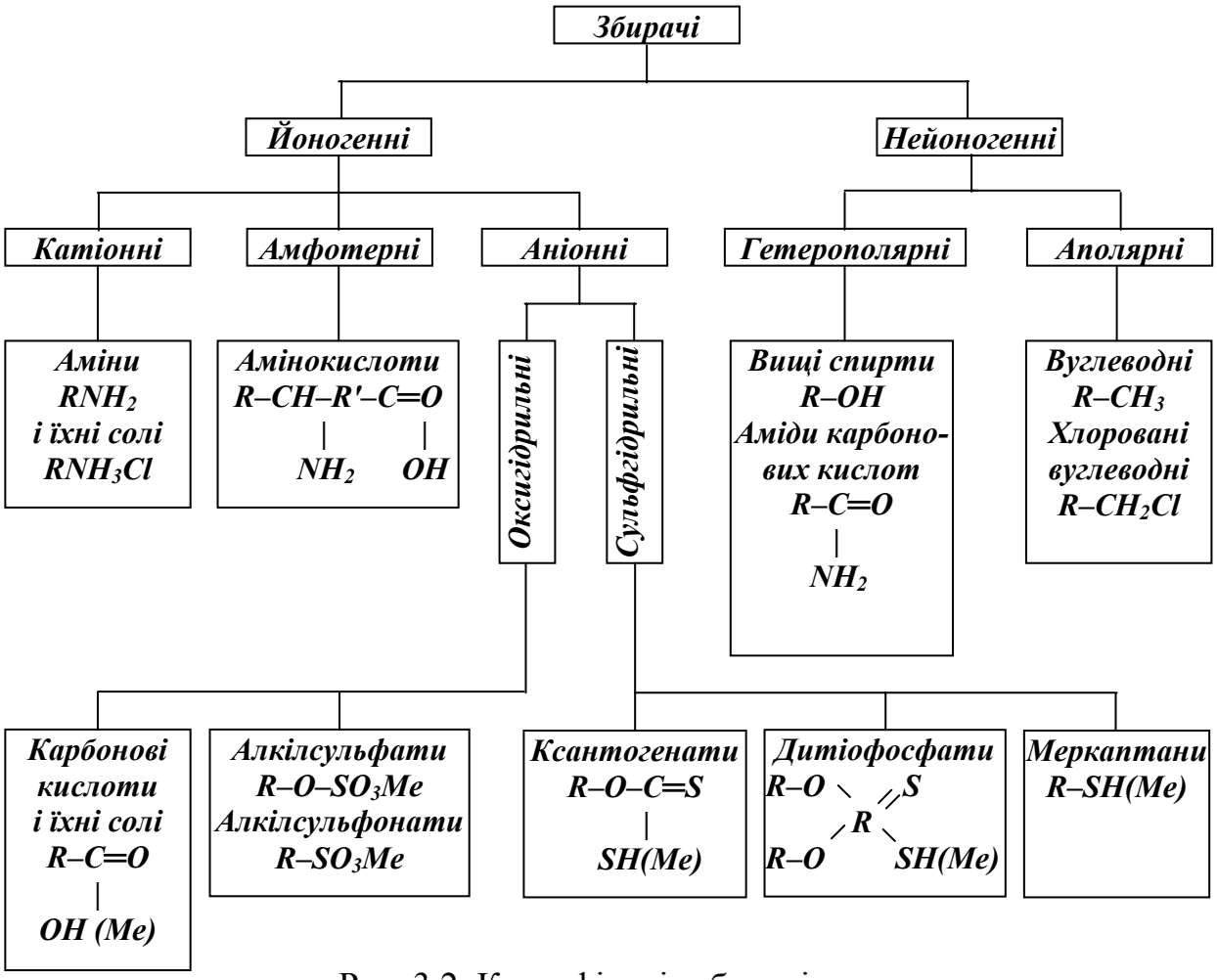


Рис. 3.2. Класифікація збирачів.

Йоногенні збирачі, які застосовують на практиці, можна розглядати як органічні похідні кисневмісних кислот, тіокислот, сірководню, аміаку. Найважливіше значення мають похідні вугільної, фосфорної, сірчаної кислот і відповідних ним тіокислот.

При заміні у кисневмісних кислотах водню або гідроксильної групи на органічний радикал отримують алкіл (арил) кислоти – аніонні збирачі, які застосовуються при флотації несульфідних мінералів. Органічний радикал *R* є залишком від молекули вуглеводню після відокремлення атома водню. Радикали насичених вуглеводнів називають алкілами, а радикали ароматичних вуглеводнів, які мають бензольне кільце – арилами. Оскільки найважливішим і типовим представником алкіл (арил) кислот є олеїнова кислота, їх іноді називають збирачами типу олеїнової кислоти. Солі лужних металів алкіл- і арилкислот також застосовують при флотації несульфідних мінералів. Для збирачів типу олеїнової кислоти характерна наявність або оксигідрильної групи *OH* (у кислот), або групи *OMe* (у солей). Тому їх об'єднують під загальною назвою *оксигідрильні збирачі*.

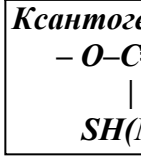
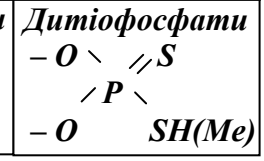
Якщо у кисневмісних кислотах один або декілька атомів кисню

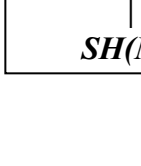
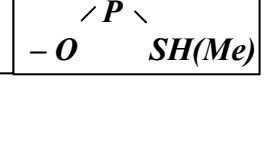
замінити атомами двовалентної сірки, отримують відповідні тіокислоти. Залежно від кількості атомів кисню, які заміщені атомами сірки, розрізняють моно-, ди- і тритіокислоти.

При заміні у тіокислотах одного (у двоосновних) або двох (у триосновних) атомів водню вуглеводневими радикалами отримують відповідні органічні похідні – алкіл- (арил) тіокислоти. Ці кислоти та їхні солі лужних металів є аніонними збирачами для флотації сульфідів кольорових, чорних і благородних металів. Найважливішими з органічних похідних тіокислот є похідні дитіовугільної і дитіофосфорної кислот. Усі ці сполуки утворюють гомологічні ряди, члени яких відрізняються один від одного кількістю атомів водню у вуглеводневому ланцюгу. Для органічних похідних тіокислот характерна наявність або сульфгідрильної групи – *SH* (у кислот), або групи – *SMe* (у солей). Тому ці збирачі об'єднують під загальною назвою *сульфгідрильні збирачі*. Оскільки найважливішим представником збирачів цього класу є ксантогенати (алкілдитіокарбонати), їх іноді називають збирачами типу ксантогенатів.

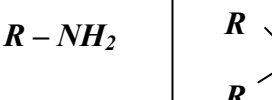
До сульфгідрильних збирачів належать також органічні похідні сірководню: меркаптани, тіофеноли, які отримують при заміні одного атома водню в молекулі сірководню вуглеводневим радикалом. Ці збирачі можна розглядати як спирти, у яких кисень замінений сіркою.

Найбільш розповсюджені аніонні збирачі мають таку будову функціональних груп:

Сульфгідрильні збирачі	
Ксантогенати	***Дитіофосфати***
	

Оксигідрильні збирачі		
Карбонові кислоти і їхні солі	***Алкіл (арил) сульфати***	***Алкіл (арил) сульфонати***
		

Катіонні збирачі є органічними похідними аміаку. При заміні атомів водню в аміаку вуглеводневими радикалами отримують аміни. Залежно від кількості атомів водню, які заміщені радикалами, розрізняють первинні, вторинні, третинні та четвертинні аміни:

Катіонні збирачі			
Первинні аміни	***Вторинні аміни***	***Третинні аміни***	***Четвертинні аміни***
			

Будова молекул гетерополярних аніонних і катіонних збирачів, а також склад аніонів і катіонів, які отримують при електролітичній дисоціації, ілюструються на прикладі бутилового ксантогенату калію і хлористого лауриламіну (рис. 3.3).

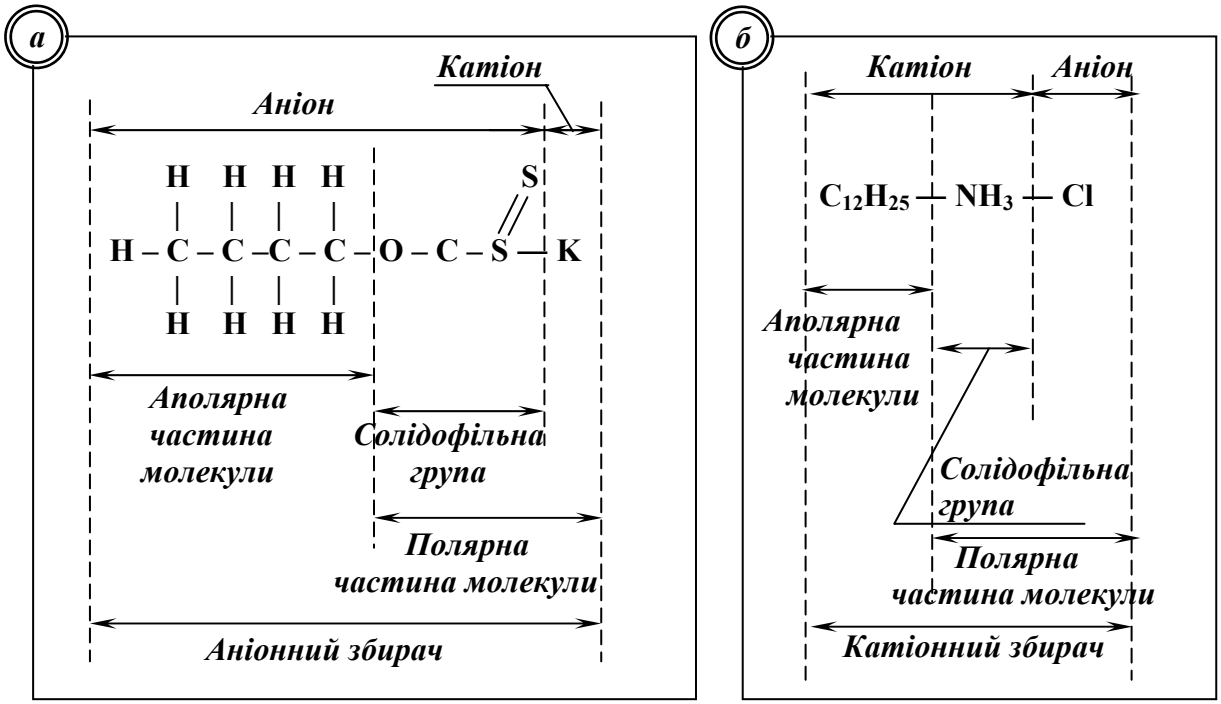


Рис. 3.3. Будова молекул збирачів.
а – бутиловий ксантогенат калію; *б* - хлористий лауриламін.

3.4.2. Сульфгідрильні збирачі

Сульфгідрильні збирачі належать до йоногенних аніоноактивних реагентів [10, 26]. До складу їхньої солідофільної групи входить залишок сірководню – SH^-. Органічні сполуки, які містять у своєму складі сульфгідрильну групу, можуть утворювати похідні, де водень сульфгідрилу заміщений лужним металом (калієм, натрієм), який легко відщеплюється при дисоціації сульфгідрильного збирача на йони у його водних розчинах. Вільний зв'язок, що виникає при відщепленні лужного металу від сірки, яка входить до складу аніона реагенту, є відповідальним за хімічну фіксацію (закріплення) аніона збирача на катіонах металу в кристалічній ґратці мінералу.

Сульфгідрильні збирачі найчастіше використовуються і є ефективними при флотації сульфідних і деяких окиснених мінералів кольорових металів. Висока хімічна спорідненість сірки збирача з важкими кольоровими металами і, відповідно, низькі значення добутків розчинності сполук, створених аніонами важких кольорових металів (мідь, свинець, цинк, нікель бісмут та ін.), пояснюють високу стійкість адсорбційних шарів цих збирачів на мінералах кольорових

мінералів, їхню високу ефективність і вибірковість при флотації.

Флотація сульфідних мінералів із застосуванням сульфгідрильних збирачів характеризується деякими особливостями, основною з яких є відношення сульфідних мінералів до кисню. Усі сульфідні мінерали, хоча й різною мірою, здатні до окиснення з утворенням ряду сполук, склад яких залежить як від умов окиснення, так і від природи сульфіду. Свіжосколена незмінена поверхня сульфіду у водному середовищі відносно гідрофільна. Подальша взаємодія кисню з сульфідами відбувається у декілька стадій. У початковій стадії відбувається фізична адсорбція кисню, внаслідок чого частково гідрофобізується поверхня мінералу, і тому знижується товщина гідратного шару мінералу. Це полегшує проникнення йона сульфгідрильного збирача до поверхневого шару мінералу, оскільки внаслідок відносно великих розмірів аніон збирача далеко не завжди може дифундувати крізь гідратний шар значної товщини. Далі адсорбований на поверхні сульфіду кисень поглинає електрони з вільної зони (зони провідності) мінералу та йонізується, при цьому рівень потенціального бар'єру поблизу поверхні мінералу знижується. Поступово відбувається окиснення поверхні мінералу внаслідок хімічної взаємодії кисню з поверхневим шаром мінералу з утворенням окисненої плівки сульфат-йонів або йонів іншого складу. По мірі окиснення і формування окисненої плівки сульфід починає гідрофілізуватися внаслідок сильної гідратованості кисневмісних йонів та інших продуктів окиснення на його поверхні. Однак з цього моменту починається закріплення аніонів ксантогенату на поверхні сульфіду з утворенням хімічного зв'язку цих аніонів з катіонами ґратки сульфіду. У результаті приєднання кисню до сірки і її окиснення до SO_4^{2-} сульфат-йони піддаються гідролізу і можуть переходити у розчин, збільшуючи хемоадсорбційну активність, до збирача тих катіонів ґратки, які розташовані поряд із окисненими йонами сірки, що перейшли у розчин у формі сульфат-йонів. Вказані катіони ґратки після переходу в розчин йонів володітимуть підвищеною активністю (рис. 3.4). При цьому сорбційна (хімічна) активність металічних йонів сульфіду збільшується настільки, що стає можливим закріплення ними йонів ксантогенату.

Таким чином, закріплення на необробленій киснем поверхні сульфідного мінералу аніонів сульфгідрильного збирача і створення умов для такого закріплення неможливі без попереднього впливу кисню. Однак окиснення сірки у кристалічній ґратці має не тільки позитивне, але й негативне для флотації сульфідів значення, тому що підсилює гідратацію тих ділянок поверхні, де утворились у результаті окиснення сульфіду кисневмісні (сильно гідратовані) йони.

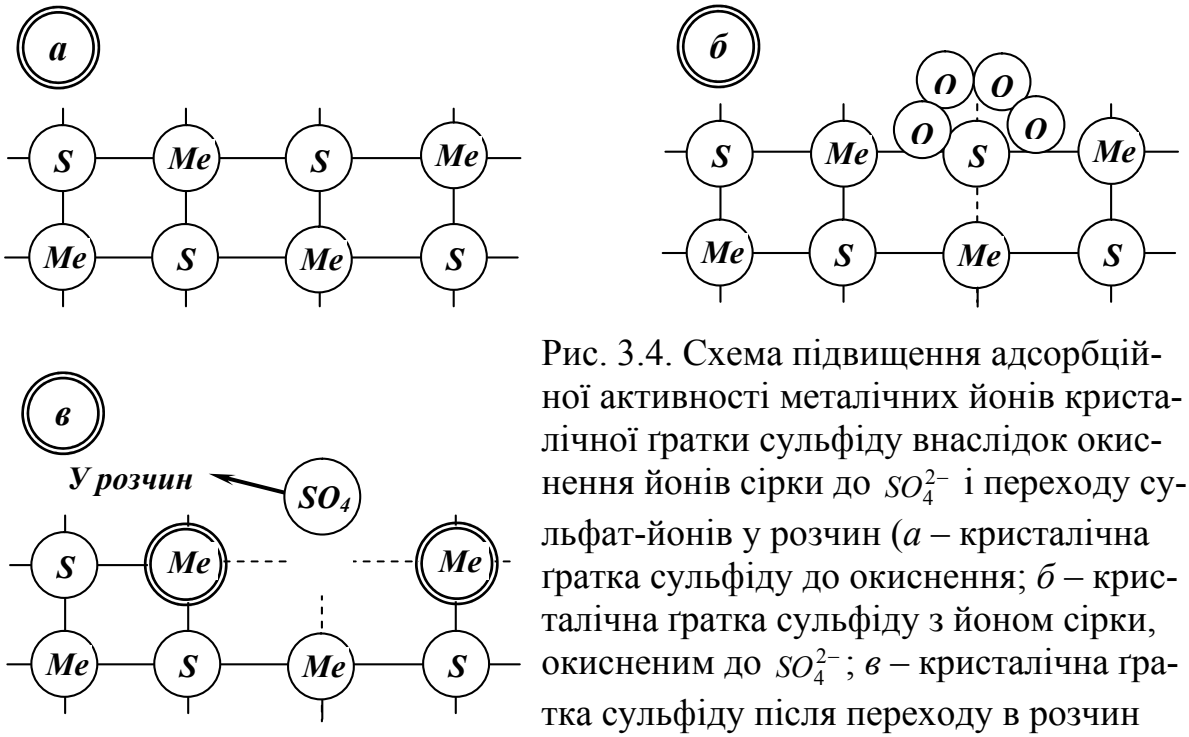


Рис. 3.4. Схема підвищення адсорбційної активності металічних йонів кристалічної ґратки сульфіду внаслідок окиснення йонів сірки до SO_4^{2-} і переходу сульфат-йонів у розчин (*а* – кристалічна ґратка сульфіду до окиснення; *б* – кристалічна ґратка сульфіду з йоном сірки, окисненим до SO_4^{2-}; *в* – кристалічна ґратка сульфіду після переходу в розчин йону SO_4^{2-}).

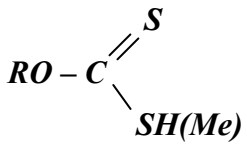
- - - ненасичені зв'язки йонів металу;

(Me) – йони металу підвищеної активності.

При окисненні поверхні сульфіду (кількість йонів сірки, що окиснюються, збільшується) збільшення загальної гідратованості може перекривати активуючий вплив кисню і окиснення з позитивного фактора стає негативним. При окисненні ряду сусідніх йонів сірки (розділених розташованими між ними катіонами металу) катіони не втримуються у ґратці, і тому відбувається відшарування продукту окиснення з оголенням незміненої поверхні, нездатної до взаємодії зі збирачем. Відшарування продукту окиснення відбуватиметься тим інтенсивніше, чим більше відрізнятимуться параметри продуктів окиснення і кристалічної ґратки мінералу. Тобто, слабке окиснення сульфіду сприяє його флотації сульфгідрильними збирачами, а сильне – призводить до негативних наслідків. Кінцеві результати флотації будуть визначатися сумарною дією кисню, води і збирача. Таким чином, взаємодія сульфгідрильних збирачів з сульфідними мінералами суттєво ускладнюється активною участю процесу окиснення сульфідів. Існують ще й ускладнення, що залежать від фізико-хімічних і хімічних властивостей самих сульфгідрильних збирачів.

У практиці флотації найчастіше застосовуються такі сульфгідрильні збирачі, як ксантогенати і дитіофосфати.

Ксантогенати є найбільш поширеними збирачами при флотації руд кольорових металів. Вони являють собою калієві або натрієві солі ксантогенових кислот і мають спільну формулу:



Залежно від будови радикалу *R* ксантогенати називають метиловим CH_3, етиловим C_2H_5, пропіловим C_3H_7, бутиловим C_4H_9, аміловим C_5H_{11} тощо.

Стереохімічна модель йона бутилового ксантогенату наведена на рис. 3.5.

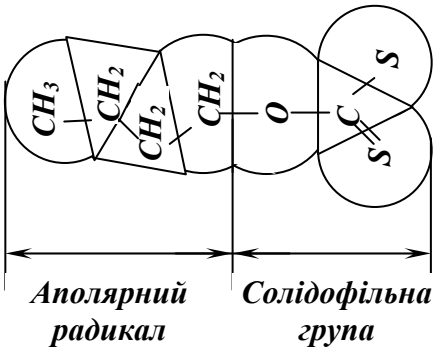


Рис. 3.5. Стереохімічна модель йона бутилового ксантогенату.

Метиловий ксантогенат CH_3OCSSK є слабим збирачем і швидко розкладається, тому його при флотації не використовують. Ксантогенати більш високомолекулярні, ніж аміловий застосовуються рідко. Вихідними речовинами для виробництва ксантогенатів слугують спирт, їдкий луг і сірководень CS_2. Екзотермічна реакція утворення ксантогенату протікає швидко і зі спиртового розчину лугу випадає кристалічний осад ксантогенату:

$$ROH + KOH + CS_2 = ROC\begin{matrix}S\\ \\SK\end{matrix} + H_2O$$

Ксантогенати являють собою тверді речовини кристалічної будови білого або жовтувато-білого кольору густиною 1300-1700 кг/м^3. У водних розчинах ксантогенати гідрофобізуються з утворенням спирту, їдкого лугу і сірководню. Вільний луг, який часто присутній у ксантогенатах у невеликих кількостях, розкладає ксантогенат з утворенням цілого ряду сполук: тіокарбонатів, сульфідів та ін. Розкладання ксантогенату протікає особливо легко в присутності вологи і при підвищеній температурі. Розкладання в кислих середовищах (особливо при pH < 5) протікає швидко. У слабколужних середовищах, характерних для флотації сульфідних руд, водні розчини ксантогенатів достатньо стійкі,

принаймні протягом часу, необхідного для їхньої повної взаємодії з флотованими мінералами. Стійкість ксантогенатів визначається довжиною вуглеводневого ланцюга. Чим більша довжина вуглеводневого ланцюга радикала, тим вища стійкість ксантогенату.

Розчинність ксантогенатів змінюється в широких межах залежно від довжини вуглеводневого ланцюга і металу, що входить до його складу. Застосовані при флотації ксантогенати лужних металів добре розчиняються у воді (з утворенням розчинів з концентрацією 15 – 40 % і вище), спирті та є малорозчинними в ефірі. Легка розчинність лужних ксантогенатів у воді дозволяє точно дозувати їх у виробничих умовах, сприяє рівномірному розподілу в об'ємі пульпи і забезпечує їхнє використання як збирачів.

Перевага ксантогенатів з коротким ланцюгом полягає в тому, що їх застосування в умовах селективної флотації дозволяє отримати більш чітку селекцію близьких за флотаційними властивостями мінералів. Однак, коли головною проблемою є отримання максимального вилучення у концентрат, переваги на боці більш сильного ксантогенату.

Ксантогенати легко окиснюються з утворенням нерозчинного у воді маслоподібного ***диксантогеніду***:

$$2ROCSS^{-} - 2e = (ROCSS)_2.$$

У фізичному відношенні диксантогеніди являють собою важкі маслоподібні рідини жовтого кольору, практично нерозчинні у воді. Характерною особливістю диксантогенідів є їхня здатність легко переходити у відповідні ксантогенати:

$$(ROCSS)_2 + 2e = 2ROCSS^{-}.$$

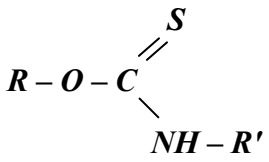
Перетворення ксантогенатів у диксантогеніди і зворотньо можуть відбуватися безпосередньо в процесі флотації з використанням ксантогенатів. Присутність у пульпі певної кількості диксантогеніду корисне, тому що він закріплюється на ділянках поверхні мінералів, покритих ксантогенатом, це підвищує гідрофобність цих ділянок і полегшує закріплення частинок на бульбашках. Такий механізм дії аналогічний посиленню гідрофобізуючої дії гетерополярних збирачів вуглеводневими маслами.

Важливою позитивною особливістю ксантогенату є відсутність у нього піноутворювальних властивостей, що дозволяє регулювати збірну дію цих реагентів без порушення процесу піноутворення. Найбільше застосування одержав бутиловий ксантогенат, а також його композиції з етиловим та ізопропиловим ксантогенатами. Витрати ксантогенатів на збагачувальних фабриках у середньому складають 30

– 50 г/т. Але витрата ксантогенату дещо зростає зі збільшенням у руді флотованого мінералу і зменшенням його частинок. В основному ж витрата ксантогенату залежить від ступеня окиснення сульфідів, наявності у пульпі йонів важких металів, які зв'язують ксантогенат у нерозчинні сполуки, і кількості мінералів пустої породи, що інтенсивно сорбують збирач.

Диксантогеніди знаходять більш широке і самостійне застосування при флотації мідних, мідно-молібденових, мідно-свинцево-цинкових і змішаних сульфідно-окиснених руд. Одною з переваг цих реагентів є їхня менша чутливість до кисню, йонів важких металів і окиснювачів, що присутні у пульпі та сприяють підвищеній витраті аніонних збирачів. Ці реагенти можуть застосовуватись спільно з аніонними збирачами.

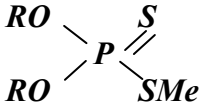
Диалкілтіонокарбамати – збирачі для сульфідних руд. Їхня структурна формула подібна формулі ксантогенату:



На відміну від ксантогенатів диалкілтіонокарбамати у молекулі замість другої сірки мають тривалентний азот, з'єднаний з воднем і другим алкілрадикалом. Диалкілтіонокарбамати у чистому вигляді – безбарвні, малорозчинні у воді рідини з густиною близько 1000 кг/м^3. Хоча розчинність диалкілтіонокарбаматів у воді невелика, вона все ж суттєво перевищує звичайні концентрації збирачів у пульпі.

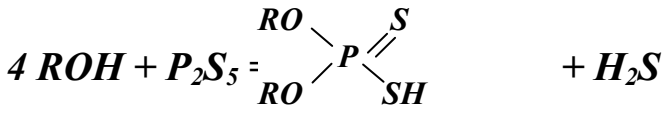
Диалкілтіонокарбамати добре флотують мідні сульфіди і слабко – пірит. Основна форма взаємодії диалкілтіонокарбаматів з мінералами – хемосорбція.

Дитіофосфати (аерофлоти) є похідними дитіофосфорної кислоти *$(RO)_2PSSH$* і представлені диарил- і диалкілдитіофосфорними кислотами та їх солями. Дитіофосфати містять два радикали, їх спільна формула:



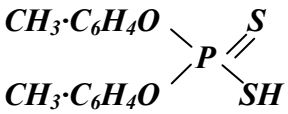
За своїм практичним значенням дитіофосфати є другою після ксантогенатів групою сульфгідрильних збирачів. За структурою і механізмом дії дитіофосфати аналогічні ксантогенатам, вони також взаємодіють із катіонами важких кольорових металів з утворенням важ-

корозчинних сполук (дисульфідів). Дитіофосфати застосовують або у вигляді вільних кислот (ароматичні радикали), або у вигляді натрієвих, калійних й амонійних солей (алкільні радикали). Дитіофосфати отримують при взаємодії спирту або фенолу з п'ятисірчаним фосфором:



Виробляються в основному два види аерофлотів: з ароматичних (напр., крезиловий) й аліфатичних спиртів.

Крезилові аерофлоти являють собою маслянисті рідини темно-зеленого кольору з запахом сірководню і карболової кислоти; структурна формула крезилового аерофлоту:



Крезиловий аерофлот виготовляють із п'ятисірчаного фосфору й технічного крезолу (суміш мета-, орто- і паракрезолів). Найбільш сильний збирач виготовлений з метакрезолу, найбільш слабий – з ортокрезолу. Розчинність аерофлотів зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу швидше, ніж у ксантогенатів, що пояснюється наявністю в аерофлотів двох радикалів. Крезиловий та інші фенольні аерофлоти володіють не тільки збірною, але й піноутворювальною дією. Вони застосовуються при флотації свинцево-цинкових і мідних руд як замінники ксантогенатів й одночасно як спінювачі. Застосування крезилових аерофлотів доцільне при необхідності одержати сульфідні концентрати кольорових металів з мінімальним вмістом у них сульфідів заліза. Характерною особливістю фенольних аерофлотів є постійне виділення з них сірководню, наслідком чого є сульфідизуюча дія щодо окиснених мінералів кольорових металів, присутніх у сульфідних рудах.

Окрім рідких аерофлотів у промисловості застосовують сухі порошкоподібні аерофлоти, які прийнято називати спиртовими. Виготовляють головним чином такі спиртові аерофлоти: етиловий, ізопропіловий, *n*-бутиловий та ізобутиловий. Ці реагенти отримують у результаті взаємодії п'ятисірчаного фосфору зі спиртами аліфатичного ряду і подальшої нейтралізації утвореної вільної дитіофосфорної кислоти содою або вуглекислим амонієм. Найбільш розповсюдженим є натрієвий диетилдитіофосфат (содовий аерофлот). Содовий аерофлот, як і всі сухі аерофлоти, добре розчиняється у воді та є збирачем без піно-

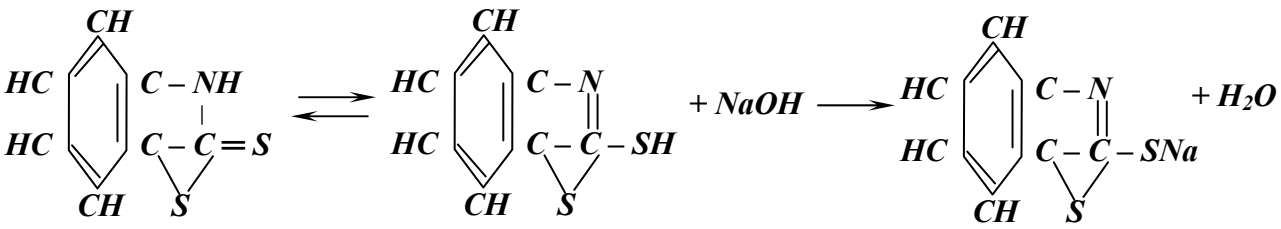
утворювальних властивостей. Оскільки в лужних пульпах цей збирач не є активним щодо піриту, його застосовують для флотації мідних мінералів і сфалериту, коли бажано отримати мідні та цинкові концентрати, мінімально забруднені піритом.

Витрати аерофлотів на збагачувальних фабриках приблизно такі ж, що й ксантогенатів, або вищі. Аерофлоти також застосовують у поєднанні з ксантогенатами.

Меркаптани і ***тіофеноли*** – найпростіші представники сульфгідрильних збирачів; у хімічному відношенні вони є тіоспиртами або фенолами, але в молекулах цих спиртів або фенолів гідроксильна група *OH* замінена сульфгідрильною *SH*. Спільна формула меркаптанів *R – SH* або *R – SMe*. Тіоспирти з ароматичними вуглеводневими радикалами прийнято називати тіофенолами, а з радикалами жирного ряду – меркаптанами. Назва меркаптану залежить від назви радикалу *R*, що входить до складу його молекули: етилмеркаптан, фенілмеркаптан і т.д. Ці реагенти володіють слабкими кислотними властивостями, слаборозчинні у воді та легко окиснюються з утворенням дисульфідів.

З катіонами важких металів меркаптани утворюють важкорозчинні сполуки. Меркаптиди металів змінної валентності (наприклад, заліза і міді) є нестійкими. Вони розкладаються з утворенням дисульфіду і меркаптиду металу нижчого ступеня окиснення. Хоча меркаптани аліфатичного ряду – найбільш сильні збирачі сульфідних мінералів, застосування реагенту з коротким вуглеводневим радикалом обмежене у зв'язку з неприємним запахом. Використовуються меркаптани з більш довгим ланцюгом або арильним радикалом. Меркаптани можуть бути використані при флотації окиснених мідних і свинцевих мінералів.

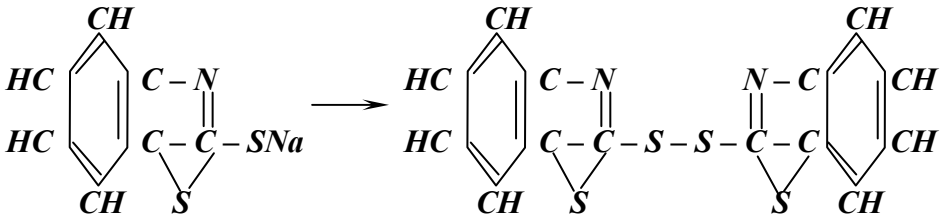
Меркаптобензотіазол може існувати у двох ізомерах:



Другий ізомер містить групу – *SH* і є сульфгідрильним збирачем.

Меркаптобензотіазол отримують нагріванням в автоклаві при взаємодії аніліну, сірководню і сірки. Меркаптобензотіазол нерозчинний у воді, але солі лужних металів другого ізомеру – розчинні, тому

цей збирач застосовують тільки в лужних пульпах або спочатку готують його суміш з *NaOH* – содовий каптакс. Каптакс легко окиснюється до альтаксу:



Каптакс **Альтакс**

Меркаптобензотіазол застосовують при флотації сульфідів міді й цинку; він може також застосовуватись для флотації церуситу ($PbCO_3$) і англезиту ($PbSO_4$) без попередньої сульфідизації.

3.4.3. Оксигідрильні збирачі

Оксигідрильні збирачі представлені великою групою органічних гетерополярних сполук, у яких вуглеводневий радикал входить до складу аніону.

Оксигідрильні збирачі незамінні при флотації несульфідних мінералів. Їхнє застосування базується на здатності аніонів оксигідрильних збирачів утворювати стійкі та важкорозчинні сполуки з катіонами лужноземельних металів (кальцію, магнію, барію і стронцію), сполуки яких із аніонами сульфгідрильних збирачів добре розчиняються у воді. Однак оксигідрильні збирачі також утворюють стійкі й важкорозчинні сполуки з катіонами важких металів. Збирачі цього типу здатні флотувати активований кварц, силікати й оксиди. Майже універсальний характер дії і застосування більшості оксигідрильних збирачів є одночасно як їхньою сильною, так і слабкою сторонами, оскільки свідчить про дуже низьку селективність їхньої дії при флотації. З цієї причини оксигідрильні реагенти не можуть конкурувати з сульфгідрильними при флотації сульфідних руд і в цих випадках не застосовуються. Однак флотація несульфідних мінералів можлива тільки із застосуванням оксигідрильних збирачів [1, 3, 10, 26].

Механізм дії оксигідрильних збирачів полягає в тому, що їхні молекули і йони можуть закріплюватися на мінеральній поверхні як за рахунок фізичної, так і хімічної адсорбції. Так, фізична адсорбція йонів збирача може бути обумовлена проявом сил кулонівського притягання і поляризації, а фізична адсорбція молекул – проявом сил дипольної взаємодії і можливості утворення водневого зв'язку. В обох випадках міцності закріплення сприятиме дисперсна взаємодія аполя-

рних ланцюгів збирача як між собою, так і з поверхнею адсорбенту. Фізична адсорбція йонів і молекул жирнокислотних збирачів повинна характеризуватися неміцним зв'язком сорбованих частинок із мінеральною поверхнею і допускати їхнє переміщення як по поверхні мінералу, так і в об'ємі розчину. Хімічна взаємодія між йоном збирача і катіоном, розташованим на поверхні мінералу, або йонами важких і лужноземельних металів в об'ємі розчину обумовлюється можливістю утворення ковалентного або координаційного зв'язку між полярною групою збирача і цими йонами. Сполуки, що утворюються в результаті хімічної взаємодії, є важкорозчинними.

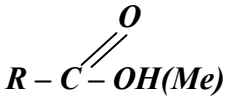
Закріплення молекул збирача на мінеральній поверхні також можливе при утворенні слабкого одноелектронного зв'язку; утриманні вільного електрона або вільної дірки кристалу; утворенні сумісного з валентним електроном хімічно сорбованої частинки міцного двовалентного зв'язку. Крім того, вільний електрон ґратки може призвести до розриву зв'язку всередині молекули, тобто до її дисоціації, і міцного закріплення утвореного йона збирача на поверхні.

Перевага того чи іншого виду, форми закріплення залежить від природи і складу збирача в розчині. Закріплення йонів збирача на поверхні за рахунок фізичної і хімічної адсорбції відбудеться, якщо поверхня мінералу має сполуки з йонними зв'язками і позитивний заряд, а збирач представлений йонною формою. І навпаки, перевага металічних і гомеополярних зв'язків, наявність електронів і дірок у ґратці мінералу, близький до нульового заряд і присутність збирача в молекулярній формі зумовлюють зростання «внеску» молекул збирача у спільну щільність його адсорбції на мінеральній поверхні.

Збирач, що закріпився тільки хімічно або сорбований тільки фізично, забезпечує низьку флотаційну активність мінеральних частинок. Густина збирача, необхідна для повної флотації мінералів, в обох випадках залежить від гідрофільності поверхні та складає декілька умовних моношарів. Найбільш ефективна флотація мінералів, які не володіють природною гідрофобністю, спостерігається, якщо в сорбційному шарі на мінеральній поверхні одночасно присутній хімічно закріплений і фізично сорбований збирач. При цьому частка як тієї, так й іншої форми закріплення в сорбційному покритті повинна складати (залежно від застосованого збирача і флотованого мінералу) не менше 10 – 30 % спільної щільності сорбції збирача.

У практиці флотації використовують оксигідрильні збирачі, які являють собою органічні похідні вугільної, сірчаної, фосфорної і гідроксамової кислот.

Органічні похідні вугільної кислоти – карбонові (жирні) кислоти та їхні мила – мають загальну структурну формулу:



Вуглеводневий радикал *R* – зиґзаґоподібний ланцюг, у вершинах якого розташовані атоми вуглецю (від 12 до 18).

Розчинність карбонових кислот у воді зменшується при подовженні ланцюга на одну групу CH_2 в 4,25 раза, але збільшується при підвищенні температури. Залежність складу водних розчинів мил і їхньої критичної концентрації, при якій починають утворюватися міцели, від температури наведена на рис. 3.6.

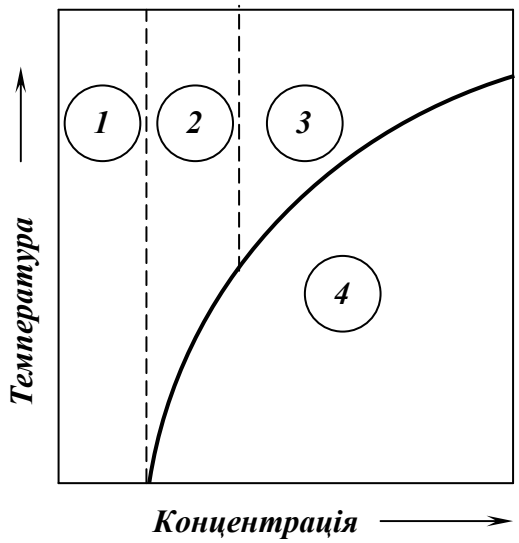
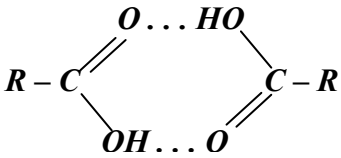


Рис. 3.6. Залежність складу мил від температури і концентрації їх водних розчинів.
1 – область молекул і йонів;
2 – область критичної концентрації міцелоутворення;
3 – область міцел, молекул і йонів;
4 – область твердих кристалів.

Карбонові кислоти в розчинах при взаємодії полярних груп дипольних молекул створюють димірні молекули



Стан карбонових кислот і їхніх мил у розчині залежить від *pH* пульпи. У кислому та нейтральному середовищі вони представлені не йонною, а в основному молекулярною формою. Оскільки розчинність карбонових кислот у молекулярної формі мала, то в кислих пульпах основна кількість реагенту знаходиться у нерозчинному вигляді й утворює емульсію. Висока концентрація аніонів може бути отримана тільки в лужних пульпах. Однак, вона не може бути більше критичної концентрації міцелоутворення, перевищення якої приводить до випадіння надлишкового збирача у вигляді йонних, а потім молекулярних міцел, що являють собою колоїдні утворення (з 50 – 300 йонів або молекул).

Стан реагенту в умовах рівноваги визначається тільки значенням *pH* пульпи і не залежить від того, додається він у вигляді кислоти

кислоти чи мила. Ступінь дисперсності емульсії, якщо вона утворюється, буде більшою, коли реагент додається у вигляді мильного розчину. Збірна дія карбонових кислот і їхніх мил прямозалежна від ступеня дисперсності цих реагентів у водному середовищі. Чим вище ступінь їхньої дисперсності (аж до йонів і молекул), тим кращі результати флотації. Збільшення ступеня дисперсності збирача в пульпі досягається:

– зменшенням ступеня гідролізу та збільшенням критичної концентрації міцелоутворення за рахунок збільшення кількості подвійних зв'язків у молекулі збирача;

– продувкою емульсії карбонової кислоти киснем або повітрям для утворення в ній гідроперекисної групи;

– збільшенням розчинності збирача за рахунок розгалуження вуглеводневого ланцюга при достатній його довжині;

– підвищенням *pH* пульпи і флотацією більшості мінералів у слаболужному або лужному середовищі;

– попереднім омиленням карбонових кислот, особливо, коли пульпа має невисоку лужність;

– застосуванням органічних розчинників (наприклад, гасу або спирту);

– емульгуванням у присутності стабілізуючих добавок (наприклад, алкілсульфатів, сульфонолу, ефірів полігліколів та інших сполук);

– попередньою обробкою мила карбонової кислоти рідким склом перед подачею у процес;

– підігрівом пульпи.

Витрата карбонових кислот складає від 0,2 до 0,7 кг/т. Вона зменшується при зниженні розчинності утворених на поверхні мінералу сполук збирача, що пояснюється в основному зменшенням марної (але неминучої) витрати збирача на утворення рівноважної його концентрації у розчині.

Високомолекулярні карбонові (жирні) кислоти та їхні мила є збирачами, що дозволяють флотувати майже всі мінерали. Недоліком карбонових кислот і мил є залежність їх властивостей від твердості води, яка визначається концентрацією у ній йонів Ca^{2+} і Mg^{2+}. Утворення з цими йонами важкорозчинних мил спричиняє втрати збирача і порушення селективності процесу. Тому в деяких випадках, особливо при флотації руд рідкісних металів, застосовують пом'якшену воду.

Олеїнова кислота $C_{17}H_{33}COOH$ є ненасиченою кислотою і має один подвійний зв'язок посередині вуглеводневого ланцюга. Відповідна до неї насичена кислота – стеаринова $C_{17}H_{35}COOH$. Промислове

значення мають також аналоги олеїнової кислоти з більшою кількістю подвійних зв'язків: лінолева $C_{17}H_{30}COOH$ (два подвійних зв'язка) та ліноленова $C_{17}H_{29}COOH$ (три подвійних зв'язка).

Карбонові кислоти та їхні мила є добрими збирачами для великої кількості мінералів. Особливо добре ними флотуються солі лужноземельних металів (кальцит, флюорит, шеєліт, барит, апатит, вітерит) і карбонати чорних металів (сидерит, родохрозит), дещо гірше – оксиди заліза (гематит, магнетит, бурі залізняки) і марганцю (піролюзит та ін.). Силікатні мінерали флотуються карбоновими кислотами за умови наявності на їх поверхні катіонів, здатних утворити зі збирачем важкорозчинні поверхневі сполуки. Чистий кварц карбоновими кислотами не флотується, для його флотації необхідна попередня активізація катіонами лужноземельних або важких металів.

Олеїнова кислота й олеат натрію є дорогими і дефіцитними продуктами, тому як їх замінники використовують більш дешеві талове масло або сульфатне мило, нафтенові й синтетичні жирні кислоти, окиснені вуглеводні, відходи масложирових і хімічних виробництв.

Талове масло є другорядним продуктом при виробництві целюлози і складається з вищих карбонових (жирних) і каніфольних (смоляних) кислот. Жирні кислоти представлені переважно ненасиченими сполуками – олеїновою, лінолевою та ліноленовою кислотами. Крім них у таловому маслі міститься незначна кількість насичених жирних кислот – пальмітинової і стеаринової. Смоляні кислоти мають загальну формулу $C_{19}H_{29}COOH$, їх молекули містять спаяні шестичленні метиленові кільця і короткі вуглеводневі радикали. Присутність у таловому маслі великої кількості смоляних кислот небажана, оскільки це призводить до утворення стійкої піни, що знижує якість концентрату й утруднює процес його зневоднення.

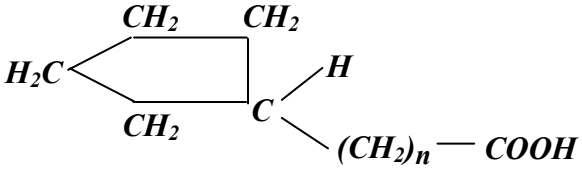
Розрізняють сире й дистильоване талове масло. Вміст жирних кислот у сирому таловому маслі складає від 40 до 55 % , а в дистильованому (з метою зниження вмісту смоляних кислот) – вище 70 % . Талові масла при застосуванні як реагенту-збирача попередньо обмилюються лугами.

Талове масло і талове мило є добрими замінниками олеїнової кислоти й ефективними збирачами для несульфідних мінералів та оксидів (напр., при флотації шеєліту, бариту, апатиту, залізних, марганцевих, олов'яних руд).

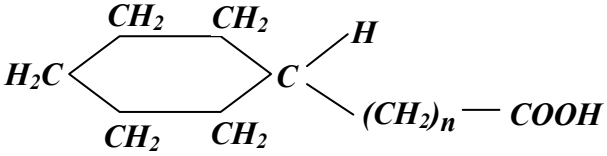
Сульфатне мило є другорядним продуктом при виробництві целюлози і складається з 50 – 60 % натрієвих солей жирних смоляних кислот, солей оксикислот, води і мінеральних компонентів. Сульфатне мило при флотації використовується рідко, але слугує вихідним продуктом для виробництва талового масла, яке отримують

розкладенням сульфатного мила сірчаною кислотою.

Нафтенові кислоти складаються з карбонових кислот, у яких радикал представлений залишками нафтенів. Нафтени є вуглеводнями із замкненим ланцюгом, що містять 5 або 6 метиленових груп:



Циклопентанкарбонова кислота



Циклогексанкарбонова кислота

Нафтенові кислоти містяться у невеликій кількості в нафті. При переробці малопарафінистої нафти розчином лугу вони переходять у водну фазу у вигляді розчинних мил. Після виділення нафти водна фаза піддається обробці сірчаною кислотою, у результаті чого утворюються нафтенові кислоти.

Натрієві солі нафтенових кислот називають *милонафтами*, що являють собою мазеподібну масу з запахом нафти, яка добре розчиняється у воді.

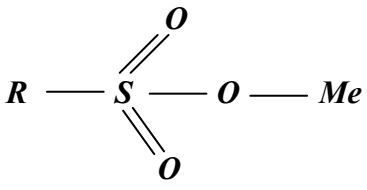
Нафтенові кислоти і милонафти володіють більш слабкими збірними властивостями, ніж олеїнова кислота і талове масло і більш сильною піноутворювальною дією. Однак, у багатьох випадках нафтенові кислоти й милонафти цілком заміняють олеїнову кислоту та олеат натрію, при цьому їхня витрата, як правило, вища. Порівняно з олеїновою кислотою вони менш чутливі до низьких температур пульпи і солей твердості.

Указаним реагентам за властивостями близький *окиснений гас*, який отримують при окисненні гасу киснем повітря при підвищеній температурі та в присутності каталізатора. Збірна дія цього реагенту пов'язана з органічними кислотами, що утворюються при окисненні гасу. Окиснений гас застосовується при флотації вугілля.

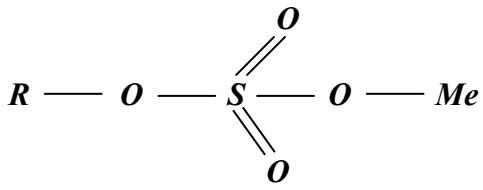
Синтетичні жирні кислоти (*СЖК*) отримують при каталітичному окисненні твердих парафінів нафти киснем повітря. Отриманий після окиснення продукт піддається ректифікації з виділенням чотирьох фракцій (за кількістю атомів вуглецю у радикалі) кислоти: $C_5 – C_6$, $C_7 – C_9$, $C_{10} – C_{16}$, $C_{17} – C_{20}$. Кубові залишки ректифікації містять жирні кислоти C_{20} і вище. Усі продукти ректифікації (крім фракції $C_5 – C_6$) можна використовувати як жирнокислотні реагенти-збирачі. При флотації синтетичні жирні кислоти застосовують у вигляді 1 – 10 % водних розчинів натрієвих мил, які отримують омиленням жирних кислот їдким натром або содою. Фракції $C_{10} – C_{16}$, $C_{17} – C_{20}$ використовують, як правило, у комбінації з іншими аніонними збирачами, напр., з омиленим таловим маслом.

Відходи масложирових і хімічних виробництв, які відрізняються кількістю, складом, структурою і ступенем насиченості органічних кислот, а також складом домішок, часто використовуються як збирачі карбоксильного типу. Деякі домішки відіграють роль баласту та не беруть участі у флотаційному процесі, інші володіють деякими піноутворювальними або збірними властивостями. Застосування таких продуктів у практиці флотації обумовлене їхньою доступністю і невисокою вартістю, але їх багатокомпонентний і нестабільний склад іноді приводить до великих і непередбачених ускладнень у технологічному процесі.

Органічні похідні сірчаної кислоти – алкілсульфати й алкілсульфонати – являють собою сполуки, що містять вуглеводневий радикал і сірчанокислотний залишок. Для успішної флотації необхідні довголанцюгові збирачі цього типу з кількістю атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі *R* більше 10. Якщо залишок з'єднується безпосередньо сіркою з вуглецем радикалу *R*, то сполука називається сульфоновою кислотою, а її сіль – *алкілсульфонатом*. Якщо вуглець радикалу зв'язаний з сіркою через кисневий «місток», то така сполука називається сульфоефіром або алкілсірчаною кислотою, а сіль – *алкілсульфатом*.



Алкілсульфонат



Алкілсульфат

Алкілсульфатами й алкілсульфонатами добре флотується багато мінералів (кальцит, флюорит, барит, мінерали стронцію, кіаніт). Ці реагенти більш слабкі збирачі, ніж карбонові кислоти, але водночас вони більш селективні. Селективність флотації досягається в основному підбором *pH*. Основні особливості цих реагентів – нечутливість до твердості води і краща, ніж у жирних кислот, розчинність, особливо в кислих середовищах. Алкілсульфонати володіють піноутворювальними властивостями більшою мірою, ніж алкілсульфати.

Закріплення алкілсульфатів і алкілсульфонатів на мінералах здійснюється шляхом хемосорбції, як і в жирних кислот. Міцність закріплення цих реагентів на кальциті менша, ніж у жирних кислот. Найбільш міцне закріплення алкілсульфатів спостерігається на бариті, що пояснюється специфічною спорідненістю сульфогрупи йону барію або близькістю властивостей групи SO_4 у йоні збирача з йоном $-SO_4^{2-}$ на поверхні бариту, при цьому на поверхні бариту алкілсульфати

утворюють важкорозчинну сполуку з катіоном кристалічної ґратки.

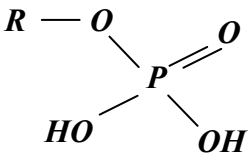
Алкілсульфати володіють високою поверхневою активністю і належать до миючих засобів. Алкілсульфати часто застосовують як емульгатори в комбінації з омиленою олеїновою кислотою і таловим маслом. Алкілсульфати використовують при селективній флотації окиснених мінералів з лужноземельними катіонами, при флотації барит із шеєлітових концентратів, при збагаченні вольфрамових руд для вилучення вольфрамовмісних мінералів зі шламів гравітаційного циклу. У слабокислому середовищі (pH = 6,8) застосування алкілсульфатів дозволяє відділити флюорит (пінний продукт) від каситериту або вольфрамових мінералів (камерний продукт).

У результаті сульфування гасової фракції при температурі 70 – 80° отримують *сульфований гас*, який застосовується при флотації вугілля.

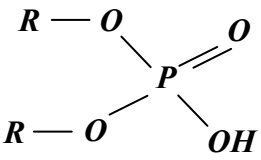
Одним із реагентів, що застосовується при флотації несульфідних руд, є *контакт Петрова* – алкілсульфонат на основі вуглеводів нафти. Контакт Петрова нечутливий до твердості води, використовується одночасно з аполярними маслами.

Органічні похідні фосфорної, арсенової й алкілгідроксамової кислот.

Похідні фосфорної й арсенової кислоти – оксигідрильні збирачі, які отримують на основі ортофосфорної кислоти. При заміні одного або двох атомів водню в гідроксильних групах ортофосфорної кислоти вуглеводневим радикалом одержують *моно-* або *диалкілфосфорні кислоти*:



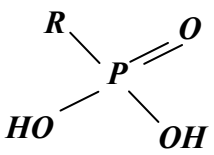
Моноалкілфосфорна кислота



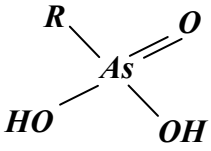
Диалкілфосфорна кислота

Моно- і диалкілфосфорні кислоти (напр., ізооктилфосфат натрію $(C_8H_{17}O)_2POONa$) – ефективні збирачі при флотації каситериту, апатиту, фосфориту, пірохлору і циркону. Позитивною особливістю алкілфосфорних кислот є їх мала чутливість до солей твердості.

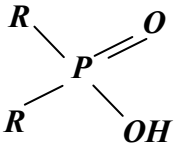
При заміні однієї гідроксильної групи в молекулах ортофосфорної або арсенової кислоти на радикал отримують моноалкіл- (арил-) фосфонові або алкіл- (арил-) арсонові кислоти. При заміні двох гідроксильних груп у молекулі ортофосфорної кислоти на радикали отримують диалкіл- (арил-) фосфінові кислоти.



Моноалкіл- (арил-) фосфонова кислота



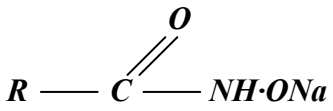
Алкіл- (арил-) арсонова кислота



Диалкіл- (арил-) фосфінова кислота

Алкілфосфонові, алкіларсонові (напр., толуоларсонова) та диалкілфосфінові кислоти з радикалами $C_6 – C_8$ застосовуються при селективній флотації каситериту SnO_2.

Алкілгідроксамові кислоти та їхні солі з загальною структурною формулою



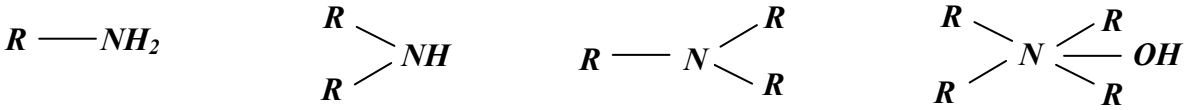
і довжиною радикалу $C_7 – C_9$ є основою реагенту ІМ-50. Гідроксамові кислоти – стійкі сполуки при різних концентраціях у діапазоні pH = 3 – 10. Вони володіють порівняно слабкою поверхневою активністю, що є їхньою перевагою, а також здатні утворювати важкорозчинні комплексні сполуки з рядом катіонів металів на поверхні мінералів. Здатність гідроксамових кислот до утворення комплексів обумовлена наявністю у їхній функціональній групі двох донорних атомів: азоту і кисню, що приводить до утворення між ними і катіонами гратки координаційних зв'язків. Міцність гідроксаматних комплексів, що утворюються, залежить від катіона металу. При взаємодії з катіонами лужноземельних металів (Ca^{2+}, Ba^{2+} та ін.) міцність гідроксаматних комплексів є невеликою, але при взаємодії з перехідними металами (*Ti, V, Mn, Zn, Nb, Hf, Ta* й ін.) та катіонами високої валентності (Al^{3+}, Fe^{3+}) – значною. При цьому гідроксаматних комплексів з Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sn^{4+} не менше, ніж з Fe^{3+}.

Можливість утворення стійких комплексних сполук з титаном, ніобієм, танталом й оловом дозволяє використовувати реагент ІМ-50 як селективний збирач при флотації пірохлорових, лопаритових, перовськітових, каситеритових та інших руд, корисні мінерали яких містять у своєму складі перелічені метали.

3.4.4. Катіонні збирачі

Катіонні збирачі є реагентами йоногенного типу, гідрофобізуючим йоном яких є катіон [10, 26]. До катіонних збирачів належать аміни і солі амінів, органічні аналоги амонієвих сполук, органічні су-

льфонієві, арсонієві й фосфонієві сполуки, у яких сірка, арсен або фосфор заміщують атом азоту в амонієвих сполуках, а також інші збирачі, при йонізації яких вуглеводневий радикал і полярна група залишаються в катіоні. З катіонних збирачів найбільше практичне значення мають тільки органічні похідні амонієвих сполук: гідрати, соляно-кислі й оцтовокислі солі первинних амінів і четвертинні солі амонію.



Первинний амін **Вторинний амін** **Третинний амін** **Четвертинна амонієва основа**

Солі первинних амінів добре розчиняються у воді та дисоціюють на йони в кислому і слаболужному середовищах. При невисоких значеннях $pH \leq 9$ амін представлений йонами, а при більш високих $pH > 9$ – молекулярною формою RNH_2, частина якої знаходиться у розчиненому вигляді, а частина – у вигляді колоїдної фази.

Катіонні збирачі легко флотують кварц, польові шпати, слюди, фосфати, сульфіди. Ряд флотованості мінералів катіонними збирачами звичайно буває зворотним до ряду флотованості аніонними збирачами типу карбонових кислот.

Існують різні думки про механізм дії катіонних збирачів (амінів) і причини, які породжують їхню адсорбцію на мінеральній поверхні. Одні дослідники вважають, що гідрофобізація мінералів обумовлена закріпленням йонів аміну, інші – молекул аміну; одні схиляються до хімічної, інші – до фізичної адсорбції. Але причиною адсорбції поверхнево активного йона катіонного збирача можуть бути кулонівське притягання йона електростатичним полем мінеральної поверхні, поляризація адсорбенту йоном, електростатична поляризація йона полем поверхні та сили Ван-дер-Ваальса. У свою чергу, адсорбція молекул аміну, полярна група якого володіє постійним диполем, залежить від можливості прояву сил дипольної та індукційної взаємодії, утворення водневого зв'язку або металамінних комплексів $Me_n[RNH_2]_m$. Таким чином, на мінеральній поверхні можлива адсорбція як йонів, так і молекул аміну.

Переважна адсорбція йонів або молекул аміну визначається величиною, знаком і градієнтом електростатичного поля, природою і характером зв'язків на мінеральній поверхні та станом збирача в розчині. Оскільки різні мінерали володіють різною електронною структурою і склад їхнього поверхневого шару може змінюватися (напр., при зміні pH) та призводити до зміни характеристик електростатично-

го поля поверхні, то це суттєво впливає на величину й міцність адсорбції як йонів, так і молекул аміну. З цієї причини збірні властивості амінів і їх солей значною мірою залежать від pH пульпи. Поглинання мінеральною поверхнею йонів аміну з кислих і нейтральних розчинів протікає менш інтенсивно, ніж поглинання молекул аміну з лужних розчинів.

Факторами, що визначають можливість гідрофобізації поверхні під дією позитивно заряджених йонів аміну, є негативний заряд поверхні та переважно йонна форма стану аміну в розчині; гідрофобізація ж поверхні під дією молекул аміну можлива при відносно малому заряді поверхні (близькому до нуля) і молекулярній формі аміну.

При наближенні до поверхні йон аміну, що адсорбується, опиняється під дією двох протилежно спрямованих сил: притягання до поверхні й відштовхування від поверхні, обумовлених уже адсорбованими однойменно зарядженими йонами аміну (рис. 3.7).

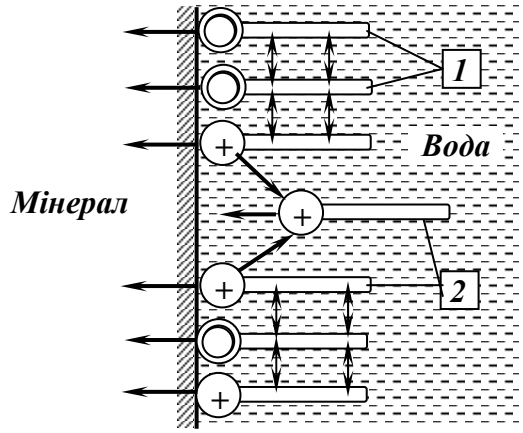


Рис. 3.7. Схема сил, що діють при адсорбції молекул і йонів аміну на мінеральній поверхні.
1 – молекули аміну;
2 – йони аміну.

Співвідношення між цими протилежно діючими силами змінюється з відстанню від поверхні, що при визначеній щільності сорбційного шару може спричинити створення біля поверхні енергетичного бар'єру. При закріпленні на поверхні незаряджених молекул аміну сили відштовхування між полярними (дипольними) групами менші, тому адсорбція молекул катіонних збирачів повинна протікати інтенсивніше, ніж сорбція їхніх йонів. Одночасна адсорбція йонів і молекул аміну термодинамічно більш вигідна, ніж тільки йонів, тому що впровадження молекул між адсорбованими на поверхні йонами аміну дозволяє знизити електростатичне відштовхування між полярними групами.

Щільність шару катіонного збирача, яка забезпечує високе вилучення, для різних мінералів є різною. Аналіз впливу цієї щільності на флотованість мінералів показує, що сорбційний шар фізично адсорбованого збирача на всіх мінералах забезпечує більш ефективну флотацію, ніж сорбційний шар металамінних сполук, які є продуктом

хімічної взаємодії молекул аміну з мінеральною поверхнею. При фізичній адсорбції аміну флотованість мінералів визначається щільністю його адсорбції і не залежить від того, закріплюється він у вигляді йонів чи молекул.

Збірні властивості катіонних збирачів залежать від довжини вуглеводневого ланцюга. Практичне значення мають катіонні збирачі, які містять у ланцюгу 11 – 18 атомів вуглецю, але оптимальна кількість атомів вуглецю в ланцюгу катіонного збирача дорівнює 12 – 14. Катіонні збирачі володіють слабкими спінювальними властивостями, однак для ефективної флотації застосування реагенту-спінювача необхідне.

У практиці флотації найчастіше застосовуються такі катіонні збирачі.

Збирач ІМ-11 являє собою суміш аліфатичних первинних амінгідрохлоридів з кількістю вуглецевих атомів у ланцюгу від 13 до 16. Збирач ІМ-11 – бура рідина, розчинна у воді. Реагент є високоефективним при флотації залізних, фосфоритових руд, берилу, польового шпату та інших мінералів.

Збирач АНП-2 (аміни з нітропарафінів) отримують каталітичним відновленням нітропарафінів воднем із послідовною обробкою соляною кислотою. Збирач АНП-2 являє собою суміш хлоргідратів первинних аліфатичних амінів ізобудови з кількістю атомів вуглецю в радикалі 12 – 18 і первинних амінів на основі жирних кислот з кількістю атомів – 17 – 20. Збирач АНП-2 – бура рідина, розчинна у воді. Реагент є високоефективним при флотації кварцу й силікатів (у тому числі й польових шпатів), залізних руд, слюд, літієвих, берилієвих мінералів, а також інших мінералів рідкісних металів.

Катіонні збирачі використовуються для розділення сильвіну *KCl* і галіту *NaCl* при селективній флотації сильвіну в насиченому розчині солей; для флотації кремнезему з грубих фосфатних концентратів і залізних руд; при відділенні польового шпату від кварцу в присутності флуористоводневої кислоти; для флотації окиснених цинкових мінералів після їхньої сульфідизації; для селективної флотації мінералів руд рідкісних металів та в інших випадках. Витрата катіонних збирачів складає 0,05 – 0,25 кг/т.

3.4.5. Аполярні збирачі

Аполярні збирачі – йоногенні сполуки, представлені вуглеводневими рідинами, головним чином, нафтового походження. Аполярні реагенти не містять у складі своїх молекул солідофільної групи, і то-

му позбавлені можливості хімічно фіксуватися на поверхні мінералів. Закріплення на мінеральній поверхні може відбуватися тільки за умови вибіркового змочування з утворенням дисперсійних міжмолекулярних сил між вуглеводневими ланцюгами реагенту і поверхнею мінералу [3, 10, 30, 34].

Адсорбція нейтральних і не утворюючих хімічного зв'язку з поверхнею молекул аполярного збирача тим більша, чим менша полярність поверхні. Максимум адсорбції таких молекул збігається з областю нульового заряду поверхні, тому аполярні реагенти використовуються як самостійні збирачі тільки при флотації мінералів, що володіють природною гідрофобністю: сірки, вугілля, графіту, молібденіту, тальку та ін.

Вуглеводневі масла, особливо парафінового ряду, які є хімічно інертними речовинами практично нерозчинними у воді, у пульпу звичайно подаються у вигляді емульсії. Краплі емульгованого масла при зіткненні з бульбашками повітря звичайно повністю розтікаються по їхній поверхні, оскільки це супроводжується зменшенням вільної поверхневої енергії системи на 5-10 мДж·м$^{-2}$. На поверхні мінералів повне розтікання неможливе, а неповне розтікання крапель масла відбувається тільки на поверхні мінералів природно гідрофобних або гідрофобізованих гетерополярними збирачами. Аполярні збирачі закріплюються на поверхні мінералів у молекулярній формі за рахунок сил Ван-дер-Ваальса (фізична адсорбція). Міцне закріплення аполярного збирача залежить не тільки від енергії міжмолекулярного зв'язку між вуглеводневими ланцюгами закріплених на мінералі молекул, але й від різниці в значеннях вільної поверхневої енергії, яка з'являється при переході вуглеводневих ланцюгів з мінералу у воду. При збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга можна підсилити збірну дію аполярного збирача, але надлишкове збільшення міцності закріплення збирача спричиняє погіршення селективності його дії при флотації. На поверхні гідрофільних мінералів закріплення крапель масла не відбувається, оскільки такий процес супроводжувався би підвищенням вільної енергії.

Міцність закріплення аполярного збирача на гідрофобній поверхні залежить також від стеричних ефектів молекул збирача і поверхні мінералу. Так, при флотації вугілля суттєву роль відіграють ароматичні складові реагенту-збирача, які за рахунок компланарності – розташування двох чи більше плоских груп (напр., бензольних кілець) в одній спільній площині або в паралельних площинах – збільшують міцність адгезійного закріплення на вугільній поверхні, яка теж має ароматичні сполуки.

Якщо частинка, на гранях якої є вода або декілька крапель мас-

ла, зіткнеться з бульбашкою, покритою шаром масла, то вона закріпиться на бульбашці за коалесцентним механізмом (див. рис. 1.12). При цьому збільшення дозування масла й ступеня його дисперсності приводять до збільшення показника флотованості $\Phi_к$ (1.32) доти, поки закріплені на мінеральній поверхні краплі масла не почнуть зливатися одна з одною. Закріплення вуглеводневих масел на мінеральній поверхні спричиняє не тільки збільшення показника флотованості $\Phi_к$, але й багаторазове зміцнення контакту бульбашки з частинкою, внаслідок швидкого росту флотаційної сили $F_ф$. Швидке зростання флотаційної сили обумовлене різким збільшенням поверхневого натягу σ на розтягнутій навколо частинки кільцевій поверхні бульбашки внаслідок заміни поверхні розділу «масло – вода» на поверхню розділу «повітря – вода», що володіє більшим значенням поверхневої енергії, а також внаслідок одночасного збільшення крайового кута змочування Θ (рис. 2.6 ***б, в***).

Однак зміцнення контакту є тимчасовим. Швидкість відновлення адсорбційного шару на розтягнутій поверхні бульбашки залежить від поверхневої активності, загальної концентрації, густини, коефіцієнту рефракції, температури кипіння, в'язкості збирача та інших параметрів, які визначають кінетичні характеристики збирача і які необхідно враховувати при розробці реагентних режимів флотації мінералів. Для флотації тонких частинок рекомендується застосовувати легкі масла густиною 820 – 870 кг/м^3 і в'язкістю (3 – 10)·10^{-4} м^2/с; для флотації крупних частинок і зростків – важкі масла густиною 880 – 930 кг/м^3 і в'язкістю (10 – 50)·10^{-4} м^2/с.

Наявність крапель аполярного реагенту на поверхні мінеральних частинок різко скорочує час індукції і суттєво збільшує швидкість їхнього прилипання до бульбашки. Це пов'язане з тим, що, по-перше, розрив гідратного прошарку відбувається між двома гідрофобними поверхнями (аполярної краплі та покритої шаром масла бульбашки), коли немає енергетичного бар'єру (рис. 1.7, крива 2), і, по-друге, крапля має малу площу перетину й володіє доброю здатністю до «проколювання» гідратного прошарку між бульбашкою і частинкою.

Внаслідок цих причин краплі масла стають також центрами селективної флокуляції природно гідрофобних або гідрофобізованих тонких частинок між собою і з більш крупними частинками того ж мінералу при достатньому завантаженні аполярного збирача в пульпу. Утворювані агрегати мають більшу швидкість флотації, ніж розрізнені тонкі частинки, тому що імовірність їхнього зіткнення і закріплення на бульбашках вища, ніж імовірність зіткнення тонких нефлокульованих частинок. В останньому випадку важливу роль відіграють

механізми зустрічі мінерального зерна й бульбашки повітря. Якщо для тонких зерен переважає механізм турбулентної дифузії, то для крупних зерен – більш ефективний інерційний механізм зустрічі.

При флотації природно гідрофобних мінералів аполярні реагенти використовуються також як добавки до гетерополярних збирачів для отримання більш крихкої піни, що забезпечує підвищення якості концентратів. Причиною підвищення ефективності дії гетерополярних збирачів при добавці вуглеводневих масел є не тільки багаторазове зміцнення контакту частинки й бульбашки, але й деяка додаткова гідрофобізація мінеральної поверхні в результаті часткового розтікання закріплених крапель масла по вуглеводневим кінцям гетерополярного збирача. Аналогічний ефект досягається при використанні вуглеводнів, зокрема гасу, для розчинення високомолекулярних карбонових кислот (наприклад, олеїнової). При цьому в декілька разів збільшується імовірність взаємодії важкорозчинного гетерополярного збирача з мінеральною поверхнею. Молекули збирача розташовуються на поверхні крапель масла таким чином, що їхні полярні групи спрямовані в бік водної фази. Таке розташування молекул гетерополярного збирача сприяє інтенсивному емульгуванню й утворенню великої кількості крапель масла в пульпі. При їхньому зіткненні з мінеральними частинками відбувається взаємодія полярних груп з поверхнями, а масло розтікається по вуглеводневих ланцюгах закріпленого гетерополярного збирача і підвищує спільну гідрофобність поверхні.

Як аполярні збирачі застосовують реагенти АФ-2, ААР-1, ААР-2, гас, різні мастила та інші вуглеводневі продукти перегонки нафти (веретінне, трансформаторне, солярове масла, мазут, природна нафта).

Активований флотореагент АФ-2 являє собою продукт переробки сирого конденсату Шебелинського газового родовища (фракція 150 – 300°С). АФ-2 не містить водорозчинних кислот, лугів, води і механічних домішок. Реагент АФ-2 головним чином складається з аполярних вуглеводнів: парафінових (60 %), нафтенових (20 %) і ароматичних (20 %). АФ-2 малотоксичний, немає неприємного запаху, застосовується одночасно з поверхнево-активними реагентами.

Аполярні ароматизовані реагенти ААР-1 та ААР-2 є продуктами ректифікації коксового дистиляту (фракція 190 – 270°С). Реагенти ААР-1 і ААР-2 порівняно з реагентом АФ-2 мають підвищений вміст ароматичних сполук, що забезпечує їхню більш високу флотаційну активність. Реагенти нетоксичні, практично нерозчинні у воді й зберігають високу текучість навіть при низьких температурах (–20°С).

Гас є продуктом дистиляції сирої нафти (фракція 150 – 300°С). Гас володіє високою флотаційною активністю і належить до найбільш селективно діючих реагентів. Гас складається з ароматичних (10 –

30 %), нафтенових (25 – 75 %) і метанових (10 – 60 %) вуглеводнів. У комплексі з поверхнево-активними реагентами забезпечує високі показники процесу флотації.

Освітлювальний гас не містить ненасичених вуглеводнів, вміст сірки в ньому не перевищує 0,1 %. Освітлювальний гас володіє збірними й піноутворювальними властивостями.

Відсульфований гас отримують обробкою звичайного гасу сірчаною кислотою при температурі 70 – 80°С. Після сульфування і промивки гасу водою в ньому залишається деяка кількість сульфокислот (R – SO_2 – OH), завдяки чому відсульфований гас володіє доброю флотаційною активністю як збирач, але одночасно є слабим спінювачем.

Тракторний гас має меншу флотаційну активність, ніж відсульфований гас, тому його витрати при флотації на 20 % вищі.

Витрата аполярних реагентів при флотації велика і залежно від сортності реагенту, вмісту флотованого мінералу в корисній копалині й ступеня її подрібнення, густини пульпи та інших параметрів складає від 0,3 до 2 кг/т. Підвищена витрата вуглеводневих масел порівняно з гетерополярними розчинними збирачами пояснюється створенням на поверхні бульбашок відносно товстих плівок масла, а на поверхні мінералів – крапель. Крім того, вуглеводневі масла знаходяться в пульпі у вигляді емульсій, а не розчинів, тому для підвищення імовірності зустрічі збирача з мінеральними частинками необхідна більша витрата збирача. Зниження витрати збирача можливе за рахунок інтенсивного його емульгування.

3.5. Реагенти-спінювачі

Спінювачі – поверхнево-активні речовини, що мають здатність до сорбції на межі розділу фаз «газ (повітря) – рідина (вода)», у результаті чого зменшується поверхневий натяг, що сприяє збереженню повітряних бульбашок у дисперсному стані й запобігає їх коалесценції. Спінювачі збільшують стійкість флотаційної піни за рахунок підвищення стійкості мінералізованої бульбашки, яка спливає на поверхню.

3.5.1. Будова та властивості спінювачів

Як спінювачі найбільш широко застосовуються гетерополярні поверхнево-активні речовини, які містять полярну (водоактивну) і неполярну (повітряноактивну) частини [3, 10, 26]. Речовини такого типу при адсорбції на межі розділу «повітря – вода» орієнтуються поляр-

ною групою до води, а неполярною – до повітряної фази. У хімічному відношенні спінювачі є похідними органічних вуглеводних сполук і можуть бути йоногенними (аніонними або катіонними) та нейоногенними. Полярні групи спінювачів можуть бути представлені гідроксилом (*OH*), карбоксилом (*COOH*), карбонілом (*CO*), аміногрупою (NH_2), сульфогрупою (OSO_2OH або SO_2OH). Аполярну частину молекули можна представити алкільним або арильним радикалом. Молекули спінювачів містять один вуглеводневий радикал й одну або декілька полярних груп.

Адсорбція спінювача супроводжується зміною поверхневої енергії на межі розділу «повітря – вода». Поверхнева активність спінювачів характеризується співвідношенням між зміною вільної поверхневої енергії на межі розділу «повітря – вода» і зміною рівноважної концентрації речовини в об'ємі розчину:

$$a = \partial\sigma / \partial c, \qquad (3.27)$$

де σ – питома поверхнева енергія; c – рівноважна концентрація поверхнево-активної речовини в об'ємі розчину.

Поверхнева активність (рис. 3.8) дорівнює тангенсу кута нахилу кривої $\sigma = f(c)$ і зменшується при збільшенні концентрації. Однак, в області низьких концентрацій крива має майже прямолінійний відрізок, на якому кут нахилу змінюється несуттєво, тобто поверхнева активність залишається майже постійною.

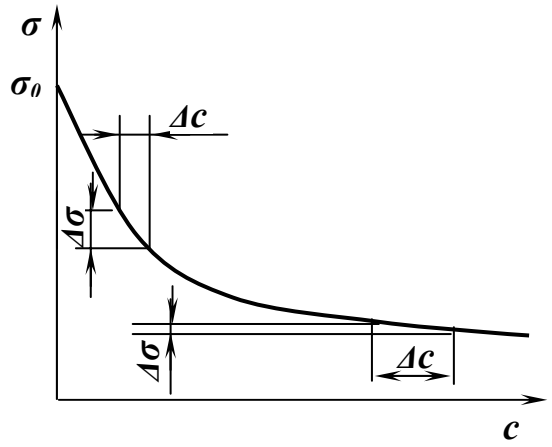


Рис. 3.8. Залежність між вільною поверхневою енергією σ на межі розділу «повітря – вода» і рівноважною концентрацією c речовини в об'ємі розчину (σ_0 – вільна поверхнева енергія чистої води).

Поверхнева активність залежить від роду полярної групи, кількості, довжини і будови вуглеводних ланцюгів у молекулі. При однаковій кількості атомів у вуглеводневому радикалі карбонові кислоти мають більшу активність, ніж спирти. Однак для практичних потреб краще використовувати спирти з полярними групами – *OH*, що не йонізуються, ніж карбонові кислоти, полярна група яких – *COOH* може йонізуватися при зміні *pH* (при цьому різко змінюється їхня піноутворювальна здатність, а також флотованість мінералів при взаємодії з

мінеральною поверхнею). Такі недоліки карбонових кислот існують і для інших спінювачів з аніонними й катіонними полярними групами, що йонізуються. При збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга на одну групу $=CH_2$ поверхнева активність спінювачів збільшується втричі, при цьому кращими піноутворювальними властивостями володіють сполуки з нерозгалуженим вуглеводневим ланцюгом. На практиці звичайно використовують спінювачі, які містять у ланцюзі від 5 до 12 атомів вуглецю. Розчинність цих спінювачів складає 0,2 – 5 г/л. Спінювачі з більшою довжиною вуглеводневого ланцюга, хоча й володіють високою поверхневою активністю, але є малорозчинними у воді, тому їхня концентрація недостатня для нормального піноутворення. Спінювачі з малою кількістю атомів вуглецю у ланцюзі також не застосовуються, оскільки мають малу поверхневу активність і слабкі піноутворювальні властивості.

3.5.2. Механізм дії спінювачів

Дія реагентів-спінювачів при флотації обумовлена головним чином їхньою адсорбцією на поверхні розділу «газ – рідина» і меншою мірою на межі розділу «рідина – тверде». Адсорбція спінювачів на межі розділу «газ – рідина» дозволяє змінювати коалесцентну здатність повітряних бульбашок і ступінь їхньої дисперсності в пульпі, швидкість підйому бульбашок, структурно-механічні властивості оболонок повітряних бульбашок і міцність піни [10]. Адсорбція на межі розділу «рідина – тверде» сприяє інколи небажаному впливу на міцність закріплення частинок на бульбашках, а також на властивості та характер трифазних флотаційних пін.

Зменшення коалесцентної здатності й середньої крупності бульбашок.

Інтенсивність процесу флотації визначається площею поверхні розділу «газ – рідина», яка при однаковій кількості повітря зростає зі збільшенням дисперсності повітряних бульбашок. Цей процес супроводжується різким збільшенням вільної поверхневої енергії, тому аерована пульпа є нестійкою у термодинамічному відношенні. При зіткненні бульбашок відбувається їхня коалесценція, тобто бульбашки зливаються у більш крупні, внаслідок чого їхня спільна площа поверхні й вільна енергія системи зменшуються. Це є причиною того, що чисті рідини не можуть утворювати стійку піну. У присутності спінювача процес коалесценції різко сповільнюється, тому що при адсорбції на поверхні розділу «газ – рідина» спінювач утворює орієнтований шар молекул, полярні кінці яких гідратовані диполями води (див. рис. 1.2). Цей гідратований шар обумовлює підвищення механічної

стійкості оболонок бульбашок і перешкоджає їхньому злиттю при зіткненні, що дозволяє зберегти в пульпі більш дрібні бульбашки.

Оптимальна крупність повітряних бульбашок у флотомашині дорівнює приблизно від 0,6 до 1,2 мм.

Зменшення швидкості підйому бульбашок.

При відсутності спінювача в пульпі бульбашки не мають на поверхні структурно стійкої гідратної оболонки (див. рис. 1.1 ***а***), тому при спливанні в пульпі легко деформуються і приймають форму вигідну в гідродинамічному відношенні, у результаті чого швидкість підйому бульбашок зростає. Інакше поводять себе бульбашки, які знаходяться в «жорсткій» гідратній оболонці та мають форму близьку сферичній. При підйомі такі бульбашки менше деформуються і в них менше можливостей прийняти вигідну в гідродинамічному відношенні форму, тому швидкість їхнього підйому набагато менша швидкості підйому бульбашок того ж розміру в чистій воді. Швидкість підйому бульбашок у присутності спінювача близька до теоретичної швидкості підйому сферичної бульбашки.

Оптимальна швидкість підйому бульбашок у флотомашині дорівнює від 0,05 до 0,15 м/с.

Зниження швидкості підйому бульбашок під дією спінювачів приводить до збільшення вмісту повітря в пульпі та імовірності їхнього зіткнення з мінеральними частинками.

Підвищення міцності піни.

Піною називається концентрована емульсія газу в рідині. Якщо піна не містить твердих частинок, її називають двофазною, якщо містить – трифазною. В обох випадках спінювач збільшує міцність піни, коли:

– досить міцна асоціація молекул води поблизу полярних груп спінювача перешкоджає стіканню води із прошарку *h* (рис. 3.9) при виході бульбашок у пінний шар. Чим більші гідратовані полярні групи спінювача, тим повільніше стікає вода з поверхні бульбашки між адсорбційними шарами спінювача і тим міцнішою і стійкішою є піна;

– асоціація молекул води полярними групами спінювача утруднює випаровування рідини з тонкого прошарку між бульбашкою й атмосферою; це спричиняє подальше потоншення прошарку та руйнування бульбашки;

– адсорбційний шар спінювача збільшує еластичність бульбашки та її опірність руйнуванню при випадкових механічних впливах. При раптовому розтягненні бульбашки (рис. 3.9) концентрація молекул спінювача в зоні розтягнення зменшується, що приводить до збільшення поверхневого натягу і появи сил, які перешкоджають пода-

льшому розтягненню поверхні у даному місці. «Міцність» бульбашки зростає безпосередньо там, де виникає небезпека розриву плівки і руйнування бульбашки. Ступінь еластичності бульбашки залежить від характеру й концентрації спінювача в пульпі.

Для спінювачів, які мають одну й ту ж полярну групу, радикал є визначальним у формуванні бульбашок максимальної стійкості. Так, у реагентів з полярною групою – *OH*, у яких вуглеводневий радикал складається з аліфатичного ланцюга нормальної будови, оптимальним є ланцюг з восьми атомів вуглецю, для реагентів типу фенолу – циклічний радикал з однією групою CH_3 і для циклогексанолів – радикал з аліфатичним ланцюгом, що містить більше трьох атомів вуглецю.

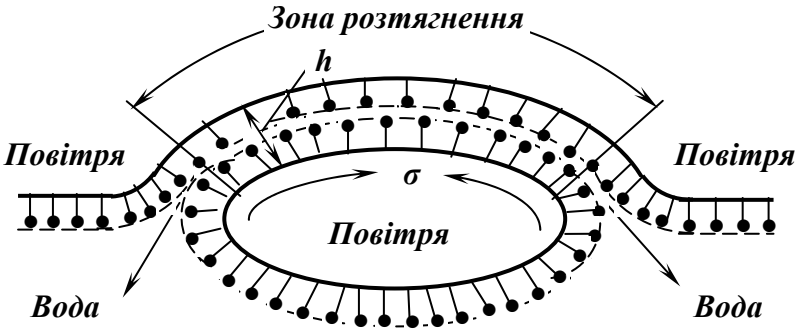


Рис. 3.9. Стабілізація бульбашки молекулами спінювача.

Збільшення або зменшення радикалу приводить до зменшення ефективності піноутворення і збільшення значення мінімальної концентрації, при якій запобігається руйнування (коалесценція) бульбашок. При зменшенні радикалу це обумовлено швидким вирівнюванням щільності адсорбційного шару на поверхні бульбашок внаслідок збільшення рухомості молекул спінювачів, а також їхньою нездатністю змінювати поверхневий натяг при адсорбції і десорбції у зв'язку зі зменшенням поверхневої активності спінювачів з меншим розміром радикалу. Зменшення стабілізуючої дії на піну спінювачів з радикалом, довшим оптимального, обумовлено зменшенням їхньої розчинності, зниженням концентрації і рухомості спінювача в пульпі.

Для кожного спінювача існує власна оптимальна концентрація, при якій забезпечується найефективніша стабілізація піни. Її значення відповідає оптимальній швидкості вирівнювання щільності адсорбційного шару в зоні розтягнення після деформації бульбашки. При високих концентраціях спінювача швидкість вирівнювання щільності буде високою, а «еластичність» бульбашки – низькою, тому насичені розчини взагалі не піняться. При низьких концентраціях спінювача недостатні «еластичність» бульбашок і міцність піни обумовлені тим, що поверхневий натяг розчину мало відрізняється від поверхневого натягу чистої води і зміна його при розтягненні бульбашки не може

бульбашки не може бути значною. Крім того, при малій щільності адсорбційного шару полярні групи молекул спінювача утримують меншу кількість молекул води.

На ефективність дії спінювача за інших рівних умов впливає зміна температури і *pH* пульпи. Зміна температури приводить до зміни розчинності спінювача, концентрації і рухомості його молекул у пульпі, що спричиняє зміну швидкості вирівнювання щільності адсорбційного шару на бульбашках, зміну їхньої «еластичності» і міцності піни. Зміна *pH* впливає на ці ж процеси внаслідок зміни ступеня дисоціації або дисперсності спінювачів у пульпі. Найбільш ефективним шляхом стабілізації піноутворення в практичних умовах, які характеризуються широкою зміною ряду параметрів, є застосування суміші спінювачів.

Підвищення міцності закріплення бульбашки на частинці.

Спінювачі є поверхнево-активними речовинами, тому вони закріплюються не тільки на поверхні розділу «газ – рідина», але й на поверхні розділу «рідина – тверде», що впливає на гідрофобізацію поверхні й флотованість багатьох мінералів. Наприклад, основна маса сульфідних мінералів може бути флотована одним тільки спінювачем без добавки збирача. Причини зміни флотованості мінералів під дією спінювача такі:

– підвищення ступеня гідрофобності мінеральної поверхні за рахунок вуглеводневого радикалу адсорбованого спінювача, полярна група якого створює з катіонами або атомами поверхні хімічні, водневі зв’язки або утримується силами дипольної взаємодії;

– утворення зі збирачем, що закріпився на поверхні, комплексів, які сприяють розриву гідратного прошарку між бульбашкою і частинкою та закріпленню мінеральних частинок на повітряних бульбашках;

– підвищення стійкості закріплення бульбашок на частинках не тільки за рахунок зменшення поверхневого натягу на поверхні розділу «газ – рідина» і капілярного тиску в бульбашках, який відриває бульбашку від частинки, але й за рахунок багаторазового зміцнення контакту «бульбашка – частинка» у присутності молекул спінювача;

– підвищення ступеня дисперсності збирача в пульпі, що покращує його збірну дію.

Присутність спінювача у розчині практично завжди сприяє збільшенню сил прикріплення повітряної бульбашки до мінеральної поверхні, при цьому відносне збільшення цих сил залежить від класу застосованого спінювача, а їхнє абсолютне значення – від типу збирача.

Вторинна концентрація мінералів у піні.

Турбулентні потоки пульпи й бульбашки, що спливають, вино-

сять у нижні шари піни не тільки частинки флотованого мінералу, але й частинки пустої породи або депресованого мінералу. У результаті руйнування і коалесценції бульбашок спостерігається вторинна концентрація мінералів у піні. Збагачення верхніх і збіднення нижніх шарів піни відбувається внаслідок вимивання частинок пустої породи або депресованого мінералу стікаючою між бульбашками водою. Стікання води приводить до звуження каналів і товщини водних прошарків, внаслідок чого відбувається, особливо при наявності міцно закріплених на бульбашках зерен флотованого мінералу, гальмування частинок породи і створення з них пробок. У таких випадках для очищення піни від частинок породи застосовують зрошення водою. Це дозволяє збільшити товщину прошарків між бульбашками в піні й унаслідок зменшення несучої здатності піни на всіх її рівнях полегшити вимивання особливо крупних частинок пустої породи або депресованого мінералу назад у пульпу. У ряді випадків застосування зрошення дозволяє значно підвищити якість концентрату або замінити одну (іноді дві) перечисну операцію флотації.

Стабілізація і гасіння піни.

Шар піни руйнується внаслідок двох причин: коалесценції бульбашок у пінному шарі та руйнування їх на поверхні. Залежно від ступеня гідрофобності флотовані частинки можуть як прискорювати, так і утруднювати ці процеси.

Якщо крайовий кут змочування Θ на поверхні частинки, що флотується, менше 90°, то має місто «мокра» флотація (рис. 3.10 ***а***), при якій флотаційні сили виштовхують частинку з газоподібної фази у рідку. Стрілками показана дія сил на частинку, грані якої частково ввійшли всередину двох суміжних бульбашок.

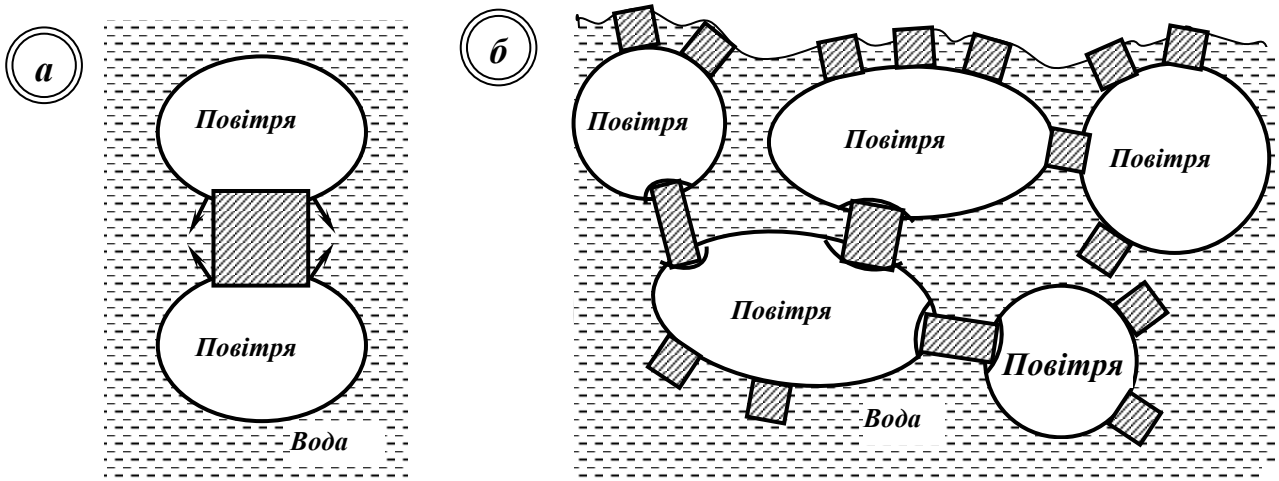


Рис. 3.10. Стабілізуюча дія частинок на піну.

При $\Theta < 90^o$ флотаційні сили виштовхують частинку з обох бульбашок, у результаті чого частинка утруднюватиме їхнє зближення, тобто коалесценцію.

Флотовані частинки з крайовим кутом $\Theta > 90^o$ утруднюють не тільки коалесценцію у шарі піни, але й руйнування бульбашок на поверхні піни. Для руйнування бульбашок необхідно, щоб шар води на їхній поверхні став достатньо тонким.

Якщо $\Theta > 90^o$, то відбувається «суха» флотація і в цьому випадку частинка «стягуватиме» бульбашки, тобто сприятиме їхній коалесценції.

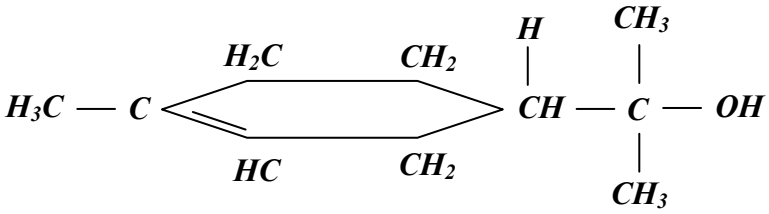
У практиці флотації зустрічаються мінерали, крайовий кут яких $\Theta < 90^o$, тому флотовані частинки перешкоджають злиттю бульбашок, тобто стабілізують піну. Особливо стабільні піни, що містять велику кількість порівняно гідрофільних тонких шламів, володіють певною здатністю до флотації. При $\Theta < 90^o$ між частинками (рис. 3.10 ***б***) меніски води увігнуті. Вода під дією сил поверхневого натягу піднімається біля граней частинок, тобто всмоктується у проміжки між частинками. Таким чином, частинки будуть утримувати воду і утруднювати руйнування піни. Крім усмоктування води у проміжки, флотовані частинки також механічно утруднюють стікання води вниз і сприяють стабілізації піни («механічний» ефект діє при всіх значеннях Θ). При крайових кутах $\Theta > 90^o$ меніски води між частинками будуть опуклими. У цьому випадку частинки сприяють потоншенню шару води на поверхні бульбашок і полегшують їхнє руйнування.

Аналогічно діють на піну і краплі вуглеводневих масел. Властивість вуглеводнів заглушати піноутворення має подвійний характер. З одного боку, вуглеводні можна використовувати у боротьбі із сильним піноутворенням і для руйнування в'язких пін, з іншого боку, властивість вуглеводневих масел заглушати піну суттєво утруднює процес флотації з використанням їх як збирачів, оскільки заглушення піни різко знижує вилучення флотованого мінералу в пінний продукт. Внаслідок цього при застосуванні аполярних збирачів необхідно підбирати спеціальні реагенти-спінювачі, стійкі до дії збирачів що гасять піну. Дія вуглеводнів щодо гасіння піни є наслідком не тільки руйнування повітряних бульбашок за описаним вище механізмом, але й наслідком адсорбції значної кількості спінювачів на межі «масло – вода» і, отже, зниженням ефективної концентрації цих реагентів у пульпі.

3.5.3. Основні використовувані спінювачі

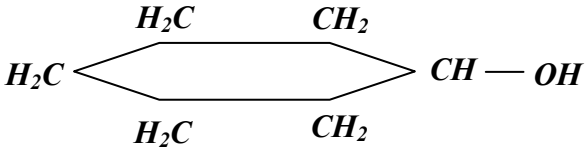
З великої кількості сполук, запропонованих як спінювачі, найбільше поширення отримали гетерополярні сполуки: соснове масло, синтетичні реагенти, ОПСБ, Т-66, МІБК, циклогексанол, Е-1, ТЕБ, Д-3 та ін. [3, 26, 31].

Соснове масло – суміш ароматичних спиртів терпенового ряду з ароматичними вуглеводнями, що виділяється при перегонці скипидару-сирцю. Основним діючим компонентом є ароматичний спирт – терпінеол:



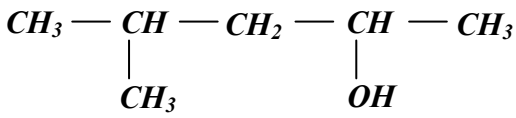
Залежно від сорту А, Б або В вміст терпінеолу в сосновому маслі складає 60, 50 або 40 %. Соснове масло володіє слабкими збірними властивостями. Застосовується безпосередньо або у вигляді емульсій. Витрати соснового масла складають 10 – 100 г/т. Соснове масло раніше застосовувалося при флотації майже всіх типів мінеральної сировини. Сьогодні галузь його застосування значно звузилася у зв'язку з упровадженням синтетичних реагентів.

Циклогексанол – синтетичний реагент, який являє собою циклічний спирт такої будови:



Циклогексанол практично не володіє збірними властивостями, дає крихку піну. Циклогексанол використовується при селективній флотації поліметалічних руд. Застосовується у вигляді водних розчинів або емульсій. Витрати циклогексанолу складають 50 – 150 г/т.

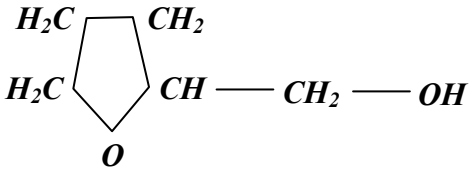
Метилізобутилкарбінол (МІБК) є вторинним гексиловим спиртом зі структурною формулою:



Метилізобутилкарбінол використовується на багатьох хімічних виробництвах. Володіє високою селективністю і технологічною ефективністю при флотації руд і вугілля. Застосовується безпосередньо

або у вигляді 5 – 10 % водних емульсій. Витрати МІБК складають 10 – 50 г/т.

Реагент ВВ-2 складається з аліфатичних дво- і триатомних спиртів, основним його діючим компонентом є тетрагідрофурфуриловий спирт:



Реагент ВВ-2 добре розчиняється у воді, застосовується при флотації руд кольорових металів замість токсичного крезолу й дефіцитного циклогексанолу. Застосовується безпосередньо або у вигдяді водних розчинів. Витрати реагенту ВВ-2 складають 50 – 200 г/т.

Реагент Е-1 являє собою суміш монобутилових ефірів поліетиленгліколів зі спільною структурною формулою:

$$C_4H_9 — [— O — CH_2 — CH_2 —]_n — OH,$$ де $n = 2 – 4$.

За здатністю до піноутворення реагент Е-1 подібний спиртовим спінювачам. Застосовується у вигляді 3 –5 % водних розчинів. Витрати реагенту Е-1 складають 10 – 50 г/т.

Спінювач ОПСМ являє собою суміш монометилових ефірів поліетиленгліколів зі спільною структурною формулою:

$$CH_3 — [— O — CH_2 — \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} —]_n — OH,$$ де $n = 1 – 4$.

ОПСМ за піноутворювальною здатністю є аналогом реагенту Е-1 і американського Даурофосу-250. ОПСМ використовується при селективній флотації поліметалічних руд. ОПСМ малотоксичний, добре розчиняється у воді та застосовується у вигляді розчинів. Витрати ОПСМ складають 20 – 80 г/т.

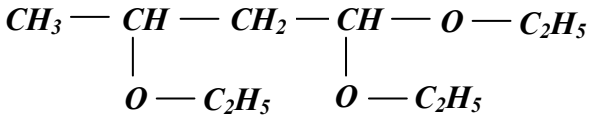
Спінювач ОПСБ – суміш монометилових ефірів поліетиленгліколів зі спільною структурною формулою:

$$C_4H_9 — [— O — CH_2 — \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} —]_n — OH,$$ де $n = 1 – 4$.

ОПСБ є більш сильним спінювачем ніж Е-1 та ОПСМ. На відміну від інших спінювачів ОПСБ може забезпечувати при відносно ма-

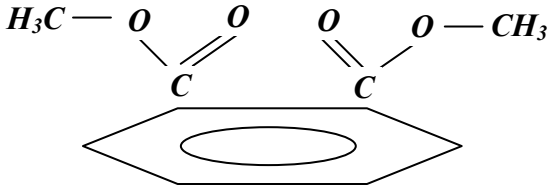
лій витраті добре піноутворення у присутності вуглеводних масел. У зв'язку із цим має перевагу над іншими спінювачами при флотації молібденових, мідно-молібденових, мідних та інших руд, які флотують з добавками вуглеводневих масел. ОПСБ добре розчиняється у воді, малотоксичний. Застосовується у вигляді водних розчинів або емульсій. Витрати ОПСБ у 2 – 3 рази менші, ніж соснового масла.

Триетоксибутан (ТЕБ) належить до сильних спінювачів. Структурна формула ТЕБ:



Перевага ТЕБ полягає у його властивості протягом декількох днів розкладатися у водних розчинах на нешкідливі продукти, внаслідок чого хвостові води, які містять ТЕБ, не потребують спеціального очищення. Витрати ТЕБ у 2 – 3 рази менші, ніж соснового масла.

Реагент Д-3 являє собою диметиловий ефір фталевої кислоти зі структурною формулою:

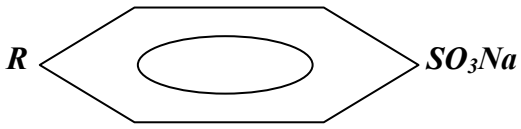


Д-3 за піноутворювальною здатністю поступається реагентам ТЕБ та ОПСМ і не перевершує їх за селективністю. Д-3 нетоксичний і може застосовуватися при флотації поліметалічних руд. Витрати Д-3 складають 25 – 75 г/т.

Спінювач Т-80 – суміш гетероциклічних спиртів (одно- і двоатомних спиртів піранового і діоксанового ряду). Завдяки постійному складу, малій токсичності, технологічній ефективності Т-80 є одним із основних спінювачів при флотації різних типів руд і вугілля. Витрати Д-3 складають 20 – 100 г/т.

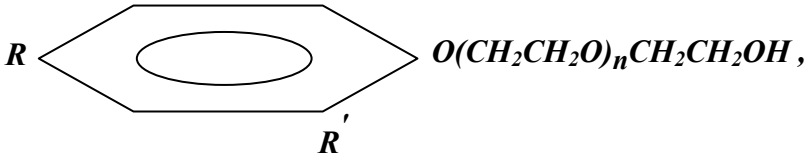
Масло Х є сумішшю циклічних спиртів (циклогексанолу і дициклогексанолу), ефірів карбонових і дикарбонових кислот, вуглеводів. Масло Х використовується при флотації вугілля, його перевагою є стійкість до гасіння піни аполярними збирачами. Масло Х нерозчинне у воді. Витрати масла Х складають 100 – 200 г/т.

Реагент ДС-РАС являє собою суміш алкіларилсульфонатів з 5 – 11 атомами вуглецю у радикалі, тобто є аніоноактивним спінювачем зі структурною формулою:



ДС-РАС добре розчиняється у воді, володіє сильними піноутворювальними і збірними властивостями. У зв'язку із цим він застосовується при флотації баритових і свинцевовмісних руд, а також при жирнокислотній флотації доломіту з фосфатних руд у кислому середовищі.

Реагенти ОП-4, ОП-7, ОП-10 є оксиетилованими алкілфенолами зі структурною формулою:



де *n* у реагентах ОП-4, ОП-7 і ОП-10 дорівнює відповідно 4, 7 і 10; *R* – алкільний радикал, який містить 8 – 10 атомів вуглецю; $R' = R$ або *H*.

За своїм призначенням реагенти ОП є емульгаторами спінювачів і збирачів. Добавка реагентів ОП зменшує витрату збирача, знижує стійкість піни до необхідної межі, покращує диспергування шламових флокул, що підвищує якість концентрату і продуктивність фільтрів.

Правильний вибір спінювача дозволяє суттєво підвищити результати флотації. Це обумовлено тим, що швидкість флотації, перечищення у шарі піни і циркуляція твердої фази значною мірою визначаються властивостями піни. При цьому ефективне одночасне застосування двох спінювачів: одного – активного стабілізатора піни і диспергатора повітря, другого – активного диспергатора, але слабкого стабілізатора піни.

3.6. Реагенти-модифікатори

Селективна флотація не здійснюється із застосуванням тільки збирача і спінювача, вона забезпечується застосуванням реагентів-модифікаторів. Модифікатори – реагенти, що вибірково змінюють гідратованість поверхні частинок шляхом впливу на її взаємодію зі збирачем або утворенням на цій поверхні гідрофільних чи гідрофобних покрить.

Модифікатори можна поділити на окремі групи за їх остаточним впливом на флотацію. За цією ознакою модифікатори поділяють на активатори, депресори, регулятори *pH* середовища і пептизатори. Од-

нак ця класифікація умовна, оскільки один і той же реагент у різних випадках може виконувати різні ролі.

3.6.1. Реагенти-активатори

Механізм дії реагентів-активаторів

Основним призначенням реагентів-активаторів є забезпечення закріплення збирача на мінеральній поверхні та її гідрофобізація з метою ефективної флотації мінералу [3, 10]. Взаємодія реагентів-активаторів з мінеральною поверхнею відбувається за такими механізмами:

– хімічне очищення мінеральної поверхні від плівок депресора й оголення елементів кристалічної гратки, які здатні до взаємодії зі збирачем і створення сорбційного шару необхідного складу (*механізм I*);

– хемосорбція на мінеральній поверхні йонів, які стають центрами закріплення збирача (*механізм II*);

– гетерогенна хімічна реакція, яка приводить до утворення об'ємних плівок, поверхня яких є сприятливою для утворення необхідного сорбційного покриття збирача (*механізм III*).

За *механізмом I* здійснюється активуюча дія кислот (рис. 3.11), наприклад, сірчана кислота видаляє з поверхні піриту плівку гідроксидів заліза та оголює сульфідну поверхню, що забезпечує ефективне закріплення ксантогенату.

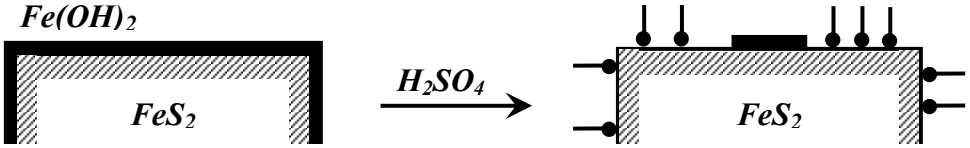


Рис. 3.11. Схема дії реагенту-активатора хімічним очищенням мінеральної поверхні . ●— молекули і йони збирача.

Розчинення поверхневих плівок кислотами підвищує флотованість нікелистого піротину, каситериту, вольфраміту, ільменіту, флюориту та інших мінералів оксигідрильними збирачами.

Активуючою дією за таким механізмом при флотації оксигідрильними збирачами можуть володіти також луги і комплексоутворюючі сполуки (ціаніди, фосфати, флуориди й ін.). Наприклад, підвищена концентрація їдкого натру спричиняє часткове розчинення силікатів при вибірковій активації сподумену. Окиснені сполуки міді легко розчиняються ціанідами, що спричиняє активацію їхньої флотації, але

надлишок ціаніду депресує сульфіди міді при флотації їх сульфгідрильними збирачами.

За *механізмом II* здійснюється активуюча дія солей лужноземельних і важких металів на флотацію силікатних мінералів оксигідрильними збирачами (рис. 3.12). Мінерали, які не мають на своїй поверхні катіонів, здатних утворювати важкорозчинні мила (напр., кварц), не можуть флотуватися оксигідрильними збирачами. На чистому кварці з розчинів олеату адсорбуються тільки молекули олеїнової кислоти, тобто ця адсорбція не містить хімічно закріпленого збирача і не приводить до флотації. Однак кварц легко активується катіонами двовалентних і важких металів, після чого він починає флотуватися олеатом або іншим оксигідрильним збирачем.

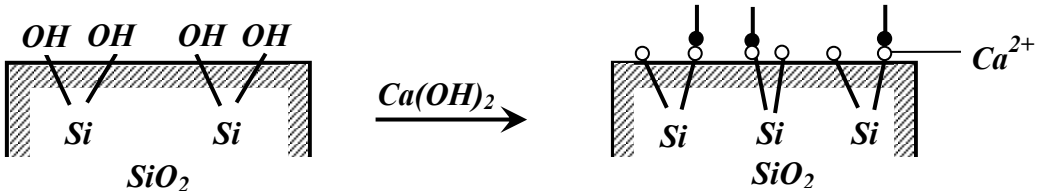


Рис. 3.12. Схема дії реагенту-активатора хемосорбцією йонів лужноземельних металів на мінеральній поверхні.

Механізм активації кварцу йонами металів і подальшої його гідрофобізації збирачем полягає в тому, що поверхня кварцу $[SiO_2]_m$ у воді вкрита силанольними групами $\equiv Si - OH$, які можна зобразити як $[SiO_2]_m \equiv Si - OH$. У присутності катіонів металів у пульпі водень силанольної групи заміщується продуктом часткового гідролізу металу $MeOH^+$ за реакцією:

$$[SiO_2]_m \equiv Si - O - H + MeOH^+ \rightarrow [SiO_2]_m \equiv SiO - Me - OH + H^+.$$

Хемосорбований на кварці катіон утримується одним валентним зв'язком з поверхнею, інший валентний зв'язок утримує гідроксильний йон OH^-, який легко заміщується на аніон An^- збирача:

$$[SiO_2]_m \equiv SiO - Me - OH + An^- \rightarrow SiO - Me - An + OH^-.$$

У результаті такого заміщення поверхня кварцу покривається хемосорбованим збирачем, а над ним можуть закріплюватися фізичною адсорбцією молекули збирача. Утворення такого сорбційного шару збирача забезпечує ефективну флотацію.

За *механізмом II* також здійснюється активуюча дія солей важких металів на флотацію сульфідних мінералів сульфгідрильними збирачами (рис. 3.13). На збагачувальних фабриках, які переробляють поліметалічні руди, для активації сульфідів цинку застосовується мідний купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Погана флотованість неактивованого

сфалериту, незважаючи на наявність хемосорбованого збирача, пояснюється неможливістю окиснення ксантогенатних йонів до диксантогеніду внаслідок високого негативного заряду мінеральної поверхні.

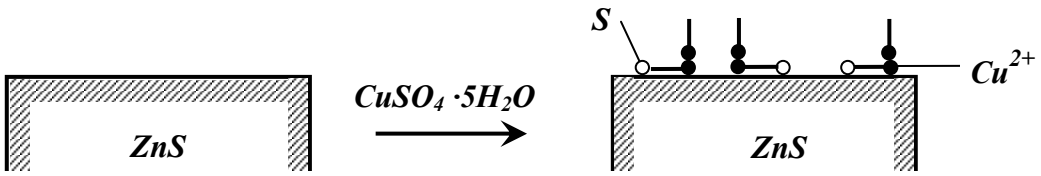


Рис. 3.13. Схема дії реагенту-активатора хемосорбцією йонів важких металів на мінеральній поверхні.

Створення активуючої сполуки на поверхні сфалериту в присутності мідного купоросу обумовлене заміщенням цинку на ізоморфний йон міді:

$$ZnS + Cu^{2+} \rightleftarrows CuS + Zn^{2+}.$$

Реакція приводить до активації сфалериту йонами міді та припиняється після утворення на поверхні сфалериту моношару *CuS*.

Витискування йонами міді йонів цинку пояснюється тим, що сульфід міді менш розчинний, ніж сульфід цинку. Встановлено, якщо сульфід металу володіє меншою розчинністю, то його ксантогенат теж володітиме меншою розчинністю. Тому для сульфідних мінералів будь-яка розчинна сіль металу, що дає при взаємодії з йонами сірки менш розчинний сульфід, є активатором. Так, наприклад, для сфалериту активаторами можуть бути не тільки йони міді, але й йони свинцю, срібла і ртуті, оскільки *PbS, AgS* і *HgS* менш розчинні, ніж *ZnS*. Закріплення ксантогенату на активованому сфалериті супроводжується одночасним утворенням диксантогеніду в сорбційному шарі збирача, що забезпечує ефективну флотацію мінералу.

Таким чином, якщо основною причиною активації силікатних мінералів є забезпечення можливості хемосорбції збирача, то при активації сфалериту забезпечується можливість утворення в сорбційному шарі збирача фізично адсорбованих молекул диксантогеніду.

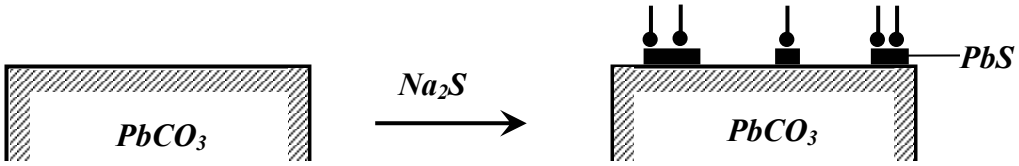


Рис. 3.14. Схема дії реагенту-активатора за гетерогенною хімічною реакцією.

За *механізмом III* активація полягає у створенні об'ємних сульфідних плівок на поверхні окиснених мінералів свинцю, цинку й міді під дією сульфідизаторів (рис. 3.14). Як сульфідизатори можуть застосовуватися будь-які розчинні сірчисті, гідросірчисті сполуки лужних, лужноземельних металів й амонію: Na_2S, $NaHS$, K_2S, KHS, $(NH_4)_2S$, NH_4HS, CaS, BaS. Але на збагачувальних фабриках застосовується в основному сірчистий натрій Na_2S як найбільш дешевий і доступний.

Без попередньої сульфідизації окиснені мінерали свинцю, цинку й міді сульфгідрильними збирачами практично не флотуються, незважаючи на значну щільність адсорбції хімічно закріпленого збирача на їхній поверхні. Зростання флотованості окиснених мінералів свинцю, цинку й міді після їхньої попередньої сульфідизації обумовлене, по-перше, підвищенням гідрофобності мінеральної поверхні до обробки її збирачем, по-друге, появою можливості створення покрить збирача, що складаються як з хімічно закріпленого ксантогенату, так і з фізично адсорбованих на ньому молекул диксантогеніду.

В усіх випадках максимальна швидкість флотації сульфідизованих мінералів відповідає оптимальній концентрації сульфідних йонів $[S^{2-}]$ у пульпі, значення якої залежить від *pH* пульпи і не залежить від ступеня окиснення руд.

Плівка сульфіду на окисненому мінералі неміцна у механічному й хімічному відношенні, легко відшаровується при перемішуванні пульпи та окиснюється розчиненим у воді киснем. Тому швидкість флотації з часом зменшується і для підвищення вилучення застосовується повторна сульфідизація.

Витрата сульфідизатора повинна бути оптимальною, тому що низька концентрація сульфідних йонів $[S^{2-}]$ у пульпі не забезпечує необхідної сульфідизації окисненої поверхні мінералів, тоді як надлишкова концентрація сульфідних йонів $[S^{2-}]$ у пульпі спричиняє заглушення флотації цих мінералів.

Основні застосовувані реагенти-активатори

Основними реагентами-активаторами, які використовуються на збагачувальних фабриках, є:

Сірчана кислота H_2SO_4. Застосовується як активатор при флотації сильно окиснених піритних руд. При збагаченні мідно-піритних руд мідна флотація здійснюється в сильно лужному середовищі, що сприяє депресії піриту. При сильному окисненні на поверхні піриту утворюється плівка, що містить сульфогідрат заліза, оксид і закис заліза, важкорозчинні солі основних сульфатів. При доданні сірчаної

кислоти плівки розчиняються, на поверхні утворюються сульфідосульфати, які взаємодіють з сульфгідрильними збирачами. Витрати H_2SO_4 складають 500 – 1000 г/т.

Мідний купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Активує флотацію ксантогенатом сфалериту і меншою мірою піриту й піротину. У цьому випадку на поверхні мінералу утворюються сполуки, які взаємодіють зі збирачем. При цьому швидкість взаємодії мідного купоросу залежить від *pH* середовища. У лужному середовищі утворюється малорозчинний гідроксид міді $Cu(OH)_2$ і активація флотації відбувається повільніше. У кислому середовищі концентрація йонів Cu^{2+} вище, тому активація відбувається швидше. Мідний купорос впливає на окисно-відновлювальні реакції, може сприяти також переводу ксантогенату в диксантогенід, який активно закріплюється на вказаних мінералах і гідрофобізує їхню поверхню (механізм II). Витрати $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ складають 200 – 400 г/т.

Сірчистий натрій Na_2S. Застосовується для активації окиснених мінералів кольорових металів: церуситу $PbCO_3$, англезиту $PbSO_4$, малахіту $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, азуриту $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. При взаємодії Na_2S з цими мінералами відбувається гетерогенна хімічна реакція сульфідизації з утворенням об'ємної плівки сульфіду кольорового металу на поверхні мінералу, що приводить до підвищення гідрофобності мінеральної поверхні й закріплення на ній ксантогенату. Витрати Na_2S складають 200 – 700 г/т.

Ціаніди NaCN, KCN. Можуть бути активаторами для сильно окиснених сульфідів міді, тому що окиснені сполуки міді легко розчиняються ціанідами. Однак, процес активації слід вести обережно і дозувати ціаніди тільки в кількості необхідній для розчинення оксиплівки, тому що залишок ціаніду депресує сульфіди міді. Крім того, присутність ціанідів приводить до зростання витрат мідного купоросу через зв'язування міді в комплексні йони $Cu(CN_2)^-$. Витрати ціанідів складають 3 – 5 кг/т.

Кисень. Активує флотацію багатьох мінералів. При флотації сульфідів ксантогенатами кисень необхідний для часткового окиснення сульфіду, оскільки йон сірки не можна виштовхнути ксантогенатними йонами. При тривалій взаємодії кисню або його надлишку відбувається сильне окиснення і вилучення знижується, оскільки продукти взаємодії ксантогенату з об'ємними плівками повністю окиснених сполук відшаровуються. Сильне окиснення спричиняє втрати збирача й утруднює флотацію. За звичайних умов вміст кисню в пульпі достатній для поверхневого окиснення сульфідів, але його кількість повинна контролюватися, тому що від неї залежить флотованість окремих мінералів.

3.6.2. Реагенти-депресори

Механізм дії реагентів-депресорів

Основним призначенням застосування реагентів-депресорів є підвищення селективності флотації при розділенні мінералів близьких за флотаційними властивостями [3, 10].

Депресуюча дія реагентів залежить від типу, концентрації і йонного складу пульпи. Реагент-депресор при аніонному збирачі в більшості випадків не спричиняє такої ж дії, як при катіонному. З підвищенням концентрації збирача депресуюча дія реагенту зменшується і, навпаки. Депресуюча дія реагентів залежить від водневих і гідроксильних йонів у пульпі. Це пояснюється тим, що багато депресорів є солями сильних основ і слабких кислот, тому вони піддаються гідролізу.

На деякі мінерали гідроксильні йони діють депресуюче, напр., на мінерали, що містять метали, гідрати оксидів яких є важкорозчинними сполуками. Гідроксильні йони в цьому випадку здатні витісняти аніонний збирач з поверхні мінералу. Найбільш сильно гідроксильні йони депресують залізовмісні мінерали внаслідок малої розчинності гідратів оксидів заліза. При заданій концентрації аніонного колектору для всіх сульфідних мінералів існують критичні значення *pH* пульпи, вище яких починається депресія при витисненні з поверхневого шару йонів збирача гідроксильними йонами. Ці критичні значення *pH* залежать від типу збирача, його концентрації і температури пульпи.

Активність таких депресорів як ціаніди, сірчистий натрій та інші, що є солями слабких кислот і сильних основ, також суттєво залежить від *pH* пульпи.

Основні механізми дії реагентів-депресорів на флотацію:

– розчинення поверхневих сполук збирача і створення умов, що перешкоджають закріпленню збирача на мінеральній поверхні (*механізм I*);

– витиснення йонів збирача йонами депресора, які створюють з йонами мінералу важкорозчинні гідрофільні сполуки (*механізм II*);

– реагент-депресор утворює гідрофільні сполуки на ділянках поверхні, не зайнятих збирачем без його витиснення (*механізм III*);

– закріплення на вільних від збирача ділянках мінеральної поверхні відносно крупних гідрофільних утворень – тонкодисперсних неорганічних або органічних частинок (*механізм IV*).

Крім розглянутих чотирьох основних механізмів дії реагентів-депресорів, існують й інші (*механізми V – VII*), але вони для практики флотації мають менше значення, ніж перші чотири:

– зміна властивостей реагентів-збирачів, які знаходяться в рідкій фазі пульпи, що спричиняє погіршення їхнього закріплення на міне-

ральній поверхні внаслідок зв'язування збирача в нерозчинні сполуки або зменшення ступеня дисоціації збирача зі зниженням концентрації флотаційно-активних аніонів збирача (*механізм V*);

– зв'язування активуючих йонів, які знаходяться у розчині, у нерозчинні сполуки, що призводить до зменшення на мінеральній поверхні активних центрів, де закріплюється збирач (*механізм VI*);

– покриття поверхні бульбашок плівкою колоїдних сполук – продуктів хімічних реакцій у водній фазі пульпи, що сповільнює (або заглушає) флотацію (*механізм VII*).

За *механізмом I* ціаніди [*NaCN, KCN, Ca(CN)*$_2$] досить легко депресують сульфіди заліза й активований йонами міді сфалерит, дещо важче – халькопірит і тільки при великих концентраціях – вторинні сульфіди міді – ковелін і халькозин.

Ціаніди розчиняють ксантогенатні сполуки на поверхні мінералу, що депресується, внаслідок створення міцних комплексних йонів з катіонами заліза $Fe[CN]_6^{4-}$ або міді $Cu[CN_2]^-$. Створення таких йонів спричиняє зниження концентрації вільних йонів заліза й міді в пульпі настільки, що добуток з їхніх концентрацій $[Me^{n+}]$ і йонів ксантогенату $[X^-]$, напр., для міді $[Cu^+][X^-]$, стає менше добутку розчинності «поверхневого» ксантогенату металу, який з цієї причини починає розчинятися. Оскільки при надлишку йонів CN^- катіони заліза й міді будуть зв'язуватись у комплексні йони, розчинення протікає до повного руйнування ксантогенатних сполук на поверхні сульфідів міді, заліза й активованого сфалериту.

В усіх цих випадках діє правило: **«Якщо ціанід з металом сульфіду спроможний дати міцний комплексний йон, то ксантогенати цих металів розчинятимуться в ціаніді, а сульфіди цих металів будуть ними депресуватися».**

За *механізмом II* луги легко депресують мінерали, які містять залізо – пірит, піротин, арсенопірит, пентландит, гематит, магнетит, лімоніт. Вони також депресують галеніт, а при великих концентраціях – усі сульфіди. Найбільш стійкими відносно лугів є вторинні сульфіди міді – ковелін, халькозин і активований йонами міді сфалерит.

Витиснення йонів ксантогенату з поверхневого шару сульфідного мінералу, напр., піриту, здійснюється за схемою:

– окиснення $\overline{FeS_2}\ FeS_2 + 7O + H_2O \rightarrow \overline{FeS_2}\ FeSO_4 + H_2SO_4$

– гідрофобізація $\overline{FeS_2}\ FeSO_4 + 2X^- \rightarrow \overline{FeS_2}\ FeX_2 + SO_4^{2-}$

– депресія $\overline{FeS_2}\ FeX_2 + 2OH^- \rightarrow \overline{FeS_2}\ Fe(OH)_2 + 2X^-$.

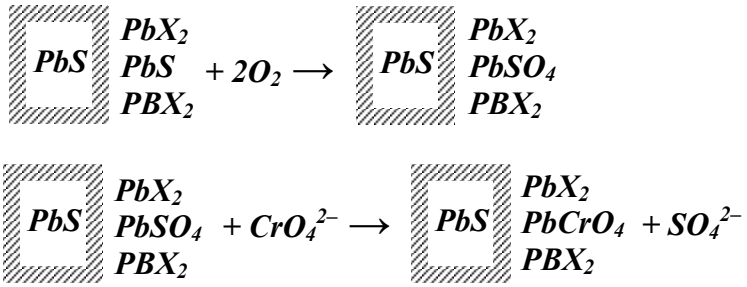
Зі збільшенням ступеня окиснення руди витрати вапна збільшуються, оскільки при окисненні сульфідів утворюються сполуки, що реагують з вапном. Наприклад, при окисненні піриту утворюються сірчана кислота й сірчанокисле залізо, які зв'язують вапно.

За *механізмом III* біхромати $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$ і хромати K_2CrO_4 депресують галеніт при флотації сульфгідрильними збирачами, барит і кальцит – при флотації оксигідрильними збирачами.

При введенні депресорів у рідкій фазі пульпи встановлюється рівновага між біхроматними $Cr_2O_7^{2-}$ і хроматними CrO_4^{2-} йонами:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+.$$

Оскільки $K_2Cr_2O_7$ є сильним окиснювачем, а хромати свинцю слабо розчиняються у воді, на поверхні галеніту утворюється сульфат свинцю, з якого йони SO_4^{2-} можуть витіснятися хроматними йонами:



За наведеною схемою менш гідрофільні ділянки галеніту, не зайняті збирачем, покриваються більш гідрофільними сульфідохроматами свинцю. Сумарна гідратованість поверхні зростає, а флотованість галеніту знижується. Гідратація виявляється настільки суттєвою, що матеріал перестає флотуватися, хоча ще близько 30 % його поверхні вкрито збирачем. При високій концентрації депресора в пульпі й тривалому впливі депресія може супроводжуватися витисненням збирача за механізмом II.

За *механізмом IV* відбувається депресія сфалериту сірчанокислим цинком у лужному середовищі, що утворюється содою. За цих умов утворюється осад основного карбонату цинку, який налипає на поверхню зерен сфалериту:

$$2Zn^{2+} + CO_3^{2-} + 2OH^- = ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2.$$

Депресуючою дією володіють переважно тонкодисперсні криптокристалічні (аморфні) осади (напр., осад основного карбонату цинку). При змішуванні сірчанокислого цинку з їдким натром утворюються більш крупнозернисті кристалічні осади, які депресуючою дією не володіють.

Основні застосовані реагенти-депресори

На збагачувальних фабриках використовуються такі основні реагенти-депресори:

Луги. На практиці звичайно застосовують вапно $Ca(OH)_2$ і кальциновану соду Na_2CO_3. Луги використовують при розділенні сульфідів міді від сульфідів заліза, активованого сфалериту від сульфідів заліза, сульфідів міді від піротину й пентландиту.

Депресуюча дія вапна обумовлена не тільки підвищенням *pH* пульпи, але й адсорбцією йонів кальцію на поверхні сульфідів заліза, що призводить до її цементації і запобігання адсорбції на ній збирача. Цементацію поверхні сульфідів заліза сполуками, що містять кальцій, можна розглядати як наслідок хімічної взаємодії продуктів окиснення сірки мінералу поверхні з йонами $Ca(OH)^+$ для точок, зайнятих сульфоксидними аніонами, за реакцією:

$$\overline{-Fe}\cdot(S_n O_m^-) + Ca(OH)^+ \rightleftharpoons \overline{-Fe}\cdot S_n O_m \cdot Ca(OH)$$

і для точок, зайнятих катіонами, за реакцією:

$$\overline{-Fe}^+ + S_n O_m + Ca(OH)^+ \rightleftharpoons \overline{-Fe}\cdot S_n O_m \cdot Ca(OH)$$

Можливість цементації сульфідної поверхні сполуками, що містять кальцій, у присутності йонів ксантогенату $[X^-]$ визначається співвідношенням концентрації йонів ксантогенату $[X^-]$, сульфоксидних і $Ca(OH)^+$.

Витрата вапна залежить від ступеня окиснення руди, активності реагенту і складає від 0,5 до 10 кг/т.

Сода Na_2CO_3 є сіллю сильної основи і слабкої кислоти, тому водні розчини соди дають лужну реакцію. Максимальне значення *pH*, що створюється содою, не перевищує 10,5, тому сода як самостійний депресор застосовується рідко.

Ціаніди [$NaCN$, KCN, $Ca(CN)_2$]. Депресують мінерали за механізмом I, тобто розчиняють шар ксантогенату на мінералах, що депресуються. Дія ціанідів як розчинників пояснюється здатністю створювати з деякими металами міцні комплексні йони.

Основні метали можуть бути розділені (залежно від розчинності їх ксантогенатів у водних розчинах ціанідів) на три групи:

– I група – свинець, бісмут, олово, стибій, арсен, рубідій. Ці метали не утворюють комплексних йонів з ціанідами, їхні ксантогенати не розчиняються у ціанідах і сульфіди цих металів не депресуються ціанідами;

– II група – ртуть, кадмій, мідь. Ці метали утворюють з ціанідами комплексні йони середньої міцності. Ксантогенати цих металів

мають середню розчинність, а їхні сульфіди депресуються ціанідами тільки при високих витратах;

– III група – цинк, паладій, нікель, золото, залізо. Ці метали утворюють з ціанідами міцні комплексні йони. Ксантогенати цих металів легко розчиняються, а їхні сульфіди легко депресуються ціанідами при малих витратах.

У середині кожної групи метали розташовані в порядку збільшення розчинності їхніх ксантогенатів у ціанідах. При цьому, чим далі відстоять метали один від одного в періодичній системі, тим легше розділяються сульфіди цих металів.

Недоліки ціанідів як реагентів обумовлюються наступним:

– їхньою відносно високою вартістю;

– вони частково розчиняють і депресують золото, що приводить до його втрат;

– вони є сильною отрутою і при їхньому використанні необхідно суворо дотримуватися правил техніки безпеки, а відходи, що видаляються з фабрики, і стічні води необхідно знешкоджувати;

– їх можна використовувати тільки у лужних пульпах, оскільки в кислому середовищі виділяється синильна кислота *HCN*, яка є найсильнішою отрутою.

Але ціаніди достатньо широко використовуються при селективній флотації поліметалічних руд і розділенні колективних концентратів. Ціаніди здатні заглушати флотацію мінералів цинку, міді, заліза, срібла, ртуті, кадмію і нікелю. Йони цих металів утворюють з ціанідом досить стійкі комплексні сполуки. Механізм депресуючої дії ціаніду пов'язаний з хімічними властивостями ціанистого йону і його здатністю до взаємодії та утворення комплексів з катіонами важких металів. Реакція ціаніду з катіонами металів протікає у дві стадії: спочатку утворюються осади важкорозчинних ціанистих солей, потім при дії на ці осади надлишку ціаніду вони розчиняються з утворенням комплексних ціанистих сполук. Наприклад, процес утворення комплексної ціанистої сполуки цинку відбувається таким чином:

$$Zn^{2+} + 2CN \rightleftharpoons Zn(CN)_2; \qquad Zn(CN)_2 + 2CN \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}.$$

Депресуюча дія ціаніду залежить від його концентрації, мінерального складу розділюваних мінералів, йонного складу пульпи і довжини вуглеводневого ланцюга ксантогенату. Для заглушення флотації ціанідом у присутності ксантогенату з довгим вуглеводневим ланцюгом необхідна більш висока концентрація ціаніду, тобто його підвищена витрата. Тому при селективній флотації з використанням ціанідів доцільно застосовувати ксантогенати з коротким вуглеводневим ланцюгом.

Цинковий купорос (сірчанокислий цинк) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ у лужному середовищі, що утворюється содою, формує аморфний осад основного карбонату цинку, який складається з тонких частинок. Цей осад при *pH* пульпи від 7 до 10,5 налипає на поверхню всіх сульфідних мінералів (галеніту, халькопіриту, піриту, сфалериту), але сильно депресуюче діє тільки на сфалерит. Осад закріплюється фізичною сорбцією, що обумовлена малою величиною його електрокінетичного потенціалу. Закріплення осаду на поверхні сульфідів не супроводжується десорбцією або зменшенням міцності закріплення збирача.

Ефективність депресуючої дії осаду на сфалерит зменшується при підвищенні температури пульпи, при підвищенні $pH > 10{,}5$, доданні в пульпу рідкого скла, введенні в пульпу йонів міді, збільшенні тривалості та інтенсивності перемішування, збільшенні дозування збирача. У кислому середовищі цинковий купорос не є депресором сфалериту, оскільки за цих умов осад не утворюється.

Суміш сірчанокислого цинку і соди застосовується головним чином для флотаційного відділення сульфідів міді й заліза від сульфідів цинку в процесі знеміднення й знезалізнення чорнових цинкових концентратів, які отримують при флотації поліметалічних руд. Однак ця суміш депресує сфалерит слабше, ніж ціаніди. Витрата цинкового купоросу складає 2 – 4 кг/т, витрата соди – 1 кг/т.

Суміш цинкового купоросу з їдким натром являє собою лужний розчин цинкатів ($pH \geq 11$). При змішуванні цинкового купоросу з їдким натром спочатку утворюється нерозчинний осад гідрату оксиду цинку, який потім розчиняється в надлишку їдкого натру з утворенням цинкату:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + Na_2SO_4; \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2Zn(OH)_4.$$

Розчинення відбувається тільки в сильнолужному середовищі $pH \geq 11$. Цинкати добре депресують сфалерит і при цьому не створюють депресуючої дії на галеніт, халькопірит, пірит. При розділенні сульфідів міді від сфалериту цинкати дають більш високі результати, ніж ціаніди, тому що на відміну від них не знижують флотованості сульфідів міді. Механізм депресуючої дії цинкатів аналогічний депресуючій дії на сфалерит ціанідів, що пояснюється різким зменшенням концентрації йонів цинку в пульпі, оскільки вони зв'язуються в комплексні цинкатні йони $[Zn(OH)_4]^{2-}$, аналогічні йонам $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Витрата цинкового купоросу складає до 2,5 кг/т, витрата їдкого натру – до 3 кг/т.

Суміш цинкового купоросу з ціанідами застосовується частіше, ніж кожний з цих реагентів окремо. При змішуванні цих реагентів

утворюється нерозчинний осад простого ціаніду цинку, який потім розчиняється в надлишку ціаніду з утворенням комплексної цинково-ціанідної солі:

$$ZnSO_4 + 2NaCN = Zn(CN)_2 + Na_2SO_4; \longrightarrow Zn(CN)_2 + 2NaCN = Na_2Zn(CN)_4.$$

Суміш цинкового купоросу з ціанідами застосовується в лужному середовищі при *pH* від 7,5 до 9, яке утворюється содою. Ця суміш сильно депресує сфалерит і сульфіди заліза, не депресує чистий галеніт, а халькопірит депресує тільки при великих витратах. Суміш цинкового купоросу з ціанідами використовують при селективній флотації для відділення галеніту від сфалериту й сульфідів заліза, халькопіриту від сфалериту й сульфідів заліза, галеніту від халькопіриту й сульфідів заліза.

Витрата ціаніду при флотації поліметалічних руд складає 25 – 150 г/т при співвідношенні між цинковим купоросом і ціанідами від 2 : 1 до 10 : 1.

Суміш цинкового купоросу з ціанідами й аміаком можна застосовувати як селективний депресор сфалериту й піриту при відділенні їх від сульфідів свинцю. Використання цієї суміші реагентів дозволяє при розділенні свинцево-цинкового концентрату отримати більш високі технологічні показники, ніж при використанні суміші цинкового купоросу з ціанідами. Механізм дії суміші цинкового купоросу з ціанідами й аміаком принципово не відрізняється від механізму дії суміші цинкового купоросу з ціанідами.

Сульфоксидні депресори – сульфіт Na_2SO_3, тіосульфат $Na_2S_2O_3$ і гідросульфіт натрію $Na_2S_2O_4$ у чистому вигляді є слабими депресорами. Найвищі технологічні показники селективної флотації досягаються при використанні як депресора суміші сульфоксидних сполук з солями важких металів.

Суміш сульфіту натрію і сульфіту заліза депресує сфалерит і пірит, але не депресує халькопірит і ковелін, тому вона не може бути використана для відділення сульфідів міді та заліза. У вузькому діапазоні *pH* = 5,5 – 6,2 ця суміш депресуюче діє на галеніт, і тому може бути застосована для розділення сульфідів міді від галеніту. Суміш сульфіту натрію і сульфіту заліза дещо активізує халькопірит, внаслідок чого результати розділення халькопіриту від сфалериту і піриту при її використанні більш високі, ніж при ціанідному розділенні. Більш стійка депресія галеніту при розділенні свинцево-мідних концентратів досягається заміною в суміші сульфіту тіосульфітом натрію. Механізм депресуючої дії суміші реагентів пов’язують або з налипанням на поверхню мінералів тонкодисперсних осадів, які складаються з гідратів закисного і окисного заліза, або з поглинанням

окисного заліза, або з поглинанням розчиненого кисню з пульпи внаслідок окиснення сульфоксидних йонів до сульфатних. Витрата реагентів складає від 1 до 3 кг/т.

Суміш сульфіту натрію з цинковим купоросом і ціанідами використовують для підсилення депресії сфалериту при флотації сульфідних руд. У зв'язку зі зменшенням питомої витрати ціанідів спостерігається, як правило, більш ефективна флотація халькопіриту.

Суміш сульфіту натрію з мідним купоросом депресує флотацію практично всіх сульфідів, які супутні молібдену, тому її можна використовувати для розділення мідно-молібденових концентратів.

Сірчистий натрій Na_2S є сильним депресором для всіх сульфідів кольорових, чорних і рідкісних металів, крім молібденіту MoS_2.

Депресія сульфідів протікає в основному за механізмом II: сульфідні йони витісняють ксантогенатні, тому що розчинність сульфідів важких металів менше розчинності їхніх ксантогенатів.

Сірчистий натрій є сіллю сильної основи і слабкої кислоти, тому при його гідролізі утворюється сірководнева кислота H_2S, яка дисоціює на йони у дві стадії:

$$H_2S \rightarrow HS^- + H^+;$$

$$2\,HS^- \rightarrow S^{2-} + 2H^+.$$

Йонний склад розчинів сірчистого натрію залежить від лужності пульпи: чим вище *pH* пульпи, тим більше в розчині йонів сірки і, навпаки, з пониженням *pH* зростає концентрація йонів HS^- і молекул H_2S. Йоном, що депресує, є гідросульфідний йон HS^-, при цьому для кожного сульфідного мінералу існує визначене критичне співвідношення між концентраціями сульфідних, водневих і ксантогенатних йонів для умов повної флотації сульфідів, повної депресії їхньої флотації, а також для умов повного запобігання сорбції збирача на поверхні сульфідних мінералів.

Сірчистий натрій широко використовується у практиці флотації поліметалічних руд для запобігання взаємної активації сульфідів при подрібненні, для десорбції збирача з поверхні сульфідних мінералів перед їхнім розділенням і в процесі самого розділення (напр., мідно-молібденових концентратів). Витрата сірчистого натрію при відділенні молібденіту від інших сульфідів складає від 5 до 15 кг/т, при десорбції збирача з поверхні зерен колективного поліметалічного концентрату – 4 – 10 кг/т.

Солі хрому – біхромати $K_2Cr_2O_7$ і $Na_2Cr_2O_7$ і хромати K_2CrO_4 – є депресорами галеніту при флотації сульфгідрильними збирачами, бариту і кальциту – при флотації оксигідрильними збирачами. Солі хрому депресують відповідно до механізму III, а при високих концен-

траціях і тривалій взаємодії – відповідно до механізму II.

Солі хрому – кислі. Формулу двохромокислого калію можна записати у вигляді $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$. Таким чином при розчиненні у воді утворюється розчин хромату калію і хромової кислоти:

$$K_2CrO_4 \cdot CrO_3 + H_2O = K_2CrO_4 + H_2CrO_4.$$

У кислих пульпах хроматні йони знаходяться у рівновазі з біхроматами:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

У лужному середовищі двохромокислі солі перетворюються у хромати:

$$K_2CrO_4 \cdot CrO_3 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O.$$

При доданні в пульпу двохромокислих солей утворюються хроматні йони, здатні витісняти йони SO_4^{2-} з поверхні галеніту, а при високих концентраціях – ксантогенатні йони. Витиснення йонів SO_4^{2-} з поверхні галеніту пояснюється тим, що утворений на поверхні хромат свинцю – важкорозчинна сполука. Одночасно на поверхні халькопіриту й піриту хромати металів не утворюються, а окиснення їхньої поверхні біхроматом відбувається тільки при $pH < 7 – 8$ (тобто в нейтральному і слаболужному середовищі). Витрата двохромовокислих солей складає від 0,5 до 2 кг/т.

Рідке скло $mSiO_2 \cdot nNa_2O$ є малоселективним депресором і при великих витратах може депресувати всі мінерали. Відношення m/n називається модулем рідкого скла. Солі полікислот, з яких складається рідке скло, при дисоціації утворюють полійони за схемою:

$$(SiO_2)_m \cdot (Na_2O)_n \rightleftharpoons [(SiO_2)_m Na_{2n-p} O_n]^{-p} + pNa^+$$

Склад полійонів може бути різним, майже до простих йонів SiO_3^{2-}. При дисоціації продуктів гідролізу рідкого скла утворюються йони, до складу яких входять атоми водню, наприклад, $HSiO_3$.

Механізм депресуючої дії рідкого скла складний. Вважають, що при доданні рідкого скла можуть одночасно діяти три механізми:

– витиснення аніонів збирача йонами $HSiO_3^-$, SiO_3^{2-} і OH^- (механізм II);

– закріплення силікатних йонів без витиснення йонів збирача (механізм III);

– налипання гідрофільних колоїдних частинок кремнієвої кислоти на поверхні мінералів (механізм IV).

Пріоритет того чи іншого механізму залежить від складу розчинів рідкого скла. Склад розчинів і ступінь дисперсності частинок кре-

мнієвої кислоти залежить від *pH*, концентрації розчину і часу відстою після приготування. При грубодисперсних розчинах, які мають місце при високому модулі рідкого скла і низькій лужності пульпи, найбільш імовірний механізм IV, оскільки у цьому випадку в пульпі міститься велика кількість колоїдних частинок кремнієвої кислоти. При зниженні модуля і підвищенні лужності пульпи у розчині зменшується концентрація осадів кремнієвої кислоти і зростає концентрація полійонів та простих силікатних йонів. Тому може мати місце їхнє закріплення на поверхні мінералу внаслідок обмінної адсорбції спочатку без витиснення збирача, а потім з витісненням його йонів з поверхні мінералу. Депресуюча дія рідкого скла залежить також від температури пульпи. Зі збільшенням температури ступінь дисперсності рідкого скла підвищується і, відповідно, змінюється його депресуюча дія.

Хоча рідке скло є малоселективним депресором, його депресуюча дія на окремі класи мінералів різна. При аніонному збирачі вона зменшується у такій послідовності: кварц, силікати, оксиди, карбонати і солі лужноземельних металів, що не містять кремнезему, сульфіди, мінерали з високою природною гідрофобністю.

Розділення мінералів одного класу з використанням рідкого скла суттєво утруднене. Підвищення селективності дії цього реагенту досягається точним підбором витрат соди, рідкого скла і збирача; обробкою пульпи рідким склом при підвищеній температурі; доданням у пульпу солей полівалентних металів або попередньо приготовленої суміші розчинів рідкого скла і солей полівалентних металів (напр., заліза або алюмінію); попередньою кислотною обробкою пульпи.

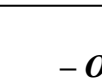
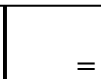
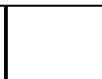
Рідке скло застосовують при селективній флотації несульфідних мінералів, для депресії силікатних шламів – при сульфідній флотації, особливо зруйнованих руд, при флотації сірчаних, графітових та інших руд. Витрата рідкого скла складає від 0,1 до 0,5 кг/т.

Солі фосфорних і поліфосфорних кислот – тринатрійфосфат Na_3PO_4, триполіфосфат $Na_5P_3O_{10}$, гексаметафосфат $(NaPO_3)_6$, пірофосфат натрію $Na_4P_2O_7$ застосовують для депресії флотації мінералів, які містять на своїй поверхні катіони лужноземельних металів. Депресія здійснюється в основному за механізмом III – у результаті гідрофілізації поверхні важкорозчинними продуктами взаємодії фосфорних сполук з катіонами поверхні. Фосфати можуть також депресувати флотацію галеніту. При невеликих витратах фосфатів галеніт депресується внаслідок хемосорбційного процесу, який не супроводжується витискуванням збирача. При високій концентрації фосфату і значному окисненні галеніту може спостерігатися гетерогенна хімічна реакція з утворенням важкорозчинного фосфату свинцю і механізм III

депресії переходить у механізм II. Оскільки сульфіди міді, на відміну від галеніту, адсорбують значну кількість фосфату і не депресуються, фосфати можуть бути використані при селективній флотації сульфідів свинцю і міді, наприклад, при розділенні свинцево-мідного концентрату. Витрата фосфатів складає від 0,25 до 2 кг/т.

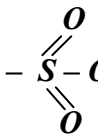
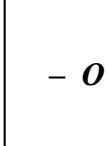
Органічні депресори являють собою сполуки, у яких практично відсутні гідрофобні вуглеводневі радикали, але існує велика кількість полярних груп, здатних утримувати по декілька молекул води кожна. Залежно від характеру полярних груп розрізняють:

– *нейоногенні органічні депресори*, які мають у своєму складі гідроксильні, кетонні або альдегідні групи:

		
Гідроксильна група	***Кетонна група***	***Альдегідна група***

Гідроксильна група зв'язує три молекули води, а альдегідна – дві молекули;

– *йоногенні аніонні органічні депресори*, які мають у своєму складі карбоксильні, сульфоксильні або сульфатні групи:

		
Карбоксильна група	***Сульфоксильна група***	***Карбоксильна група***

Карбоксильна група здатна утримувати чотири молекули води. Йонізація цих депресорів краще відбувається в лужному середовищі;

– *йоногенні катіонні органічні депресори*, які мають у своєму складі аміногрупу – NH_2. Йонізація цих депресорів краще відбувається у кислому середовищі;

– *йоногенні амфотерні органічні депресори*, які мають у своєму складі полярні групи, характерні як для аніонних, так і для катіонних депресорів. У лужному середовищі амфотерні депресори виявляють себе як аніонні, а в кислому – як катіонні депресори.

Розчинний *крохмаль* і *декстрин* належать до групи нейоногенних депресорів і застосовуються для депресії флотоактивних силікатів при флотації сульфідних руд; оксидів заліза при зворотній флотації залізних руд катіонними або аніонними збирачами; молібденіту при

селективній флотації мідно-молібденових концентратів; галеніту при флотації сильвінітів. У деяких випадках крохмаль сприяє депресії халькопіриту й сфалериту в нейтральному середовищі та при цьому покращує флотацію галеніту.

Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), *сульфат* і *сульфонат целюлози* належать до групи аніонних депресорів. Вони селективно депресують флотоактивні силікати (тальк, серицит, хлорит та ін.) і широко застосовуються при флотації мідно-нікелевих руд.

Сульфцелюлозні екстракти (СЦЕ) вибірково депресують кальцій і барит при відділенні їх від флюориту.

Лігніносульфонові кислоти у суміші з флуористим натрієм застосовують при селективній флотації сподумен-берилових руд і розділенні колективних концентратів.

Депресуюча дія органічних реагентів недостатньо селективна. Для підвищення селективності необхідно підбирати йонний склад пульпи.

Механізм депресуючої дії реагентів полягає в їхній адсорбції на мінералах, але без витиснення збирача. Гідрофілізація мінеральної поверхні обумовлена тим, що розміри гідрофільних молекул депресора суттєво перевищують розміри вуглеводневих радикалів і екранують їхню гідрофобізуючу дію.

Для нейоногенних депресорів (типу крохмалю) закріплення на поверхні відбувається шляхом утворення водневих зв'язків. Оскільки в закріпленні бере участь велика кількість полярних груп кожної молекули депресора, досягається міцний зв'язок депресора з мінералом, хоча енергія одиничного водневого зв'язку порівняно з хімічним зв'язком невелика. Закріплення водорозчинних нейоногенних полімерів на мінеральній поверхні, на якій знаходяться гідроксильні групи, кисень, атоми сірки, флуору, можна представити у вигляді схем (рис. 3.15 ***а, б, в***).

Схема ***а*** (рис 3.15) відповідає випадку закріплення, що обумовлено безпосередньою взаємодією *ОН*-груп полімеру і мінералу; схеми ***б*** і ***в*** – випадкам закріплення через молекулу води.

Закріплення на мінералах аніонних депресорів може здійснюватись не тільки водневими зв'язками, але й хімічною взаємодією аніонних груп депресора з катіонами мінеральної поверхні. На рис 3.16 наведені можливі схеми закріплення карбоксиметилцелюлози на гематиті.

Схема ***а*** (рис. 3.16) відповідає закріпленню внаслідок утворення водневого зв'язку між *СООН*-групою полімеру і *ОН*-групою на поверхні мінералу через молекулу води; схема ***б*** – закріпленню завдяки хімічній взаємодії *СООН*-групи; схема ***в*** характеризує зв'язок *ОН*-груп через молекулу води. Таким чином, основою депресуючої дії ор-

ганічних реагентів є гідрофілізація мінеральної поверхні. Витрата органічних реагентів складає від 50 до 400 г/т.

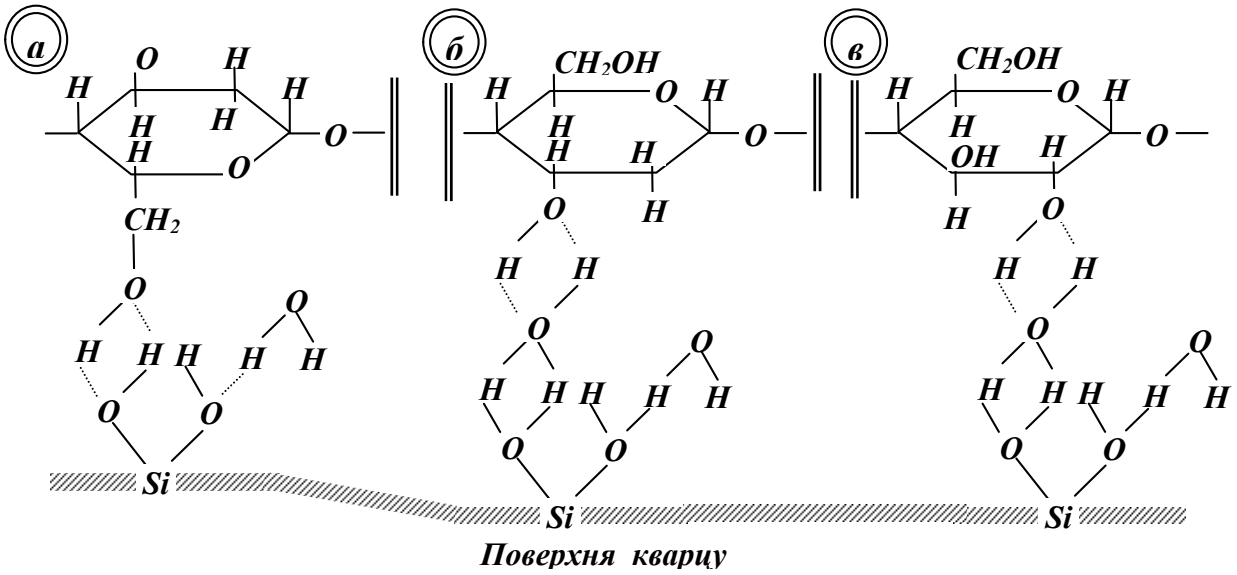


Рис. 3.15. Принципові схеми закріплення елементарних ланок крохмалю на кварці.

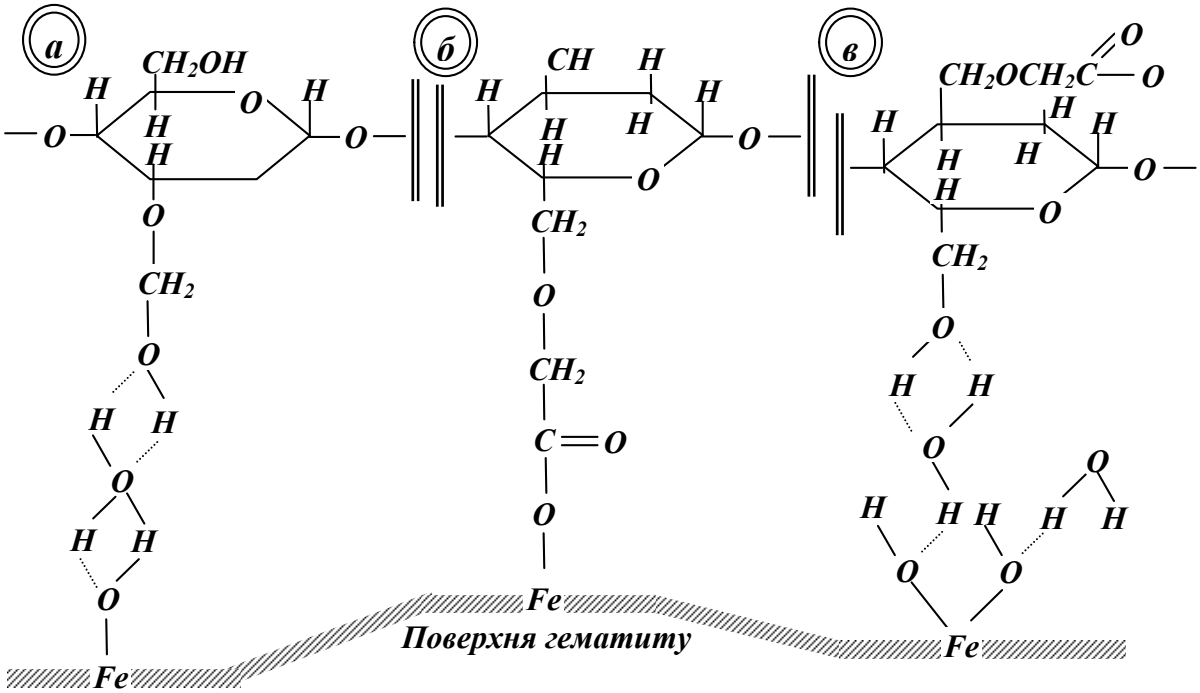


Рис. 3.16. Принципові схеми закріплення елементарних ланок карбоксиметилцелюлози на гематиті.
····· водневі зв'язки (вказані тільки для деяких груп мінералів).

3.6.3. Реагенти-регулятори середовища

Регулятори середовища використовують для створення оптимальних умов дії інших реагентів при флотації. Це досягається головним

головним чином зміною *pH* середовища, видаленням із рідкої фази пульпи так званих «небажаних» йонів, регулюванням значень окиснювально-відновлювального потенціалу пульпи і процесів диспергування та коагуляції шламів. Як реагенти-регулятори середовища використовують неорганічні й органічні сполуки, багато з яких застосовують як активатори та депресори флотації мінералів [3, 10].

Регулювання pH пульпи

Зміна *pH* середовища може суттєво впливати на стан мінеральної поверхні й збирача у розчині, спричиняти осадження одних і розчинення інших компонентів, присутніх у пульпі, підсилювати або послаблювати конкуренцію між йонами рідкої фази і збирачем за місце на поверхні мінералу. Тому регулювання концентрації водневих (або гідроксильних) йонів у пульпі є одним із головних засобів підвищення селективності флотаційного процесу.

Для регулювання *pH* середовища звичайно використовують найдешевші реагенти. Для створення лужного середовища найчастіше застосовують вапно CaO і соду Na_2CO_3, рідше їдкий натр $NaOH$. Для створення кислого середовища або нейтралізації лужного середовища застосовують сірчану кислоту H_2SO_4.

Видалення «небажаних» йонів

Характер «небажаних» йонів визначається застосованим процесом флотації, а їхня концентрація у пульпі – якістю води і розчинністю мінералів, що знаходяться у руді. До «небажаних» йонів, у першу чергу, належать йони, які зменшують концентрацію збирача в пульпі, депресують мінерали, що флотуються, і активують флотацію мінералів, що депресуються.

Йони, що зменшують концентрацію збирача у пульпі. При використанні як збирача карбонової кислоти до «небажаних» йонів належать солі важких і лужноземельних металів, які утворюють зі збирачем осади важкорозчинних сполук (мил) і таким чином зменшують концентрацію збирача у пульпі. Додавання у пульпу таких регуляторів середовища, як сода або фосфатні сполуки, дозволяє зв'язати «небажані» йони і перевести їх в осад. Необхідна концентрація карбонатних або фосфатних сполук при цьому визначається концентрацією йонів збирача $[An^-]$ і водню $[H^+]$.

Йони, що депресують флотовані мінерали. До таких йонів належать, наприклад, сульфідні йони, надлишкова концентрація яких спостерігається у пульпі після сульфідизації окиснених цинкових мінералів перед їхньою флотацією і після десорбції збирача з поверхні мінералів колективного концентрату перед його розділенням. Нейтралізація депресуючої дії надлишку йонів сірки здійснюється за рахунок добавок солей важких металів, які в цьому випадку використовуються

як регулятори середовища.

Йони, що активують флотацію депресованих мінералів. До таких йонів належать, наприклад, йони міді у циклі свинцевої флотації при збагаченні свинцево-цинкових руд, тому що вони активують сфалерит. Для зв'язування йонів міді застосовують ціаніди або сірчистий натрій. Для нейтралізації активуючої дії солей лужноземельних металів на мінерали пустої породи при флотації з оксигідрильними збирачами застосовують соду, фосфатні сполуки, рідке скло.

Регулювання окиснювально-відновлювального потенціалу пульпи

Окиснювально-відновлювальний потенціал пульпи може суттєво впливати на стан поверхні мінералів, швидкість протікання реакцій окиснення-відновлення поверхні сульфідних мінералів (напр., у системі ксантогенат – диксантогенід), співвідношення окиснених і відновлених форм реагенту в об'ємі пульпи. Окиснювально-відновлювальний потенціал пульпи можна регулювати поданням окиснювачів (напр., перекису водню, перманганату та ін.) або відновників (напр., сульфіту, тіосульфіту та ін.), електрохімічною обробкою пульпи або її аерацією.

Регулювання процесів диспергування і коагуляції шламів

У флотаційних пульпах часто спостерігається коагуляція тонких шламів і їхнє налипання на більш крупних частинках. Налипання як гідрофільних, так і гідрофобних шламів приводить до депресії флотації крупних частинок. Гідрофільні частинки запобігають розриву гідратного прошарку між частинкою і бульбашкою, а гідрофобні закріплюються на бульбашках і відриваються при підйомі бульбашки від крупних частинок і залишають їх у пульпі. Коагуляція тонких частинок у більшості випадків не є селективною – шламисті частинки різних мінералів злипаються, що обумовлює утворення штучних зростків і порушення селективної флотації тонких частинок. Для запобігання неселективної коагуляції і налипання тонких частинок на крупні застосовують реагенти-диспергатори. Як диспергатори застосовуються рідке скло, фосфати, крохмаль, сірчистий натрій та ін.

3.7. Приготування реагентів

Реагенти-збирачі

Ксантогенати можна розглядати як похідні спиртів. Загальний спосіб отримання ксантогенатів є додання сірководню до відповідного алкоголяту. Реакція протікає з виділенням великої кількості тепла:

$$ROMe + CS_2 \rightarrow ROCSSMe.$$

Для отримання лужних ксантогенатів достатньо простого змішування сірководню зі спиртовим лугом:

$$ROH + KOH + CS_2 \rightarrow ROCSSK + H_2O.$$

Так само отримують і ксантогенати лужноземельних металів.

Технологія отримання ксантогенатів полягає в наступному: на солеподібні продукти заміщення атома водню калієм або натрієм у водному залишку первинних або вторинних спиртів (так звані алкоголяти) діють сірководнем, при цьому відбувається його приєднання й утворюється ксантогенат.

Ксантогенати являють собою тверді, кристалічної будови продукти, різного кольору залежно від спиртового залишку і металу, що входить у молекулу.

Ксантогенати лугів легко розчиняються у воді, спирті та є малорозчинними в ефірі. Ксантогенати важких металів у воді не розчиняються, погано розчиняються у спирті та ефірі; багато з них розчинні у сірководні.

Ксантогенати легко розкладаються при нагріванні; при дії мінеральних і органічних кислот виділяють вільні ксантогенові кислоти у вигляді масла, яке не розчиняється у воді.

Технічні лужні ксантогенати містять ряд домішок, що утворюються в результаті побічних реакцій і часткового розкладення самого ксантогенату. Перевагу надають таким домішкам, як карбонати, тіосульфати, сульфати і тіокарбонати лужних металів. Крім того, можлива присутність вологи і вихідних продуктів (їдкий луг, сірководень, спирти), які не прореагували.

Ксантогенати розчиняють у воді в контактних чанах із мішалками протягом 2 – 6 год. При зберіганні розчинів ксантогенатів перемішування не потрібне. Нерозчинний осад видаляється після нейтралізації.

Дитіофосфати (аерофлоти) за своїм складом і будовою є похідними дитіофосфорної кислоти, у якій два атоми кисню заміщені сіркою.

Одержання спиртових дитіофосфатів здійснюється при реакції взаємодії спирту з п’ятисірчистим фосфором, у результаті чого утворюється диалкілдитіофосфорна кислота з виділенням сірководню:

$$4ROH + P_2S_5 \rightarrow 2(RO)_2PSSH + H_2S.$$

Отримана кислота піддається нейтралізації надлишком поташу або суміші поташу і соди за реакцією:

$$2(RO)_2PSSH + K_2CO_3 \rightarrow 2(RO)_2PSSK + CO + H_2O.$$

Зі спиртових дитіофосфатів, що випускаються промисловістю, найчастіше застосовують бутиловий дитіофосфат СК. Він являє собою грудкуватий порошок сіро-чорного кольору з неприємним часниковим запахом. Флотоактивна його частина представлена калієвою сіллю дибутилдитіофосфорної кислоти. У бутиловому дитіофосфаті СК (крім активної частини) у вигляді найтоншого шламу містяться карбонати, сульфіди, сульфіти, але вони на результати флотації не впливають.

Дитіофосфати розчиняють у воді в контактних чанах з мішалками протягом 2 год., після чого розчин відстоюють, опробують і закачують у ємності головного корпусу збагачувальної фабрики. Нерозчинний осад видаляється після нейтралізації.

Олеїнову кислоту $C_{17}H_{33}COOH$ отримують омиленням жиру, тобто розкладенням його на кислоти та гліцерин, і відділенням твердих жирних кислот (стеаринової і пальмітинової) від рідкої (олеїнової) шляхом холодного або гарячого пресування при тиску 300 – 500 кПа. При обробці їдким натром олеїнова кислота дає олеїнове мило, яке легко розчиняється у воді. Метод обробки олеїнової кислоти в процесі її омилення розчином кальцинованої соди приводить до поліпшення показників флотації за рахунок збільшення критичної концентрації міцелоутворення реагенту.

Олеїнова кислота являє собою маслоподібну рідину світло-жовтого кольору, яка добре розчиняється в спирті, ефірі, гасі, але не розчиняється у воді. Спиртовий розчин олеїнової кислоти має нейтральну реакцію.

Сульфатне мило утворюється при вилученні смолистих речовин хвойних дерев лужними розчинами. Сульфатне мило є побічним продуктом сульфат-целюлозного виробництва і являє собою суміш омилених смолистих речовин деревини – смоляних і жирних кислот та продуктів їхнього окиснення. Лужний розчин мила розчиняє і нейтральні смолисті речовини деревини, які захоплюються милом при відстоюванні лугу. Сульфатне мило-сирець являє собою мазеподібний продукт від темно-жовтого до темно-коричневого кольору. Сульфатне мило-сирець використовують безпосередньо, але в більшості випадків його переробляють на талове масло.

Талове масло отримують у результаті розкладення сульфатного мила кислотними реагентами. Талове масло-сирець, що виділяється при цьому, піддають ректифікації, у процесі якої можуть бути виділені окремі його компоненти: нейтральні речовини, жирні й смоляні ки-

слоти. Талове масло складається в основному з вищих жирних і смоляних (каніфольних) кислот, причому вміст останніх може доходити до 60 % . Мила смоляних кислот створюють міцну піну. Вакуум-ректифікація талового масла сприяє отриманню фракції, яка збагачена вищими жирними кислотами (вміст смоляних кислот менше 5 %). Жирні кислоти в цих фракціях представлені олеїновою, лінолевою, ліноленовою, пальмітиновою і стеариновою кислотами (більшу частину фракції складає лінолева кислота). Молекули цих кислот містять по 18 вуглецевих атомів.

Приготування розчину мила з сирого талового масла, дистильованого талового масла й окисненого петролатуму здійснюється таким чином. У розчинний чан з мішалкою заливається гаряча вода з температурою не менше 50°С, до неї додається сорокадвохпроцентна рідка каустична сода для омилення талового масла і створення у приготовленому милі 15 – 20 % залишку лугу. Далі в чан невеликим струмком виливають сире і дистильоване талове масло (приблизно в рівних кількостях). В останню чергу в чан випускають уже омилений розчин окисненого петролатуму (петролатум омилюється так само, як і талове масло). Після цього чан заливається гарячою водою (температура не менше 50°С) до заданого об’єму. Перемішування здійснюється до повного омилення розчину протягом 1 год.

Реагент ІМ-68 – суміш первинних спиртів жирного ряду – доставляють у бочках і зливають у бак, який герметично закривається і має сполучення з атмосферою через вентиляційні труби.

Реагенти-спінювачі

Масло деревне смоляне – продукт перегонки деревної смоли, яку отримують при газифікації або сухій перегонці деревини. Розрізняють *масло соснове, березове, букове, хвойне.*

Соснове масло – суміш масел, отриманих при фракційній перегонці екстракційного скипидару-сирцю, яка складається в основному з спиртів. Також існує спосіб отримання соснового масла окисненням скипидару сухої перегонки повітрям. Скипидар-сирець сухої перегонки обробляють каустичною содою і піддають фракційній перегонці.

До складу соснового масла входять різні похідні вуглеводнів, терпенів, загальний склад молекул яких $C_{10}H_{16}$. Структурною основою розташування атомів вуглецю в молекулах окремих терпенів є група, що складається з метилу CH_3, ізопропілу $(CH_3)_2CH$ і шестичленного кільця, як у бензолу.

Активною частиною соснового масла при флотації є спирти, що утворюються з багатьох терпенів шляхом приєднання молекули води.

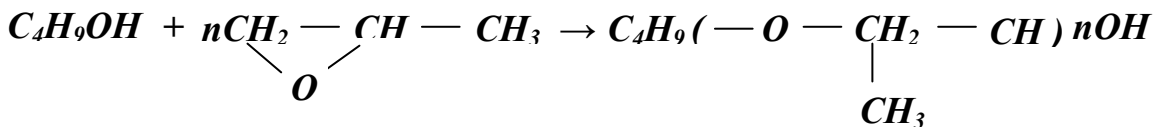
За вмістом спиртів флотаційне соснове масло поділяється на три сорти: у першому – спиртів міститься не менше 75 %, у другому – не менше 65 %, у третьому – не менше 50 %.

Технічним *терпінеолом* називають суміш трьох ізомерних терпенових спиртів – *α, β, γ*-терпінеолів.

Технічний терпінеол отримують з скипидару шляхом гідратації його розведеними мінеральними кислотами (сірчаною і азотною) з подальшим відщепленням води від створеного при цьому терпінгідрату.

Реагент ОПСБ являє собою суміш монобутилових ефірів поліпропіленгліколей.

Реагент ОПСБ отримують при взаємодії оксиду пропілену й бутилового спирту СК під тиском у присутності каталізатора – їдкого натру за реакцією:



З продукту реакції відганяють бутиловий спирт СК; залишок, який не вийшов у реакцію, є готовим продуктом. ОПСБ – сильний спінювач, він дає задовільне піноутворення навіть у присутності вуглеводневих масел.

Реагент Т-66 у воді розчиняється помірно. Цистерни з Т-66 доставляють до реагентного відділення фабрики і по трубопроводу перекачують у ємність. Зберігають Т-66 під шаром води. Трубопровід, по якому транспортується Т-66, заземляється, щоб уникнути скупчення електростатичних розрядів.

Реагенти-регулятори

Вапно. Матеріалом для одержання випаленого вапна є вапняк, який містить вуглекислий кальцій і різні домішки. При приготуванні випаленого вапна вапняк випалюють у шахтних печах при температурі 1150 – 1250°С. При випалі вапняку вуглекислий кальцій розпадається за реакцією:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Палене вапно (або негашене вапно) являє собою пористі грудки кремово-білого кольору, пронизані дрібними тріщинками. Вапнякове молоко – водний розчин $Ca(OH)_2$, у якому в завислому стані знаходяться нерозчинені частинки *CaO*. Перемішування сприяє отриманню однорідного вапнякового молока і підтриманню частинок у за-

вислому стані. Якщо вапнякове молоко перебуває у спокійному стані, частинки вапна швидко осаджуються.

Гашене вапно на відкритому повітрі поглинає вуглекислий газ і перетворюється у вуглекислий кальцій:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O,$$

що погіршує якість гашеного вапна.

Гашене вапно готують подрібненням у кульових млинах, що працюють у замкненому циклі з класифікаторами. Готове гашене вапно (злив класифікатора) спрямовують у чани. Для попередження осадження частинок вапнякове молоко в чанах постійно перемішують. Для очищення вапнякового молока від піскової фракції можна застосовувати гідроциклони.

Цинковий купорос отримують випалюванням сульфіду цинку з послідовним вилуговуванням прожареної маси:

$$ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnSO_4.$$

Цинковий купорос можна отримати також розчиненням оксиду цинку, сірчистого цинку в сірчаній кислоті.

Цинковий купорос $ZnSO_4 \cdot H_2O$ являє собою прозорі дрібні кристали або білу кристалічну масу, яка легко розчиняється у воді. Водний розчин має кислу реакцію. Токсичний.

Цинковий купорос розчиняється у чанах з мішалкою при перемішуванні. Готовий розчин зберігається в чанах без перемішування. Осад з чану після промивки і нейтралізації видаляється у відвал.

Залізний купорос отримують при обробці залізного брухту сірчаною кислотою в присутності гострої пари.

Залізний купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ утворює зелені кристали, які на повітрі швидко вивітрюються і буріють внаслідок створення лужної сірчанокислої сполуки:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)SO_4.$$

Залізний купорос легко розчиняється у воді з утворенням злегка пофарбованих у зелений колір розчинів слабокислої реакції. На повітрі розчини окиснюються з виділенням бурого пластівчастого осаду гідрату оксиду заліза.

При готуванні залізного купоросу чан заливають водою на 80 % його об’єму. Після включення мішалки засипають залізний купорос і чан заповнюють водою до повного об’єму. Розчин перемішують протягом 1 год. і відстоюють протягом 1,5 год.

Мідний купорос отримують розчиненням мідного брухту (після його плавки), оксиду міді або напівсірчистої міді в сірчаній кислоті в присутності повітря. Отриманий розчин випарюють, піддають кристалізації і центрифугуванню.

Мідний купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ являє собою темно-сині кристали, які легко розчиняються у воді. Водний розчин має кислу реакцію.

При готуванні мідного купоросу чан заповнюють водою на 80 % його об'єму. Після включення мішалки засипають мідний купорос і чан заливають водою до повного об'єму. Розчин перемішують протягом 1 год. і відстоюють протягом 1,5 год.

Калій (натрій) ціаністий KCN (*NaCN*) – кристалічний продукт білого кольору з коричневим відтінком. Токсичний. Отримують сплавленням ціанаміду кальцію з вугіллям і кухонною сіллю або содою.

Перед завантаженням ціанплаву чан-розчинник заповнюють водою до 0,5 об'єму. Барабан із реагентом розкупорюють, реагент повністю висипають у чан, а порожній барабан промивають водою і видаляють з фабрики. Під час завантаження ціанплаву надходження води в чан-розчинник не припиняється до повного його заповнення. Перемішування ціанплаву ведеться при подвійній вентиляції протягом 4 год., після чого розчин перекачують у відстійник. Прояснення розчину протікає протягом 4 год., після чого його перекачують у робочий бак. Нерозчинний залишок з чанів видаляють, коли він досягає надлишкового ліміту, при цьому вміст йону ціану не повинен перевищувати 0,5 г на літр розчину.

Технічний *сірчистий натрій* отримують при сплавленні сульфату натрію з кам'яним вугіллям або коксом при температурі 900°С:

$$2Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$$

з послідовним вилуговуванням отриманого плаву водою, виділенням нерозчинних домішок і випаровуванням розчину до одержання міцного лугу.

Сірчистий натрій Na_2S являє собою середню натрієву сіль сірчаної кислоти, він є токсичною речовиною, при зіткненні з кислотами виділяє токсичний сірководень. На повітрі сірчистий натрій окиснюється зі створенням тіосульфату натрію:

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH.$$

Сірчистий натрій добре розчиняється у воді, його водні розчини піддаються гідролізу з дисоціацією продуктів гідролізу на сульфідні й гідросульфідні йони. Окиснення сірчистого натрію у водному розчині

супроводжується створенням тіосульфат-, сульфіт- і сульфат-йонів. При електровідновленні сірчистого натрію відбувається зниження концентрації кисню у воді та підвищення концентрації сульфідних йонів.

Розчинення сірчистого натрію здійснюють при перемішуванні у воді, нагрітої до 35 – 45°С. Зберігається прояснений розчин сірчистого натрію в чані без перемішування. Нерозчинний осад видаляється по мірі накопичення в чані.

Технічний *кремнекислий натрій* виготовляють як у твердому вигляді – у формі грудок різної величини (силікат-глиба), так і у вигляді розчину. Силікат натрію виготовляють сплавленням молотого кремнезему з содою.

Кремнекислий натрій $Na_2Si_2O_5$ являє собою прозорі, безбарвні грудки, які розчиняються в гарячій воді під тиском або при тривалому кип'ятінні. Натрієве розчинне скло багате на кремнекислоту і містить солі складу $Na_2O \cdot 2H_2O$ і $Na_2O \cdot 4H_2O$. Водний розчин має лужну реакцію. Зі зміною йонно-молекулярного складу рідкого скла змінюються його флотаційні властивості.

Розчин рідкого скла з попередньо подрібненої силікат-глиби готують автоклавним і відкритим способом.

При автоклавному способі силікат-глибу в автоклав завантажують з таким розрахунком, щоб об’єм готового продукту не перевищував 40 % об’єму автоклаву. Потім подають пару; надлишковий тиск в автоклаві може доходити до 1176 кПа. По закінченні варіння пару в автоклаві скидають до нуля і тільки після цього відкривають люк і вивантажують масу. Рідке скло варять 3 – 4 год.

При відкритому способі воду в чані-мішалці нагрівають до кипіння і засипають у неї невеликими порціями подрібнену силікат-глибу (50 % від об’єму води) при безперервному перемішуванні та контролі температури. Варіння рідкого скла здійснюється протягом 2 – 3 год.

Вуглекислий натрій (соду кальциновану) отримують за аміачним способом, який базується на реакціях між хлористим натрієм і двовуглекислим амонієм у водному розчині. Утворюваний вуглекислий натрій випадає в осад, висушується, прожарюється для видалення CO_2 і утворення Na_2CO_3.

Технічний вуглекислий натрій (сода кальцинована) – білий порошок. Водні розчини соди мають лужну реакцію.

Розчин кальцинованої соди готують у холодній або нагрітій до 50 – 60°С воді. Перед завантаженням соди чан заповнюють водою на 1/3 заданого об’єму. Після завантаження соди чан заповнюють водою

до заданого об'єму і перемішують протягом 3 – 4 год. Нерозчинний осад видаляють після кожного розчинення.

Застосовуються декілька способів отримання *їдкого натру*. Найбільш поширений спосіб базується на реакції обмінного розкладення між розчинами соди і вапняку:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3.$$

Їдкий натр *NaOH* являє собою білу кристалічну непрозору масу. На повітрі поглинає вологу і розпливається; у воді легко розчиняється з виділенням тепла.

Приготування розчинів їдкого натру здійснюється подачею води під тиском $(20 – 30) \cdot 10^4$ Па. На розмив їдкого натру з тари витрачається 1 год., на відмив тари – 30 хв.

Сировиною для отримання *хромових солей* є хромистий залізняк. Метод отримання двохромовокислого натрію полягає у прожарюванні тонко подрібненого хрому з кальцинованою содою і вапном (крейдою, доломітом). Отриманий плав вилуговують водою, хімічно очищують, піддають відстоюванню і декантації; прояснений луг обробляють сірчаною кислотою, випаровують, фільтрують і кристалізують.

Двохромовокислий натрій (біхромат натрію) $Na_2Cr_2O_7 \cdot nH_2O$ являє собою натрієву сіль двохромової кислоти. Легко розчиняється у воді. Водні розчини мають кислу реакцію. Двохромовокислий натрій токсичний, тому при застосуванні вимагає обережності.

Двохромовокислий калій отримують з хромистого залізняка сплавленням з вапняком і поташем. Подальша обробка здійснюється таким чином, як і двохромовокислого натрію, але з заміною натрієвих солей калієвими.

Двохромовокислий калій (хромпік калієвий) $K_2Cr_2O_7$ – крупні червоні кристали, які розчиняються у воді (але менше, ніж натрієві). Водні розчини мають кислу реакцію. Двохромовокислий калій токсичний.

При готуванні розчинів *сірчаної кислоти* розбавляти її необхідно доливанням кислоти у воду, а не навпаки.

Пристрої для механізації й автоматизації приготування реагентів

Для механізації й автоматизації процесу приготування розчину заданої концентрації з сипких реагентів (ціанистого натрію, ціанплаву, ксантогенату та ін.) застосовують уніфікований пристрій

УВРМ-С-У, який розміщують у реагентному відділенні збагачувальної фабрики. Ці пристрої забезпечують одержання розчинів реагентів заданої концентрації і подачу його на дозувальний майданчик головного корпусу фабрики.

Для розкриття металічних барабанів і вимивання з них монолітних реагентів (їдкого натру, сірчистого натрію та ін.) слугує пристрій УВРМ-М-У (додаток І). Пристрої УВРМ-М-У розміщують у реагентному відділенні збагачувальної фабрики. Вони розраховані на розтарювання реагентів, які поставляють у металічних барабанах діаметром 433 – 435 мм, висотою 657 – 705 мм, масою 65 – 100 кг. За допомогою цих пристроїв виконують завантаження і розкриття барабанів, вимивання з них реагентів, знешкодження, обмив і розвантаження спорожненої тари. Режим роботи пристроїв дистанційний або автоматичний.

4. ТЕХНОЛОГІЯ ФЛОТАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ

Результати флотації залежать від ряду факторів, основними з яких є речовинний склад корисної копалини, крупність подрібнення руди перед флотацією, густина пульпи, реагентний режим і порядок введення реагентів, інтенсивність аерації і перемішування пульпи, інтенсивність знімання піни, тривалість флотації, температура пульпи, схема флотації, дебіт пульпи, що надходить у флотаційну машину.

4.1. Речовинний склад корисних копалин

До основних характеристик речовинного складу корисних копалин, які визначають техніко-економічні показники збагачення, належать вміст і флотованість цінних компонентів, мінеральний склад, характер вкраплення і зростання мінералів, наявність ізоморфних домішок, вторинні зміни мінералів внаслідок окиснення, вивітрювання і взаємної активації [1, 3, 10, 31].

Вміст компонента впливає на ступінь його вилучення у відповідний концентрат. За інших рівних умов вилучення зростає зі збільшенням цього компонента в корисній копалині. Однак, при переробці різних сортів руд такої залежності може й не бути, якщо в рудах із високим вмістом флотованого компонента він представлений важкофлотованими мінералами або мінералами, що не вилучаються, а в рудах із малим вмістом флотованого компонента – легкофлотованими мінералами.

Мінеральний склад корисної копалини впливає на технологічні показники вилучення кожного компонента і якість отриманих концентратів, що пояснюється певними особливостями корисних копалин:

– кожний метал або елемент у корисній копалині може бути представлений мінералами з різною флотованістю. Наприклад, мідь у рудах може бути представлена легкофлотованими сульфідними мінералами (халькопірит, борніт, халькозин, ковелін), важкофлотованими – окисненими мінералами (малахіт, азурит, куприт) нефлотованими – силікатами й алюмосилікатами (хризокола). Різні групи мінеральних форм вимагають різних реагентних режимів і при їхній одночасній присутності в руді важко забезпечити оптимальні умови флотації для вилучення всіх мінералів. У такому випадку в технологічній схемі звичайно передбачають роздільне флотаційне вилучення для сульфідних і окиснених мінералів. Зміна співвідношення мінеральних форм у бік збільшення вмісту важкофлотованих різновидів компонента приводить до зменшення його вилучення у концентрат;

– можливість селективної флотації залежить від ступеня близькості фізико-хімічних властивостей розділюваних мінеральних компонентів. Труднощі здійснення селективної флотації зростають при розділенні мінералів із однаковим аніоном або катіоном (напр., розділення сульфідів). Ці труднощі обумовлені ще й тим, що різні мінеральні форми одного й того ж металу або елементу мають різні властивості. Наприклад, відділення галеніту від халькопіриту здійснюється досить легко, а відділення галеніту від халькозину вимагає особливих умов;

– селективна флотація ускладнюється при наявності в рудах легкофлотованих алюмосилікатів і при значному вмісті шламистих мінералів і порід, які володіють великою поглинальної здатністю щодо флотаційних реагентів. Наприклад, флотаційне вилучення окиснених мінералів свинцю із сильно зруйнованих руд стає практично неможливим, якщо в них присутні оксиди й гідроксиди марганцю.

Генезис (умови утворення корисних копалин) визначає будову корисних копалин, характер кристалізації, ізоморфізм, швидкість і ступінь окиснення та електронні властивості мінералів. Наприклад, сульфідні руди, які утворюються в результаті кристалізації розплавлених магм або осадження сульфідних мінералів із гарячих водних розчинів, відрізняються густиною, крупнокристалічною будовою і не мають пор. Окиснені ж руди, які утворилися в процесі окиснення і вилуговування сульфідних руд, характеризуються дрібнокристалічною будовою і великою кількістю пор, заповнених вохристо-глинистим матеріалом. При подрібненні окиснених руд вохристо-глинистий матеріал утворює велику кількість первинних шламів, які шкідливо впливають на флотацію.

Генезисом визначається вміст ізоморфної домішки в мінералах. Широка зміна вмісту ізоморфного заліза у сфалериті й пентландиті, молібдену в шеєліті, марганцю у вольфраміті суттєво впливає на необхідні умови активації і депресії ізоморфних різновидів мінералів. Ізоморфізм є основною причиною наявності у рудах легко- і важкофлотованих різновидів одного й того ж мінералу.

Від генезису залежить співвідношення концентрацій електронів і дірок та характер зміни рівня Фермі в напівпровідникових мінералах. Зміна концентрації електронів у поверхневому шарі не вимагає зміни встановлених раніше співвідношень концентрацій реагентів, але може суттєво вплинути на максимально можливе вилучення мінералів у концентрат. Підвищити вилучення мінералу при високій концентрації електронів можна, наприклад, застосуванням реагенту-окиснювача, а при високій концентрації дірок – реагенту-відновника,

які понижують їхню концентрацію в поверхневому шарі до оптимальних значень.

Вторинно змінюються як рудні мінерали, так і мінерали вмісних порід. Найважливіші зміни мінералів пустої породи пов'язані з окременінням, каолінізацією, хлоритизацією і серицитизацією їхньої поверхні. Каолінізація і серицитизація, наприклад, є основними процесами зміни польових шпатів, тоді як для залізомагнезіальних мінералів найбільш характерною є хлоритизація. У процесі вторинних змін відбувається уніфікація поверхневих властивостей різних породних мінералів при зростанні їхнього загального ступеня гідрофобності та створення величезної кількості легкофлотованих (навіть при порівняно крупному подрібненні) серицито-хлоритових шламів. Внаслідок цього зростають труднощі депресії пустої породи, запобігання шкідливого впливу шламів і отримання багатих концентратів.

Вторинні зміни рудних мінералів (наприклад, сульфідних) пов'язані в основному з їхнім окисненням і взаємоактивацією. Окиснення сульфідів у зоні окиснення родовища або в процесі видобутку, транспортування, дроблення і подрібнення руди спричиняють утворення на їхній поверхні більш полярних сполук, ніж сульфіди. При взаємодії зі збирачем на таких поверхнях утворюються пухкі шлами, які утруднюють флотацію сульфідних зерен. Найкращі результати в цьому випадку дає попередня сульфідизація окисненої поверхні сульфідних мінералів.

Найбільші труднощі при селективній флотації може спричинити взаємоактивація мінералів як у самому родовищі, так і в процесі підготовки руди до флотації. Найважче піддаються селекції сульфідні руди із зон вторинного збагачення, коли поверхня практично всіх сульфідів заліза, цинку, свинцю покрита плівками вторинних сульфідів міді. У цьому випадку флотованість усіх мінералів стає однаковою. Їхнє розділення вдається здійснити тільки після тонкого подрібнення або після видалення плівок за допомогою відповідних розчинників.

Розмір вкраплення корисних мінералів визначає необхідну крупність подрібнення корисних копалин і продуктів їхньої переробки. Необхідна крупність подрібнення корисних копалин і продуктів їхньої переробки повинна задовольняти таким вимогам:

– розміри зерен флотованого мінералу не повинні виходити за визначені границі крупності, за якими неможливе ефективне їхнє закріплення на повітряних бульбашках і флотація;

– основна маса флотованих мінералів повинна знаходитись у вільному стані, тобто бути звільненою від зростків з пустою породою (перед колективною флотацією) і від зростків мінералів один із одним (перед селективною флотацією);

– крупність отриманих концентратів повинна відповідати встановленим для них вимогам (кондиціям).

У більшості випадків не досягається повне розкриття всіх зростків, представлених звичайно зростанням зерен порівнянних розмірів, плівками одного мінералу на поверхні іншого, емульсійними включеннями або прожилками одного мінералу в іншому та більш складними формами зрощення мінералів. При флотації доводиться відділяти частинки, які більше насичені включеннями флотованого мінералу, від частинок, які менше насичені цими включеннями. Для повного розкриття всіх зростків необхідне було б тонке подрібнення всієї руди з сильним переподрібненням мінералів, що економічно й технологічно не є доцільним. Тому кожна руда має свій економічно вигідний ступінь подрібнення. Чим вище вміст корисних мінералів у руді й продуктивність збагачувальної фабрики та чим крупніше вкраплення флотованих мінералів, тим бажаніше більш повне розкриття зростків.

4.2. Крупність подрібнення руди перед флотацією

Подрібнення перед флотацією має забезпечити таки умови:

– зерна флотованого мінералу повинні бути достатньо дрібними для надійного закріплення на бульбашках;

– основна маса корисних мінералів має знаходитись у вільному стані, тобто повинна бути звільнена із зростків з пустою породою (перед колективною флотацією) та із зростків один із одним (перед селективною флотацією).

При збагаченні крупновкраплених руд визначальною є перша вимога, а при збагаченні тонковкраплених – друга [1, 3, 10, 31].

Найбільша крупність флотованих частинок залежить від гідрофобності мінералу, його густини і форми частинок. Мінерали, що володіють високою природною гідрофобністю і малою густиною, можна флотувати при більшій крупності зерен. Зерна округлої форми флотуються гірше, ніж зерна з плоскими гранями, а зерна ізометричної форми флотуються гірше, ніж зерна лускатої форми.

Сульфіди при флотації ксантогенатами в механічних і пневмомеханічних флотаційних машинах можуть міцно закріплюватися на бульбашках при розмірі зерен не більше 0,10 – 0,15 мм. Значна частина більш крупних частинок залишається у хвостах. Легші мінерали (апатит, кальцит та ін.) можуть флотуватись при крупності до 0,15 – 0,20 мм. Аполярні мінерали малої густини (самородна сірка, кам’яне вугілля) флотуються при крупності до 0,5 – 0,6 мм, а окремі зерна – до 1 мм. Молібденіт, хоча й має велику густину, внаслідок лускатої

форми зерен і високої гідрофобності може флотуватися при крупності 0,4 – 0,5 мм.

При флотації тонковкраплених руд кінцева крупність подрібнення визначається розміром вкраплення корисних мінералів (напр., тонковкраплені руди перед селективною флотацією подрібнюються до 85-95% класу – 0,074 мм). У деяких випадках крупність подрібнення визначається кондиціями до концентрату (напр., в апатитових концентратах вміст зерен крупніше 0,15 мм повинен бути не більше 14%).

Зерна різної крупності флотуються з різною швидкістю. Крупні зерна флотуються повільно. Зі зменшенням крупності швидкість флотації зростає до визначеної межі, після чого починає знижуватись. Тонкі зерна (менше 5 – 10 мкм) флотують повільно, тому крива вилучення зерен різної крупності має максимум (рис. 4.1).

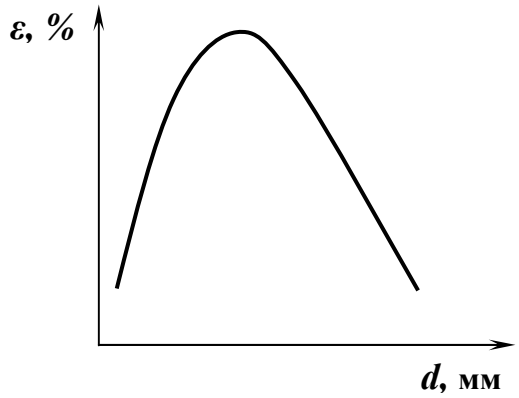


Рис. 4.1. Залежність вилучення в концентрат зерен корисного компонента різної крупності.

Оптимальна крупність флотованих частинок залежить від властивостей флотованого мінералу та умов флотації. Низьке вилучення крупних зерен обумовлене їхньою великою масою. Сили, які відривають зерно від бульбашки, пропорційні масі зерна, тому міцність закріплення частинок на бульбашці тим менша, чим більші їх розміри.

Низька флотованість тонких частинок пояснюється такими факторами:

– мала імовірність зустрічі з бульбашкою, тому що при обтіканні повітряної бульбашки потоком пульпи дрібні частинки слідують за лініями току рідини, які огинають бульбашку;

– для зближення з бульбашкою тонка частинка повинна подолати енергетичний бар'єр, але кінетична енергія частинки внаслідок її малої маси для подолання енергетичного бар'єру недостатня;

– тонкі частинки володіють великою питомою поверхнею, тому для їхнього вилучення потрібна велика поверхня розділу «газ – рідина». Якщо ця поверхня недостатня, вилучення тонких частинок буде низьким;

– тонкі частинки схильні до агрегації, яка частіше за все буває неселективною. Така агрегація аналогічна утворенню зростків, тому

вона сприяє збільшенню втрат флотованого мінералу в хвостах і зниженню якості пінного продукту;

– знижена флотованість тонких частинок внаслідок більш сильного окиснення.

Основним із указаних факторів є перший, тобто мала імовірність зустрічі з бульбашкою. Однак шламові частинки не тільки погано флотуються, але й утруднюють флотацію більш крупних частинок. Шлами пустої породи можуть налипати на більш крупні частинки флотованого мінералу і знижувати їхню флотованість. Шлами флотованого мінералу теж утруднюють флотацію крупних частинок. Вони налипають на поверхню бульбашки, зменшуючи таким чином її вільну поверхню, у результаті чого крупні частинки не можуть прикріпитися до бульбашки. Шкідливий вплив шламів визначається також і тим, що внаслідок великої поверхні вони поглинають велику кількість реагентів, зокрема збирача.

Таким чином, у пульпі, що надходить на флотацію, небажаними є як крупні, так і тонкі зерна. Обмеження вмісту крупних зерен досягається відповідним регулюванням операції контрольної класифікації при подрібненні, а для зменшення шламоутворення застосовують стадійні схеми збагачення, при яких операції флотації чергуються з операціями подрібнення.

Для запобігання шкідливого впливу шламів використовують такі заходи:

– застосування стадійних схем збагачення, які обмежують утворення шламів;

– додання реагентів диспергаторів або флокулянтів (рідкого скла, крохмалю, поліакриламіду та ін.), які перешкоджають налипанню шламів не крупні частинки;

– флотація розріджених пульп, де процеси агрегації протікають менш інтенсивно;

– роздільна обробка шламової і піскової фракцій пульпи, оскільки їх оптимальні режими флотації звичайно не збігаються;

– знешламлення пульпи перед флотацією і видалення шламів у відвал, якщо вони не являють значної цінності.

Для успішної флотації крупних частинок також використовуються деякі заходи:

– підвищення гідрофобності крупних частинок за рахунок збільшення витрат збирача, застосування більш сильного збирача або суміші збирачів (напр., додання аполярних збирачів для підсилення дії гетерополярних);

– застосування в помірній кількості диспергаторів, які перешкоджають налипанню шламів на крупні частинки;

– збільшення міцності піни доданням спеціальних речовин;

– збільшення аерації пульпи при обережному її перемішуванні;

– застосування для флотації крупних частинок процесу пінної сепарації або флотації у машинах з киплячим шаром.

У кожному конкретному випадку існує економічно найбільш вигідний ступінь розкриття мінералів, який залежить не тільки від технічних рішень, але й від продуктивності фабрики та вмісту корисних мінералів у руді.

4.3. Густина й температура пульпи

Густина пульпи характеризується або розрідженістю, або вмістом твердого. Розрідженість – це відношення маси води до маси твердого в пульпі ($R = W / Q$). Вміст твердого – відношення маси твердого в пульпі до маси пульпи [$\beta_m = Q/(Q+W)$]. Співвідношення між розрідженістю і вмістом твердого виражається формулами:

$$R = (1 - \beta_m)/\beta_m, \qquad (4.1)$$

$$\beta_m = 1/(1+R). \qquad (4.2)$$

Густина пульпи суттєво впливає на технологічні показники збагачення: вилучення флотованого матеріалу в концентрат $\varepsilon_к$ і вміст його у концентраті $\beta_к$ (рис. 4.2). У густих пульпах ($\beta_m \Rightarrow 100$ %) безперервність рідкої фази зникає, тому флотація неможлива. При малій густині пульпи вилучення дещо знижується в основному за рахунок зменшення міцності піни. Таким чином, крива вилучення $\varepsilon = f(\beta_m)$ має максимум при деякому значенні β_m. Вміст флотованого мінералу в пінному продукті зі збільшенням густини безперервно знижується в основному за рахунок збільшення механічного виносу мінералів пустої породи [1, 3, 10].

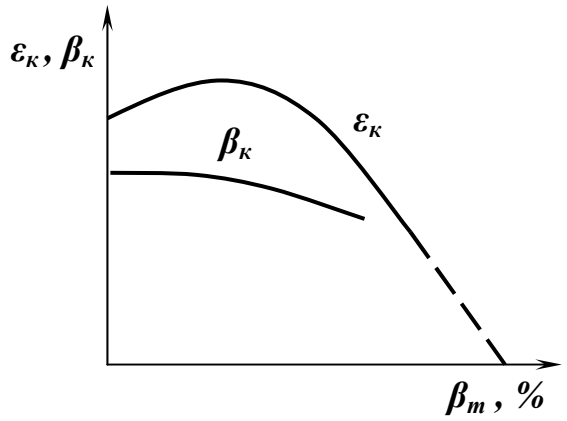


Рис. 4.2. Вплив густини пульпи на вилучення флотованого матеріалу в концентрат $\varepsilon_к$ і вміст його у концентраті $\beta_к$.

Густина пульпи впливає на техніко-економічні показники: витрату реагентів, продуктивність флотомашин, питомі витрати енергії,

води та ін. При густих пульпах витрата реагентів, як правило, знижується. При збільшенні густини пульпи продуктивність флотомашин спочатку зростає до визначеної межі, а потім починає знижуватись. Таким чином, при флотації невигідно мати як густі, так і розріджені пульпи. Оптимальна розрідженість пульпи залежить в основному від крупності й густини флотованої корисної копалини, призначення операції флотації, необхідної якості пінного продукту та інших умов. Зі збільшенням крупності й густини флотованої руди оптимальна густина пульпи зростає. При великому вмісті шламів і малій густині твердої фази живлення флотацію здійснюють у більш рідких пульпах. В операціях основної і контрольної флотації для зниження втрат корисних мінералів у хвостах застосовують більш густі пульпи, а в перечисних операціях для підвищення якості – більш розбавлені пульпи. Звичайно у практиці флотації густина пульпи коливається від 15 до 40 % і встановлюється у кожному конкретному випадку дослідницьким шляхом. Приблизні дані про густину пульпи при флотації руд і вугілля наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. – Приблизні дані про густину пульпи при флотації руд і вугілля

Тип корисної копалини	Цикл флотації	Вміст твердого, %			
		Основна флотація		Перечисна флотація	
		граничні величини	середні величини	граничні величини	середні величини
Суцільна сульфідна руда	Флотація міді й заліза	28 – 40	34	10 – 30	20
Свинцево-цинкова руда	Флотація свинцю Флотація цинку	30 – 40 20 – 30	35 25	10 – 30 10 – 25	20 18
Вкраплена поліметалічна руда	Флотація міді Флотація піриту й золота Флотація свинцю	18 – 33 18 – 40 25 – 35	25 30 30	10 – 23 18 – 30 15 – 20	16 24 18
Кам’яне вугілля	–	20 – 22	21	15 – 18	16

Флотація супроводжується фізико-хімічними процесами, швидкість яких залежить від температури середовища. Особливо це помітно при використанні як колектора жирних кислот, які при низьких температурах втрачають свою активність внаслідок переходу в твердий стан. З підвищенням температури поліпшується процес диспергу-

вання важкорозчинних збирачів, що є однією з головних причин збільшення швидкості флотації при підігріві пульпи.

При флотації легкорозчинним ксантогенатом (навіть у холодній воді) вплив температури проявляється меншою мірою.

При флотації сульфідних мінералів зміною темпереатури можна регулювати окиснювальні процеси і піноутворення. Найчастіше підігрів пульпи використовується перед флотацією сфалериту при переробці свинцево-цинкових руд, а також при десорбції збирача з мідно-молібденових концентратів. Пульпа на збагачувальних фабриках підігрівається в основному за рахунок барботажу парою. Однак, підігрів пульпи – процес дорогий і застосовується у тих випадках, коли можна використати відходи тепла (сушарні гази, відходи теплої води електростанцій і т.п.).

4.4. Склад рідкої фази пульпи

Склад води, у якій здійснюється процес флотації, суттєво впливає на хід цього процесу. У воді містяться різни йони, які впливають на флотацію і змінюють *pH* середовища, розчинені гази та різні органічні домішки.

Усі природні води у своєму круговороті стикаються з великою кількістю мінералів і речовин, які мають різну розчинність. До головних компонентів, які зустрічаються у природних водах, належать йони хлору Cl^-, сульфату SO_4^{2-}, гідрокарбонату HCO_3^-, карбонату CO_3^-, натрію Na^+, калію K^+, кальцію Ca^{2+}, магнію Mg^{2+} і водню H^+. До головних компонентів належать також гази – кисень, вуглекислий газ, сірководень, які знаходяться у воді в молекулярній формі. Крім того, у природній воді можуть бути присутніми (хоча й у меншій кількості, але достатній для впливу на флотацію) йони всіх галоїдів, заліза, марганцю, кремнієвої кислоти [3, 10, 11].

У процесах подрібнення, гідротранспортування, класифікації і флотації вода взаємодіє з подрібненими корисними копалинами і додатково насичується йонами, що містяться у ній. При незначному розчиненні полярних мінералів типу $CaWO_4$; $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; CaF_2 ; $CaCO_3$; $BaSO_4$ у розчин переходять в основному йони Ca^{2+}; Cu^{2+} ; Ba^{2+} ; WO_4^{2-} ; SO_4^{2-} ; CO_3^- та ін.

Внаслідок певної розчинності ряду мінералів вони можуть суттєво змінювати *pH* пульпи. Крім неминучих йонів, природні води можуть містити органічні й неорганічні сполуки в колоїдному вигляді, а також деяку кількість тонких мінеральних частинок. Йони в певних випадках можуть досить сильно впливати на флотаційний процес. Особливо помітний цей вплив при флотації жирними кислотами та

їхніми милами несульфідних мінералів (оксидів, силікатів, алюмосилікатів, полярних солеподібних мінералів з лужноземельними катіонами).

Небажаний вплив йонів на флотацію запобігається і регулюється застосуванням відповідних реагентів (напр., сода і деякі інші луги виводять у нерозчинні сполуки йони кальцію і заліза). Вплив неминучих йонів на флотацію може також регулюватися зміною тривалості контакту води з подрібненою рудою, застосуванням свіжої або оборотної води, підвищенням швидкості флотації, зменшенням кількості циркулюючих проміжних продуктів або їх обробкою в окремому циклі.

Зміна концентрації в пульпі розчинених газів, перш за все кисню, який суттєво впливає на процес флотації, може відбуватися як у зв'язку з якістю вихідної води, так і в процесі флотації. Залежно від мінералогічного складу руди при її подрібненні й класифікації відбувається різке зниження концентрації кисню у пульпі. У таких випадках слід застосовувати спеціальну аерацію пульпи для насичення пульпи киснем повітря.

4.5. Аерація та перемішування пульпи

Аерація пульпи необхідна для створення повітряних бульбашок. У процесі аерації частина повітря розчиняється у рідкій фазі пульпи – у зонах з підвищеним тиском (напр., перед лопатками імпелера). У зонах зі зниженим тиском (напр., за лопатками імпелера) розчинене повітря виділяється у вигляді дрібніших зародкових бульбашок, які утворюються переважно на поверхні флотованих зерен. Дрібні бульбашки полегшують закріплення частинок на більш крупних «транспортуючих» бульбашках. З іншого боку, кисень розчиненого повітря діє як окиснювач і впливає на процес взаємодії мінералів з реагентами, і, отже, на результати флотації [3, 10].

Аерація a характеризується кількістю повітря, що проходить за одиницю часу через одиницю площі горизонтального перетину флотаційної камери (л/хв·м^2). У механічних машинах показник аерації складає a = 600 – 700 л/хв·м^2, а в пневмомеханічних – a складає до 1300 л/хв·м^2.

Зі збільшенням аерації швидкість флотації зростає. У механічних машинах аерація залежить від інтенсивності перемішування пульпи (швидкості обертання імпелера). Чим інтенсивніше перемішування, тим більшою є аерація. Однак сильне перемішування приводить до збільшення сил відриву частинок від бульбашок повітря і зростання витрат енергії. Слабке перемішування погіршує процес флотації внаслідок осадження крупних частинок на дно камери. Інтенсив-

ність перемішування має бути достатньою, щоб перешкоджати випаданню твердих частинок і забезпечувати добру аерацію і рівномірний розподіл частинок та повітряних бульбашках в усьому об'ємі нижньої зони камери. Цим вимогам більше відповідають флотаційні машини пневмомеханічного типу. За інших рівних умов аерація, яку може дати аератор механічної машини, залежить від густини пульпи: у більш густих пульпах аерація знижується.

4.6. Реагентний режим

Під реагентним режимом розуміють номенклатуру реагентів, їхнє дозування, точки подачі, розподіл кожного реагенту за окремими точками, тривалість контакту реагентів з пульпою. Реагентний режим у кожному конкретному випадку встановлюється експериментально при дослідженні руд на збагачуваність [3, 10, 31].

Як правило, реагенти додаються в такій послідовності:

– регулятори середовища, які частіше інших подаються у цикл подрібнення;

– депресори, які завантажуються разом або дещо пізніше регулятора;

– збирач додається після депресора, але відомі випадки, коли кращі показники отримують при одночасному завантаженні збирача і депресора, а іноді збирач додають перед завантаженням депресора;

– спінювачі завантажуються останніми;

– активатори додають після першого прийому флотації для вилучення або важкофлотованих сполук одного й того ж мінералу, або для активації депресованих у першому прийомі мінералів.

Тривалість контакту реагенту з пульпою коливається у широкому діапазоні. Для розчинних збирачів час контакту складає від 1 до 3 хв., при важкорозчинних час контакту збільшується. При необхідності тривалого контакту реагенту з мінералами його подають у спеціальний контактний чан або насос, який подає пульпу в цей чан (для збільшення часу контакту і кращого перемішування пульпи з реагентом).

Реагенти регулятори *pH* середовища, для яких потрібна значна тривалість контакту з пульпою, звичайно завантажують у млини.

Збирач можна завантажувати одноразово і порційно (багатоточкове завантаження). При одноразовому завантаженні збирача швидкість флотації вища, а якість пінного продукту дещо нижча, при порційному завантаженні – навпаки. При порційному завантаженні реагенту його більша частина подається в контактний чан, а інші порції – в окремі камери флотомашин. Якщо застосовуються флотаційні ма-

шини механічного типу, додаткові порції реагенту слід подавати у пульпу, що надходить на імпелер. Співвідношення між дозами реагенту в окремих точках, при якому досягаються кращі результати, визначається експериментально.

Якщо збирач швидко розкладається або швидко витрачається на побічні реакції, то доцільне порційне завантаження. Наприклад, у кислих середовищах ксантогенат швидко розкладається, тому кращі результати отримують при його порційному завантаженні. Порційне завантаження також дає кращі результати при різній сорбційній здатності флотованих мінералів. Наприклад, кам'яне вугілля містить різні інгредієнти, які мають різну сорбційну активність. Одноразове завантаженні збирача приводить до підвищення швидкості флотації в основному найбільш сорбційно активних інгредієнтів. Одночасно підвищення швидкості флотації інгредієнтів з низькою сорбційною активністю буде малою, тому що основна маса збирача поглинається легкофлотованими інгредієнтами.

У тих випадках, коли є необхідним вплив збирача на свіжорозкриті мінеральні грані, він подається у млин. Іноді, при великій швидкості флотації і взаємодії збирачів з мінералами, їх подають безпосередньо у флотомашину.

Кількість збирача впливає на вилучення і вміст флотованого мінералу в концентраті. Зі збільшенням витрати збирача вилучення флотованого мінералу в концентрат зростає, а його якість знижується.

Реагенти-спінювачі подаються, як правило, після збирача і безпосередньо у флотомашину. Час контакту спінювача з пульпою звичайно складає 1 – 2 хв.

Для раціонального використання реагентів велике значення має спосіб їхньої підготовки перед дозуванням. У випадку застосування реагентів у вигляді розчинів необхідно визначити їх оптимальну концентрацію, оскільки досить розбавлені розчини застосовувати незручно внаслідок їхнього великого об'єму. Не застосовуються й надмірно концентровані розчини, які важко дозувати (висока в'язкість) і транспортувати по трубопроводах.

4.7. Тривалість флотації

Швидкість флотації залежить від об'єму пульпи, що надходить у флотаційну машину за одиницю часу. При збільшенні потоку пульпи швидкість флотації зростає, а необхідна для отримання заданого вилучення тривалість флотації зменшується. Підвищення швидкості флотації при збільшенні потоку пульпи для аероліфтних і механічних прямоточних машин характеризується монотонно зростаючою кри-

вою, яка поступово наближається до деякого постійного значення, а для камерних механічних машин – кривою, яка має максимум, який відповідає оптимальному для даної машини потоку [3, 10, 31].

Оптимальний хвилинний дебіт пульпи знаходиться в межах від одного до двох об'ємів камери. Наприклад, для машини ФМ-6,3 з об'ємом камери 6,3 $м^3$ оптимальний дебіт пульпи складає 6,5 – 13 $м^3$/хв.

Для зниження капітальних й експлуатаційних витрат для окремих операцій флотації необхідно обирати розміри та кількість флотаційних камер такими, щоб об'єм пульпи, що надходить у кожну камеру, був близький до оптимального. Цього правила важливо дотримуватися при виборі машин для операцій, у які надходять великі потоки пульпи, тобто для основної і контрольної флотацій. Для перечисних операцій, куди надходять порівняно невеликі об'єми пульпи, можливі потоки пульпи менші оптимальних.

У перший період флотації вилучення мінералу збільшується пропорційно часу флотації, а потім зростання вилучення сповільняється і воно наближається до деякого граничного значення (рис. 4.3).

100 % вилучення корисного компонента у концентрат практично неможливе, тому що певна його частина завжди тісно пов'язана з пустою породою або хімічно, або у вигляді зростків, які не флотуються. Якість концентрату зі збільшенням тривалості флотації знижується. Оптимальна тривалість флотації визначається економічними показниками, на практиці вона коливається від 5 – 10 до 40 хв. Залежно від необхідної тривалості флотації розрізняють легко-, середньо- і важкофлотовані руди з тривалістю флотації 5 – 15, 15 – 25 і більше 25 хв. В операціях перечищення концентратів тривалість флотації звичайно не перевищує 10 – 15 хв.

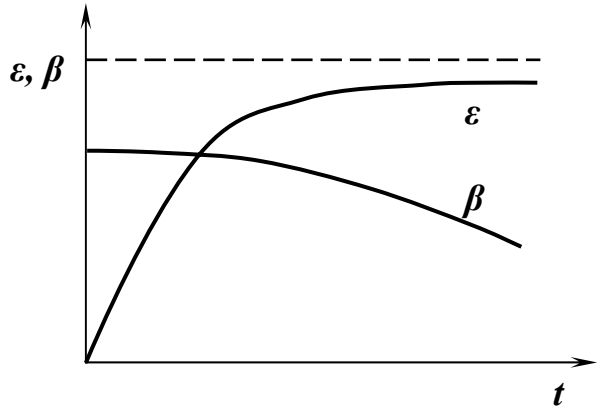


Рис. 4.3. Залежність показників флотації від її тривалості.

Якщо властивості флотованого мінералу й умови флотації постійні, то швидкість флотації прямо пропорційна масі мінералу, тобто

у простіших випадках процес флотації підпорядковується закону діючих мас.

За реальних умов флотованість окремих зерен корисного мінералу завжди різна, оскільки залежить від багатьох умов: крупності й форми зерен, ступеня окиснення, наявності тонкодисперсних вкраплень пустої породи або інших мінералів. Крім того, частина корисного мінералу завжди знаходиться у зростках, склад яких непостійний. У першу чергу в піну вилучаються найбільш легкофлотовані зерна, тому флотованість частинок, що залишаються у пульпі, безперервно знижується. Внаслідок цього швидкість флотації прямо пропорційна масі й флотованості зерен, які знаходяться у пульпі.

При інтенсивному зйомі піни зменшується тривалість флотації, необхідна для досягнення заданого вилучення, а при постійній тривалості флотації вилучення збільшується, але в обох випадках вміст флотованого мінералу в пінному продукті знижується. У пінному шарі відбувається процес збагачення внаслідок руйнування бульбашок і випадіння зерен пустої породи, які були механічно захоплені у піну. Вміст корисного компонента в пульпі й у пінному шарі змінюється по висоті (рис. 4.4).

У пульпі вміст корисного мінералу по висоті змінюється мало (відрізок ***a – b***). При переході в пінний шар вміст корисного компонента зростає стрибкоподібно (відрізок ***b – c***) і далі у шарі піни – поступово (відрізок ***c – d***). Якщо знімати у концентрат тільки верхній шар піни, то якість концентрату буде високою. Однак вилучення при цьому зменшиться, тому що при недостатньо інтенсивному піновидаленні частина зерен корисного мінералу з пінного шару перейде у пульпу. При знятті піни по всій висоті пінного шару якість концентрату знизиться, але вилучення буде високим.

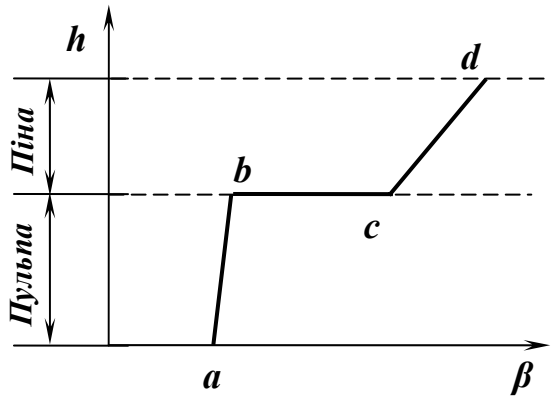


Рис. 4.4. Зміна вмісту β корисного компонента по висоті камери h.

В операціях основної і контрольної флотації піна видаляється інтенсивно, при перечисних операціях концентрату – більш обережно.

4.8. Схеми флотації

Схеми флотації корисних копалин характеризуються великою різноманітністю, що пояснюється складністю мінерального складу збагачуваного матеріалу. Але незважаючи на різноманітність флотаційних схем, вони мають ряд спільних ознак, за якими їх можна класифікувати на окремі типи. Усі флотаційні схеми поділяються на схеми прямої і схеми зворотної флотації, прямої селективної і колективно-селективної флотації [1, 3, 10, 31].

При *прямій флотації* в пінний продукт вилучається цінний компонент, а породні домішки залишаються в камерному продукті.

При *зворотній флотації*, навпаки, у пінний продукт виділяються мінерали пустої породи, а цінні компоненти залишаються у камерному продукті.

Схема селективної флотації передбачає послідовне виділення з корисної копалини цінних компонентів у вигляді окремих концентратів.

При *колективно-селективній флотації* багатокомпонентної руди в колективний концентрат вилучаються всі або декілька цінних компонентів. Потім колективний концентрат розділяється на окремі концентрати. Збагачення за колективно-селективною схемою дозволяє при грубому подрібненні виділити у відходи значний обсяг пустої породи, а на тонке подрібнення спрямовувати тільки колективний концентрат перед його селекцією. У результаті зменшуються витрати на переробку руди порівняно зі схемою прямої селективної флотації.

Схеми флотації підрозділяються на окремі цикли і стадії залежно від властивостей збагачуваного матеріалу і вимог до кінцевих продуктів.

Циклом збагачення називається група операцій збагачення корисної копалини, що має загальні ознаки щодо якості корисної копалини, мети збагачення, процесу збагачення та його режиму. Наприклад, при флотації поліметалічної руди розрізняють цикли колективної, мідної, свинцевої і цинкової флотації.

Кожний цикл може включати одну або декілька операцій подрібнення промпродуктів. Промпродукти звичайно повертаються у попередню операцію, але вони можуть спрямовуватися і в інші операції. В усіх випадках промпродукти прагнуть подати в ту операцію, у яку надходить матеріал з таким же вмістом компонента, що вилучається. Але в певних випадках промпродукт переробляється в окремому циклі. Це може бути обумовлене великим вмістом у промпродукті шламів, необхідністю створення особливих умов для подрібнення і флотації та іншими причинами.

Стадією збагачення називається сукупність операцій збагачення, які здійснені з вихідною рудою або дробленим до певної крупності продуктом. Таким чином, кількість стадій схеми збагачення залежить від кількості операцій зміни крупності перероблюваного матеріалу.

Кількість стадій збагачення залежить від розміру й характеру вкраплення мінералів і схильності руди до шламування. Кожна стадія може включати один або декілька циклів, кожен з яких може складатися з декількох послідовних операцій: основної, перечисної, контрольної.

Основна флотація – перша операція у кожному циклі, її основна мета – максимально можливе вилучення корисного компонента. У результаті здійснення операції основної флотації не вдається отримати кондиційний концентрат і відвальні хвости внаслідок близькості флотаційних властивостей розділюваних мінералів, недостатнього розкриття зростків, недосконалості флотаційних апаратів. Тому отримані бідні концентрати й багаті хвости (іноді після додаткового подрібнення) спрямовують в операцію повторної (перечисної) флотації.

Перечисна флотація – повторна флотація концентрату попередньої операції, її основною метою є підвищення якості концентрату до кондиційної.

Контрольна флотація – повторна флотація відходів з метою остаточного вилучення корисного компонента і отримання бідних відвальних хвостів.

Схема флотації будь-якого компонента включає основну флотацію, одну або декілька перечисних флотацій концентрату та одну або декілька контрольних флотацій. Кількість перечисних і контрольних флотацій залежить від якості руди і вимог до концентратів. Якщо вміст корисного компонента в руді малий, кондиції на вміст цього компонента в концентраті високі й мінерал легко флотується, то схеми складаються з великої кількості перечисних операцій концентрату (напр., для молібденових руд кількість перечищень концентрату досягає 6 – 8). За протилежних умов кількість перечищень зменшується. У схемах обробки корисних копалин з високим вмістом корисного компонента (напр., вугілля) перечисних операцій може взагалі не бути. Для звичайних умов флотації кількість перечищень коливається від 2 до 4. Кількість контрольних операцій, як правило, не перевищує 2 – 3, але частіше схеми включають тільки одну контрольну флотацію.

Кондиційні концентрати і відвальні хвости називаються кінцевими продуктами, а всі інші продукти, які циркулюють у схемі, називаються проміжними.

Схема флотації однокомпонентної руди, яка складається з основної, контрольної і двох перечисних операцій, наведена на рис. 4.5.

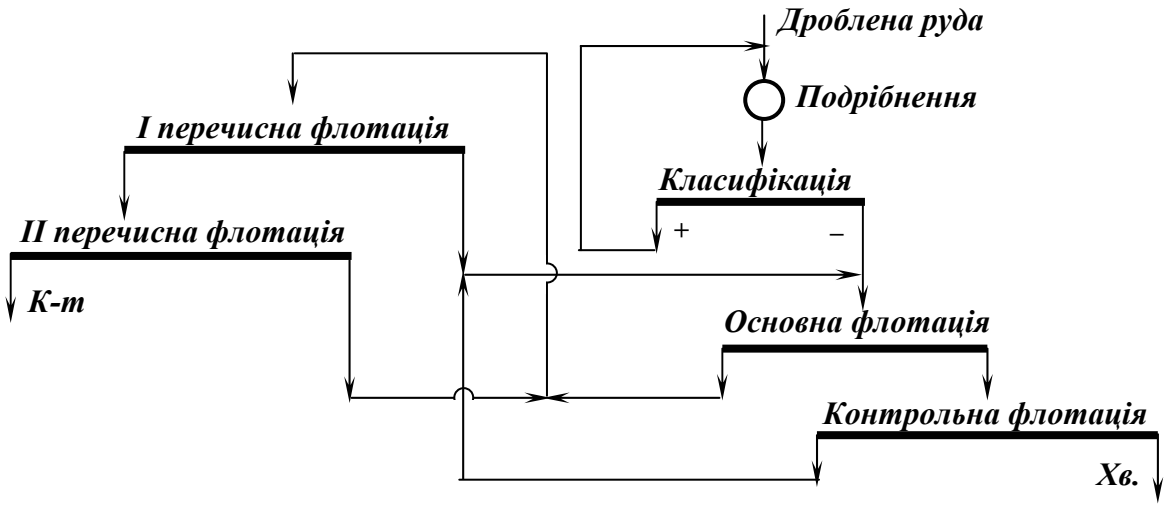


Рис. 4.5. Схема флотації однокомпонентної руди.

За схемою (рис. 4.5) додаткове подрібнення не виконується. Розкриття всіх мінеральних зерен здійснюється в процесі попереднього подрібнення руди, тому схема – одностадійна. Крім того, усі операції флотації об'єднаються спільністю флотаційних реагентів і флотаційних режимів, спільністю мети – одержання корисного компонента у вигляді товарного концентрату, тому схема – одноциклова. Схеми цього типу характерні для збагачення мономінеральних руд з рівномірним вкрапленням мінералів і малим шламуванням. При збагаченні вугілля можна використовувати схеми, які залежно від його збагачуваності складаються тільки з основної операції, основної і перечисної, основної і контрольної або з основної, перечисної і контрольної операцій.

Схема колективно-селективної флотації двокомпонентної руди наведена на рис. 4.6. При флотації двокомпонентної руди за колективно-селективною схемою передбачається додаткове подрібнення колективного концентрату та його подальша селективна флотація.

Додатковому подрібненню промпродукти часто піддаються при нерівномірному вкрапленні корисних мінералів. Залежно від кількості операцій додаткового подрібнення розрізняють одно-, дво- і багатостадійні схеми збагачення. При одностадійній схемі руда подрібнюється до необхідної крупності та збагачується без додаткового подрібнення будь-яких продуктів флотації. При двостадійній схемі руда піддається грубому подрібненню, після чого надходить у першу стадію флотації. Промпродукт першої стадії додатково подрібнюється і надходить у другу стадію флотації.

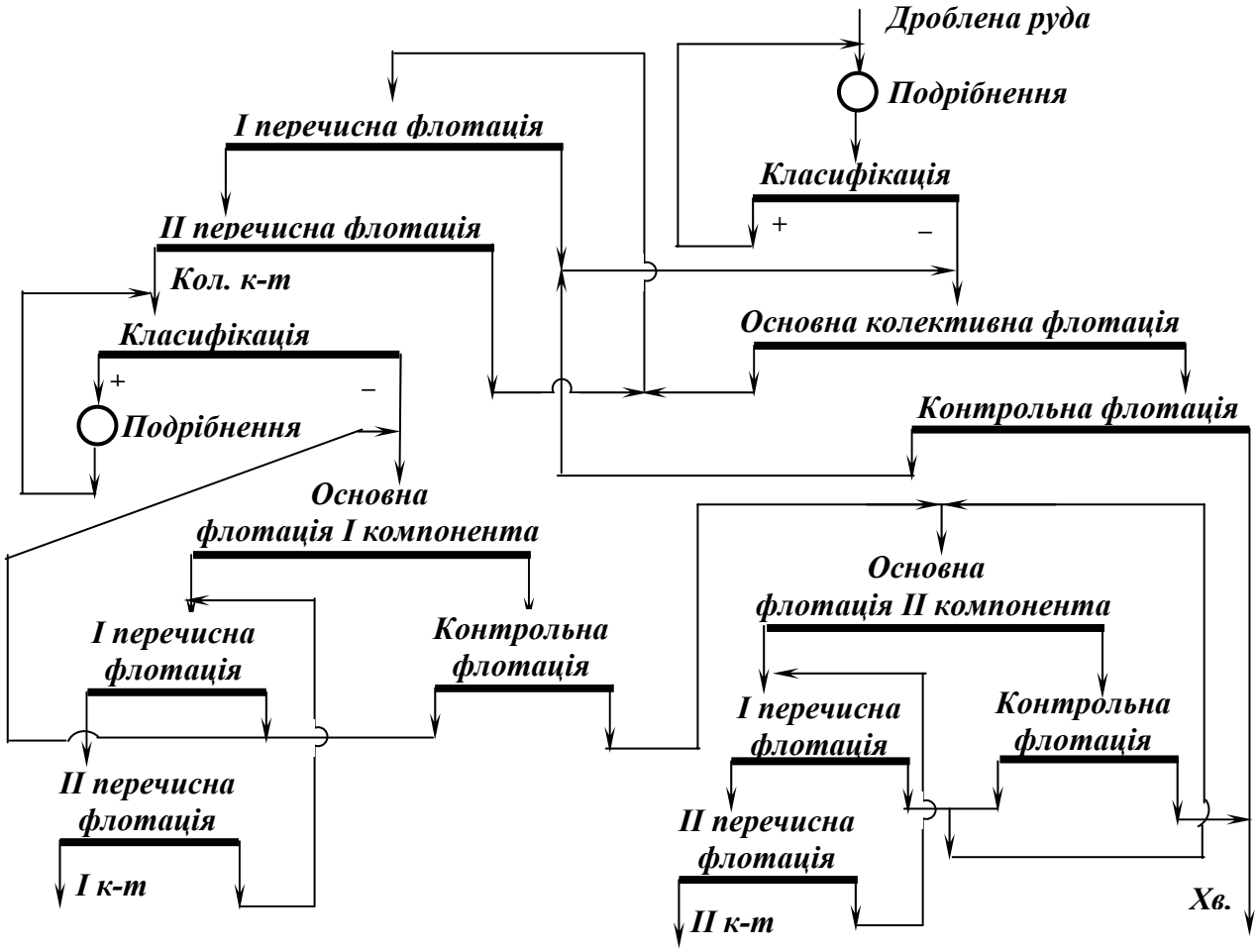


Рис. 4.6. Схема флотації двокомпонентної руди.

При двох операціях додаткового подрібнення промпродуктів схеми будуть тристадійними. Багатостадійні схеми застосовуються у тих випадках, коли перероблювані руди характеризуються нерівномірним вкрапленням корисних компонентів, а також при сильному переподрібненні флотованих мінералів.

При селективній флотації поліметалічних руд схеми розрізняють за кількістю циклів збагачення. Кожний цикл включає всі операції флотації будь-якого мінералу або мінералів, які містять один і той же компонент. Таким чином, кожний цикл містить основну, контрольні й перечисні операції, а також може мати одну або декілька операцій додаткового подрібнення проміжних продуктів. Наприклад, наведена на рис. 4.6 схема складається з трьох окремих циклів: циклу колективної флотації двох корисних компонентів у колективний (спільний) концентрат; циклу селективної флотації першого компонента; циклу селективної флотації другого компонента.

При переробці руд з великим вмістом первинних шламів або при швидкому шламуванні руд у процесі подрібнення для запобігання шкідливого впливу шламів на флотаційний процес застосовують схеми з роздільним збагаченням пісків і шламів.

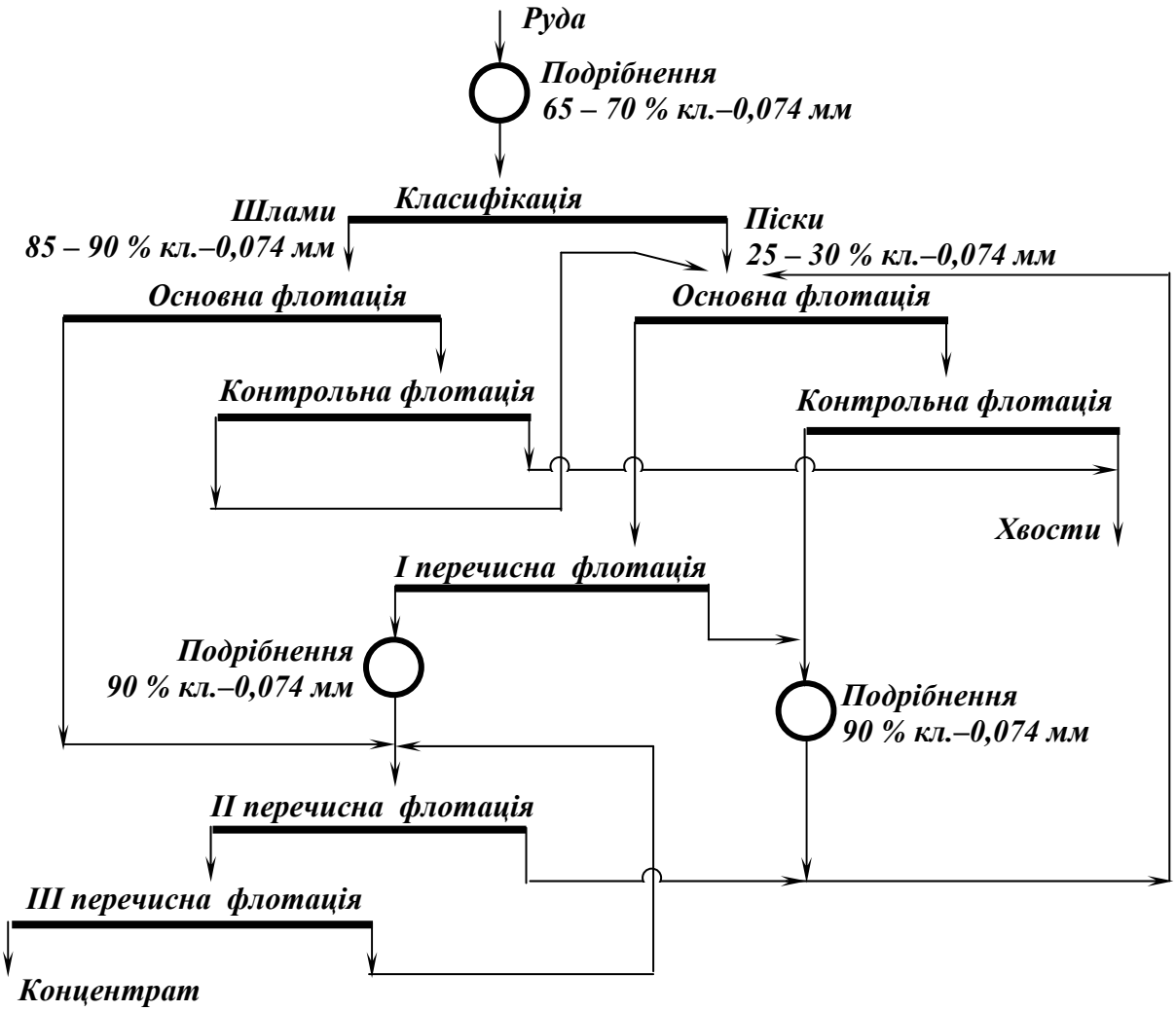


Рис. 4.7. Схема з роздільним збагаченням пісків і шламів.

Шкідливому впливу шламів при невеликому їхньому вмісті можна запобігти за допомогою реагентів-пептизаторів, які перешкоджають створенню шламових покрить на мінералах і бульбашках; порційної подачі реагентів, яка дозволяє підтримувати їхню більш постійну концентрацію у пульпі; реагентів, які знижують поглинальну здатність шламів (сірчистого натрію, гексаметафосфату та ін.).

При значному вмісті у руді тонких шламів схема збагачення може передбачати попереднє розділення руди на піскову і шламову фракції, роздільну їх обробку реагентами в різних режимах і подальшу сумісну флотацію обох фракцій (рис. 4.7).

Застосування схеми дозволяє врахувати різні фізичні й фізико-хімічні властивості мінералів піскової і шламової фракцій та оптимізувати їхню реагентну обробку перед флотацією.

При флотаційному збагаченні руд рідкісних металів, фосфоритів, залізних, марганцевих і деяких інших руд шлами спрямовують у відвал, оскільки їхнє збагачення є економічно недоцільним.

4.9. Розрахунок схем флотації

При розробці проекту збагачувальної фабрики методика розрахунку кількісних схем збагачення і в тому числі схем флотації виконується в такій послідовності:

– по-перше, розраховується принципова схема збагачення за всіма компонентами. У результаті розрахунку визначаються показники, що характеризують живлення і кінцеві продукти циклів;

– по-друге, кожен із циклів розраховується за головними для нього показниками.

Однак, перш ніж приступити до розрахунку схеми, визначають необхідне і достатнє число вихідних показників:

– загальне число вихідних показників:

$$N = c(n_p - a_p + 1) - 1, \qquad (4.3)$$

де c – число розрахункових компонентів, $c = e + 1$; e – число обумовлених елементів, за якими розраховується схема; n_p – число продуктів розділення; a_p – число операцій розділення;

– число показників вилучення:

$$N_\varepsilon = n_p - a_p, \qquad (4.4)$$

– число вихідних показників, що характеризують продукти переробки:

$$N_n = c(n_p - a_p), \qquad (4.5)$$

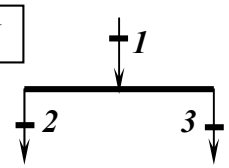
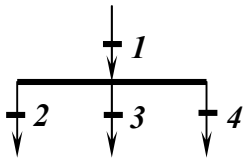
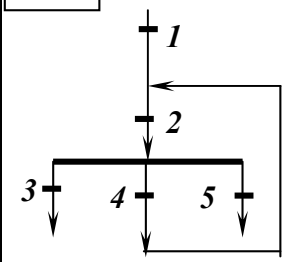
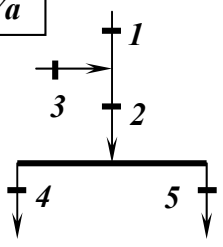
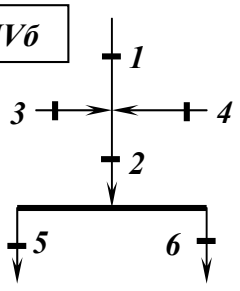
– число показників, що характеризують вихідну руду:

$$N_p = N - N_n. \qquad (4.6)$$

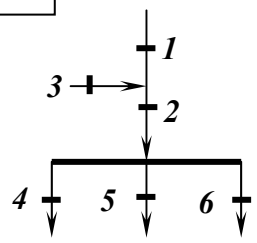
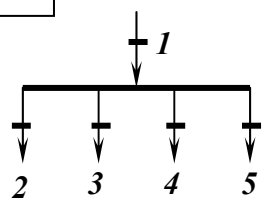
Після визначення необхідного і достатнього числа показників здійснюється їх вибір (числа показників вилучення, вмісту і виходів).

У число показників N і N_p не входить γ_1 (вихід живлення схеми, що розраховується), його вважають відомим $\gamma_1 = 100$ %. Звичайно при виконанні розрахунку схеми показники, які характеризують вихідний продукт, відомі із завдання на проектування. Тому, як правило, визначають число вихідних показників, які характеризують тільки продукти переробки. Переконавшись, що число вихідних показників достатнє для розрахунку схеми, приступають безпосередньо до розрахунку.

Таблиця 4.2. – Типові технологічні вузли та рівняння балансу для їх розрахунку

Схема типового вузла	Вихідні дані для розрахунків	Рівняння балансу
I 	γ_i , β_1, β_2, β_3	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$ $\gamma_1\beta_1 = \gamma_2\beta_2 + \gamma_3\beta_3$
II 	Двокомпонентна руда: $2\gamma_i$, β_1, β_2, β_3, β_4	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$ $\gamma_1\beta_1 = \gamma_2\beta_2 + \gamma_3\beta_3 + \gamma_4\beta_4$
	Трикомпонентна руда: γ_i , β_1',β_2',$\beta_3'\beta_4'$, β_1'', β_2'', β_3'', β_4''	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$ $\gamma_1\beta'_1 = \gamma_2\beta'_2 + \gamma_3\beta'_3 + \gamma_4\beta'_4$ $\gamma_1\beta''_1 = \gamma_2\beta''_2 + \gamma_3\beta''_3 + \gamma_4\beta''_4$
III 	γ_1 (або γ_3 , або γ_5), β_1, β_2, β_3, β_4, β_5	<u>1-й етап розрахунку:</u> $\gamma_1 = \gamma_3 + \gamma_5$ $\gamma_1\beta_1 = \gamma_3\beta_3 + \gamma_5\beta_5$ <u>2-й етап розрахунку:</u> $(\gamma_1 + \gamma_4)\beta_2 = \gamma_3\beta_3 + \gamma_4\beta_4 + \gamma_5\beta_5$ *за умовою* $\gamma_1 = \gamma_3 + \gamma_5$ $\gamma_4 = [\gamma_3(\beta_3 - \beta_2) + \gamma_5(\beta_5 - \beta_2)]/(\beta_2 - \beta_4)$
IVa 	$2\gamma_i$, $4\beta_i$	$\gamma_1 + \gamma_3 = \gamma_4 + \gamma_5$ $\gamma_1\beta_1 + \gamma_3\beta_3 = \gamma_4\beta_4 + \gamma_5\beta_5$
IVб 	$3\gamma_i$, $5\beta_i$	$\gamma_1 + \gamma_3 + \gamma_4 = \gamma_5 + \gamma_6$ $\gamma_1\beta_1 + \gamma_3\beta_3 + \gamma_4\beta_4 = \gamma_5\beta_5 + \gamma_6\beta_6$

Закінчення табл. 4.2

1	2	3
V 	$3\gamma_i$, β_1, β_3, β_4, β_5, β_6	$\gamma_1 + \gamma_3 = \gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6$ $\gamma_1\beta_1 + \gamma_3\beta_3 = \gamma_4\beta_4 + \gamma_5\beta_5 + \gamma_6\beta_6$
VI 	γ_1, $5\beta_i'$, $5\beta_i''$, $5\beta_i'''$	$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5$ $\gamma_1\beta_1' = \gamma_2\beta_2' + \gamma_3\beta_3' + \gamma_4\beta_4' + \gamma_5\beta_5'$ $\gamma_1\beta_1'' = \gamma_2\beta_2'' + \gamma_3\beta_3'' + \gamma_4\beta_4'' + \gamma_5\beta_5''$ $\gamma_1\beta_1''' = \gamma_2\beta_2''' + \gamma_3\beta_3''' + \gamma_4\beta_4''' + \gamma_5\beta_5'''$

За даними звітів про випробування збагачення даної корисної копалини і практики збагачувальних фабрик, що переробляють аналогічну сировину, приймаються чисельні значення вихідних показників по вилученню і вмісту корисного компонента для збагачених продуктів окремих операцій (концентратів).

При розрахунку схеми шляхом складання і розв'язування рівнянь балансу необхідно для кожного продукту встановити його вихід, вилучення і вміст у ньому розрахункового компонента (визначити відсутні показники). Для зручності розрахунку технологічна схема флотації розділяється на найпростіші типові вузли. Типові технологічні вузли, що найчастіше зустрічаються у схемах, і їх розрахункові рівняння наведені в табл. 4.2.

Після розрахунку технологічної схеми обирається основне і допоміжне обладнання. При виборі флотаційних машин для оснащення розрахованої технологічної схеми виходять головним чином з властивостей руди, можливостей отримання максимальних технологічних показників, мінімальних енергетичних витрат, простоти регулювання і експлуатації (див. п. 5.1.10). Крім флотомашин, для нормального функціонування флотаційного відділення необхідно передбачити допоміжне обладнання: контактні чани, реагентні живильники тощо (див. п. 5.2).

5. ФЛОТАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ

5.1. Флотаційні машини

5.1.1. Класифікація флотаційних машин

Флотаційні машини – збагачувальні апарати для розділення корисних копалин методом флотації, у яких здійснюються операції насичення флотаційної пульпи повітряними бульбашками (якщо пульпа не аерована до Ф. м.), їх диспергування та рівномірний розподіл в об'ємі пульпи; підтримання подрібненої корисної копалини в завислому стані (у механічних Ф. м.); мінералізація повітряних бульбашок – прикріплення зерен мінералу, який флотується, до бульбашок повітря (утворення флотаційних агрегатів); спливання мінералізованих агрегатів із формуванням шару мінералізованої піни; розвантаження піни, яка складається з мінералізованих бульбашок; вилучення та вивантаження залишкового (камерного) продукту, що містить у собі переважно завислі частинки нефлотованого продукту (відходи).

Флотаційні машини розрізняють за конструктивними ознаками, способом аерації та технологічним призначенням [4, 16, 28]. У більшості випадків при класифікації за визначальну ознаку приймають спосіб аерації (табл. 5.1).

Таблиця 5.1. – Класифікація флотаційних машин

Тип флотомашини	Спосіб аерації пульпи	Спосіб диспергування пульпи
Механічний	Засмоктування повітря з атмосфери	Мішалки різних конструкцій
Пневмомеханічний	Подача стисненого повітря від вентилятора, компресора	Мішалки або вібраційні пристрої різних конструкцій
Пневмогідравлічний	Самоаерація, або примусова подача стисненого повітря	Різні гідравлічні пристрої
Пневматичний	Подача стисненого повітря від вентилятора, компресора	Пористі перегородки, перфоровані патрубки
Електрофлотаційний	Електроліз води в машині	—
Машини зі змінним тиском	Виділення розчинених газів із пульпи при зміні тиску	—
Комбінований	Використання декількох способів	Використання декількох способів

Крім того, флотаційні машини підрозділяють за принципом переміщення пульпи на коритні, колонні й камерні.

Флотаційні машини *коритного типу* складаються з однієї камери, витягнутої в довжину. Вихідна пульпа надходить з одного кінця камери і переміщується по ній до протилежного, де видаляються хвости. Піна видаляється по всій довжині камери самопливом через бокові борти у жолоби. Рівень пульпи в усій камері однаковий і регулюється швидкістю розвантаження хвостів.

Флотаційні машини *колонного типу* являють собою вертикальні пристрої круглого, прямокутного або еліпсоподібного перетину. Вихідна пульпа, як правило, надходить у середню частину колони; концентрат видаляється з верхньої частини колони, а хвости – з нижньої.

Флотаційні машини *камерного типу* складаються з окремих камер, у яких встановлюються один або декілька аераторів. Залежно від способу переміщення пульпи із попередньої камери в наступну машини цього типу підрозділяються на камерні, прямотечійні камерні й камерно-прямотечійні.

У *камерних машинах* рівень пульпи регулюється в кожній камері. Пульпа потрапляє з однієї камери в іншу через спеціальний розвантажувальний карман. У цих машинах при роботі імпелера утворюється невеликий вакуум, що дозволяє підсмоктувати в аератор промпродукти флотації і здійснювати в одній машині декілька операцій. Недоліками камерних машин є більш складний нагляд через необхідність регулювання рівня пульпи у кожній камері; обмеження продуктивності машини по потоку продуктивністю імпелера; нестабільність аерації при коливаннях потоку пульпи.

У *прямотечійних камерних машинах* пульпа тече вздовж машини самопливом і рівень пульпи регулюється тільки в останній камері. При цьому однаковий дебіт пульпи, що проходить через аератор, забезпечує постійність її аерації, що виключає недоліки, властиві камерним машинам. Для проходження пульпи в міжкамерних перегородках по ширині камери передбачені великі отвори, нижній рівень яких знаходиться на рівні надімпелерного диску, верхній – на 300 – 400 мм нижче рівня пульпи. Недоліком прямотечійних машин є пониження рівня пульпи вздовж машини, внаслідок чого в кожній камері встановлюється власна висота пінного порогу та власна висота лопатей пінознімача.

Камерно-прямотечійні машини збираються з секцій, які складаються з декількох камер. Перша камера називається всмоктувальною, пульпа до неї подається безпосередньо на імпелер. Інші камери секції роблять прямотечійними. Рівень пульпи регулюється в останній камері кожної секції.

Крім того, існують так звані *монокамерні* флотаційні машини (механічного або пневмомеханічного типу), які складаються з однієї камери, що встановлюється на зливі млина (між ним і класифікатором). У цих машинах флотують пульпу грубоподрібнених матеріалів з метою виділення з циклу подрібнення частини вільних зерен мінералів.

Камерними звичайно бувають машини механічного й пневмомеханічного типу, коритними – машини всіх інших типів, колонними – машини пневматичного типу.

5.1.2. Вимоги до флотаційних машин

Процес флотації здійснюється у флотаційних машинах різних конструктивних типів. Призначення флотомашин – створення умов для змішування пульпи з тонкодисперсним повітрям, забезпечення прилипання мінеральних частинок до бульбашок, вилучення створених комплексів у пінний шар і виділення пінного продукту з водного середовища [2, 21].

До флотаційних машин висувають такі вимоги:

– безперервність процесу;

– перемішування пульпи, яке забезпечує підтримку в завислому стані найбільш крупних частинок і виключення відкладення грубих частинок біля стінок або в кутах камери (замулювання);

– рівномірна й достатня аерація пульпи в усьому об’ємі камери;

– створення спокійної зони піноутворення на поверхні пульпи;

– можливість регулювання висоти рівня пульпи і піни, циркулюючого навантаження і аерації пульпи;

– мінімальний знос вузлів аератора при заданій крупності й абразивності мінеральних частинок;

– найбільш повна автоматизація процесу флотації.

Крім того, флотаційна машина повинна задовольняти таким загальним технічним вимогам, як надійність у роботі, мале споживання електроенергії, простота конструкції, обслуговування і ремонту тощо. Також при виборі машини слід ураховувати ряд характерних особливостей, які впливають на технологічні показники:

– оптимальну крупність бульбашок, яка забезпечує найбільшу повноту вилучення з усіх класів руди, що надходять у процес;

– стабільність потоків пульпи, повітря, рівнів пульпи й піни, циркулюючих потоків у камері, а також можливість їх тонкого регулювання;

– можливість більш повного переводу мінералізованих бульбашок у пінний шар, швидкого і повного видалення мінералізованої піни з машини;

– зручне і просте розвантаження відходів;

– легкий пуск після зупинки.

При збагаченні корисних копалин в основному застосовуються флотаційні машини механічного, пневматичного та пневмомеханічного типів.

5.1.3. Диспергування повітря та аерація пульпи у флотаційних машинах

У флотаційних машинах диспергування повітря та аерація пульпи досягаються механічною дією на струмінь повітря, що засмоктується із атмосфери або подається під тиском, пропущенням повітря крізь дрібні отвори, виділенням з об'єму пульпи розчинених у ній газів, розкладанням води електролізом [3].

Диспергування повітря механічною дією – основний спосіб аерації пульпи у машинах механічного, пневмомеханічного та пневмогідравлічного типів. Переміщення струменів повітря і рідини в аераторах цих машин характеризується розвиненою турбулентністю, що приводить до появи сил, різних за значенням і напрямками. Ці сили забезпечують не тільки розрив струменя повітря і створення дрібних бульбашок, але й розрив рідини з утворенням кавітаційних порожнин, які заповнені парами води або розчиненими газами. При збільшенні швидкості V переміщення струменя повітря відносно рідини, турбулентності руху і зменшення поверхневого натягу на межі «газ – рідина» $\sigma_{гр}$ ефективність диспергування зростає, а крупність створених бульбашок зменшується. Розмір бульбашок d можна визначити за формулою:

$$d = D^{0,7}(\sigma_{гр} / K'_p)^{0,6} \cdot \frac{1}{V^{1,2}}(\rho_p / \rho_г)^{0,2}, \qquad (5.1)$$

де D і K'_p – початковий розмір і коефіцієнт опору бульбашок; ρ_p і $\rho_г$ – густина рідини і газу.

Середній розмір бульбашок у механічних флотаційних машинах складає близько 1 мм. Струмінь повітря звичайно вводиться у пульпу за допомогою імпелера. Щоб викинути в камеру пульпо-повітряну суміш, імпелер повинен створити статичний напір дещо більший, ніж напір $H_п$ пульпи в камері на рівні лопатей імпелера. Статичний напір $H_с$, що створюється імпелером, визначається за формулою:

$$H_с = \psi V_I^2 / 2g, \qquad (5.2)$$

де ψ – коефіцієнт, що залежить від конструкції імпелера та умов роботи (для імпелера без статора ψ = 0,5 – 0,7; для імпелера зі статором

$\psi = 0{,}75 - 0{,}85$); V_1 – окружна швидкість імпелера.

Імпелер починає підсмоктувати повітря тільки при певній критичній швидкості V_0:

$$H_c = H_n = \psi V_0^2 / 2g. \qquad (5.3)$$

Напір H, що спричиняє аерацію пульпи, дорівнює надлишковому напору над критичним:

$$H = (V^2 - V_0^2)\psi / 2g = K(V^2 - V_0^2). \qquad (5.4)$$

При постійному дебіті пульпи й різних значеннях окружної швидкості обертання імпелера об'єм повітря, що вкидається в камеру, визначається співвідношенням:

$$Q_1 / Q_2 = K_1(V_1^2 - V_0^2)/(V_2^2 - V_0^2),$$

де Q_1 і Q_2 – об'єм повітря, що вкидається у камеру зі швидкістю V_1 і V_2; K_1 – коефіцієнт пропорційності.

Аерація пульпи в камері пропорційна об'єму повітря, що вкидається в камеру:

$$a_1 / a_2 = K(V_1^2 - V_0^2)/(V_2^2 - V_0^2), \qquad (5.5)$$

де a_1 і a_2 – аерація пульпи.

При постійній продуктивності імпелера по пульпі аерація прямо пропорційна різниці квадратів фактичної і критичної окружної швидкості обертання імпелера. Збільшення окружної швидкості збільшує аерацію, але при цьому зростають сили інерції, що відривають частинки від бульбашок, тому значення окружної швидкості обертання імпелера в сучасних флотомашин не перевищує 10 м/с. Аерація зростає і при зменшенні критичної швидкості, що визначається тиском стовпа пульпи в камері. У результаті зменшення висоти камери приводить до збільшення аерації.

Створення бульбашок при проходженні повітря крізь пористі перегородки (тканину, пористу гуму, пористу кераміку та ін.) є основним способом диспергування повітря й аерації пульпи в машинах пневматичного типу.

Якщо при виході газу з отвору d_n пористої перегородки утворюється бульбашка діаметром d й об'ємом $\pi d^3 / 6$, то вона відриватиметься під дією гравітаційної сили:

$$F = \frac{\pi d^3}{6}(\rho_p - \rho_г)g \qquad (5.6)$$

і утримуватиметься силою F_n поверхневого натягу, яка діє по пери-

метру πd_n отвору:

$$F_n = \pi d_n \sigma_{гр}. \qquad (5.7)$$

З умови $F - F_n$ визначимо граничний розмір бульбашки при відриві від пористої перегородки:

$$d = \sqrt[3]{6\sigma_{гр} d_n / [(\rho_p - \rho_г) g]}. \qquad (5.8)$$

З формули (5.8) витікає, що підвищення дисперсності повітряних бульбашок досягається зниженням поверхневого натягу й діаметра отворів пористої перегородки.

Надлишковий тиск вхідного газу порівняно з вихідним обумовлюється необхідністю подолання протидії надлишкового тиску всередині бульбашки, статичного тиску стовпа рідини в апараті й опорів при проходженні отворів пористої перегородки. При невеликих розмірах отворів перегородки надлишковий тиск подаваного повітря може бути вище статичного тиску рідини в апараті. На практиці прагнуть підтримувати такі значення надлишкового тиску і витрати повітря, а також застосовувати пористі перегородки з таким розміром отворів, щоб можна було отримувати тонкодисперсні бульбашки повітря.

Середній розмір бульбашок у пневматичних флотаційних машинах складає 3 – 4 мм. При витіканні стисненого повітря крізь рухомі пористі перегородки або в рухомі потоки пульпи розміри бульбашок зменшуються внаслідок різальної дії потоків пульпи.

Створення бульбашок при виділенні газів із розчинів є основним способом аерації пульпи у флотаційних машинах зі змінним тиском (вакуумних і компресійних).

Відповідно до закону Генрі, розчинність газів зростає при підвищенні тиску на рідину і, навпаки, зменшується при пониженні тиску, що приводить до виділення надлишково розчинених газів у вигляді бульбашок. При цьому розмір $d_{\min}$ бульбашок, здатних існувати у воді, прямозалежний від значення поверхневого натягу $\sigma_{гр}$ і зворотнозалежний від величини пересичення розчину газами ΔC або зниження тиску Δp (за умови початкової насиченості розчину газами):

$$d_{\min} = 2\sigma_{гр} / (k\Delta C) = 2\sigma_{гр} / \Delta p, \qquad (5.9)$$

де k – постійна Генрі.

Число зародків *n* бульбашок, які утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу, визначається рівнянням Я. Б. Зельдовича:

$$n = (bD / d_{\min}) \sqrt[4]{8\pi\sigma_{гр} / (KT)}, \qquad (5.10)$$

де b – коефіцієнт пропорційності; D – аналог коефіцієнта дифузії; K – постійна Больцмана; T – абсолютна температура.

З урахуванням рівняння (5.9) число зародків бульбашок визначатиметься:

$$n = (k\Delta C / 2\sigma_{гр})^4 bD\sqrt{8\pi D/(KT)}. \qquad (5.11)$$

З рівняння (5.11) витікає, що число зародків бульбашок газу, які виділяються з розчину, буде тим більше, чим вище пересичення газами і чим менше поверхневий натяг на межі розділу «газ – рідина». Виділення розчинених газів поліпшується в присутності тонких гідрофобних частинок, оскільки чим більше гідрофобність поверхні, тим слабше її зв'язок з молекулами води. Отже, робота на створення зародків мікробульбашок, яка пов'язана з розривом зв'язків між молекулами на поверхні розділу «мінерал – вода», менша роботи по розриву зв'язків між молекулами води.

Явища розчинення і виділення розчинених газів спостерігаються також у пульпі механічних, пневмомеханічних і пневмогідравлічних машин, які характеризуються великими перепадами тиску, особливо в зоні аераторів.

Створення бульбашок газів при електролізі є основним способом аерації пульпи в електрофлотаційних машинах.

Мінімальна напруга, необхідна для початку електролізу води, складає звичайно 1,6 – 1,7 В. На поверхні катоду виділяються бульбашки водню, а на поверхні аноду – бульбашки кисню. Крупність утворюваних бульбашок залежить від умов електролізу, ступеня шорсткості й кривизни поверхні електродів, поверхневого натягу на межі розділу фаз та температури пульпи.

5.1.4. Механічні флотаційні машини

У флотаційних машинах механічного типу диспергування повітря й аерація пульпи досягаються механічною дією на струмінь повітря, що засмоктується із атмосфери за допомогою імпелера (мішалки).

Механічні флотаційні машини застосовують для флотації пульп звичайної крупності (максимальна крупність до 1 мм при вмісті класу –0,074 мм не менше 50 %) у розвинутих схемах флотації, що вимагають регулювання рівня пульпи на малому числі камер. Вони забезпечують безнасосне переведення промпродуктів з попередньої операції в наступну. Машини механічного типу застосовуються на збагачувальних фабриках малої виробничої потужності при відсутності повітряного господарства, а також у перечисних

операціях і циклах поділу колективних концентратів із відносно невеликими виходами. Механічні флотомашини є найбільш універсальними, тому їх використовують для збагачення багатьох корисних копалин [25, 28].

Механічні флотаційні машини типу ФМ (Україна) (рис. 5.1) складаються з послідовного ряду двокамерних секцій, де перша камера є всмоктувальною, а друга – прямотечійною [11]. Всмоктувальна камера має карман ***1***, з'єднаний із центральною частиною імпелера ***3*** патрубком ***2***.

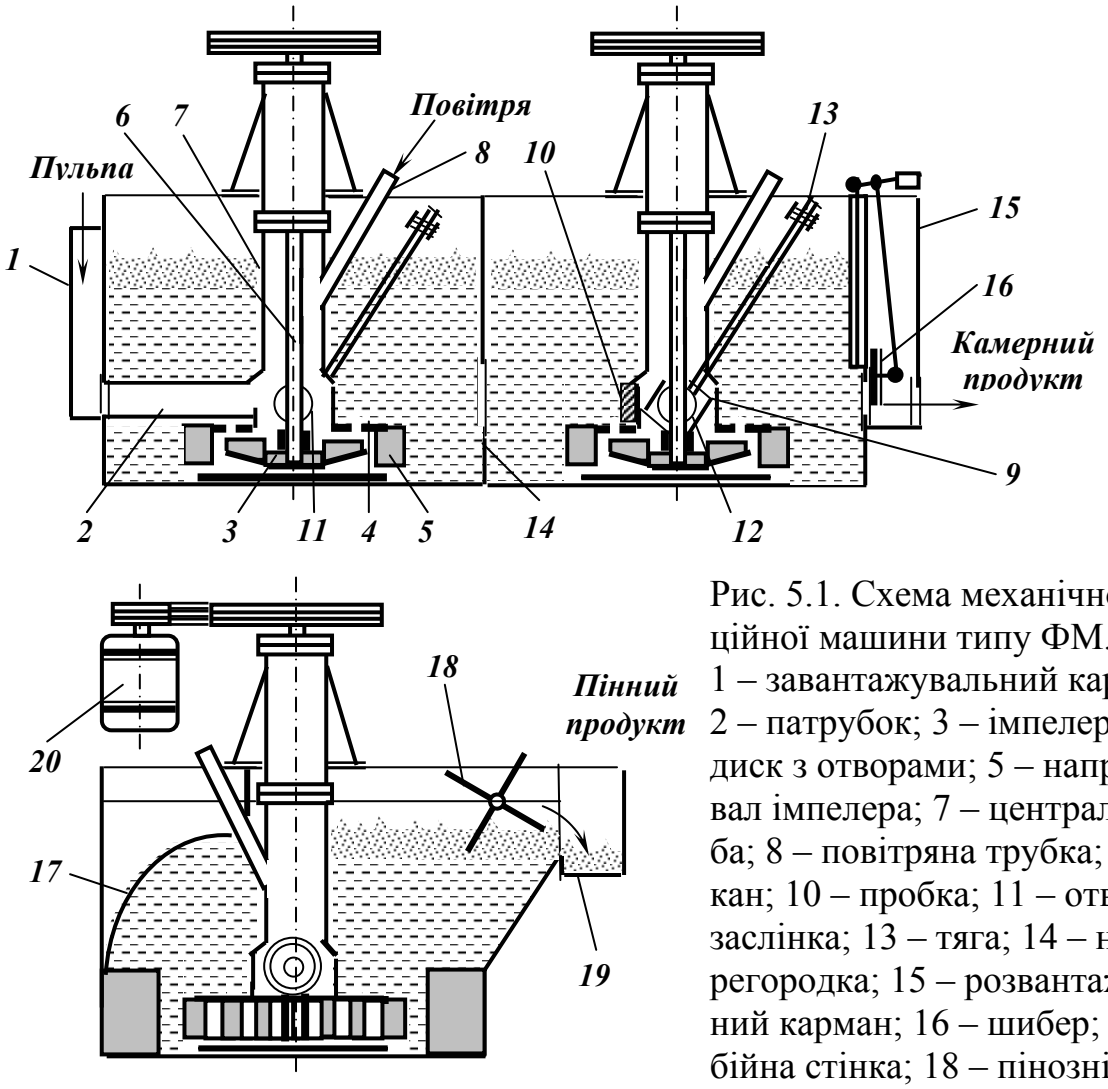


Рис. 5.1. Схема механічної флотаційної машини типу ФМ.
1 – завантажувальний карман; 2 – патрубок; 3 – імпелер; 4 – диск з отворами; 5 – напрямні; 6 – вал імпелера; 7 – центральна труба; 8 – повітряна трубка; 9 – стакан; 10 – пробка; 11 – отвір; 12 – заслінка; 13 – тяга; 14 – напівперегородка; 15 – розвантажувальний карман; 16 – шибер; 17 – відбійна стінка; 18 – пінознімач; 19 – жолоб; 20 – електродвигун.

Над імпелером знаходиться статор, який складається з диска 4 з отворами і напрямних 5, розташованих під кутом 60° до радіуса. Вал імпелера 6 поміщений у центральну трубу 7, верхня частина якої герметично з'єднана з корпусом підшипника. Повітря, кількість якого регулюється, засмоктується через трубку 8. Нижня частина центральної труби переходить у стакан 9, з'єднаний із надімпелерним диском. У бокових стінках стакана є отвори, до одного з яких у

всмоктувальній камері приєднується патрубок 2. У прямоточній камері цей отвір закритий пробкою 10. Крім того, у стакані є ще два отвори 11, розташовані один проти одного, які слугують для підводу промпродуктів (якщо необхідно). Один із цих отворів приєднується до промпродуктового патрубка, а інший закривається заслінкою 12. при цьому без зупинки машини ступінь відкриття отвору можна змінювати тягою 13, чим регулюється кількість пульпи, що надходить на імпелер. Всмоктувальна і прямотечійна камери розділені напівперегородкою 14 і являють собою прямотечійну машину з однаковим рівнем пульпи. Рівень пульпи регулюється спеціальним пристроєм у кінці прямотечійної камери. Пристрій складається з короба 15 з отворами на протилежних стінках. Ширина отвору на стінці прямотечійної камери регулюється шибером 16; протилежний отвір слугує для підключення наступної двокамерної секції або для виводу з машини камерного продукту.

При роботі флотаційної машини підготовлена пульпа подається у приймальний карман 1. При обертанні імпелера пульпа засмоктується в камеру патрубком 2 і перемішується. При цьому пульпа ежектує атмосферне повітря і насичується ним. Імпелер викидає у камеру пульпо-повітряну суміш, у результаті її турбулізації створюється велика кількість дрібних бульбашок. У камері при зустрічі з бульбашками оброблені реагентами частинки закріплюються на них і створюють комплекс «мінеральна частинка – повітряна бульбашка».

Мінералізовані бульбашки спливають на поверхню пульпи та утворюють пінний шар. Верхня частина задньої стінки камери флотомашини (відбійна стінка ***17***) плавно вигнута в бік пінознімача. Пінний продукт (концентрат) видаляється пінознімачем ***18*** з одного боку камери в жолоб ***19*** і спрямовується на зневоднення або перечищення. Нефлотований матеріал переміщується у наступну камеру, де процес флотації продовжується, або видається з кінцевої камери як камерний продукт (відходи). Рівень пульпи в секціях підтримується шиберами з електроприводом.

Імпелер флотаційної машини типу ФМ (рис. 5.2 ***а***) являє собою увігнутий диск ***1*** з шістьома радіальними лопатками ***2*** і маточиною ***3***. Статор (рис. 5.2 ***б***) складається з диску ***4*** з лопатками ***5***, встановленими під кутом 60° до радіуса, і отворами ***6*** для подачі циркуляційного потоку пульпи на імпелер.

Наявність статора з косо поставленими лопатками, розташованими тангенціально до потоку пульпи, що викидається, і подача на імпелер циркуляційного потоку пульпи через отвори в статорі дозволяють суттєво збільшити кількість засмоктаного повітря.

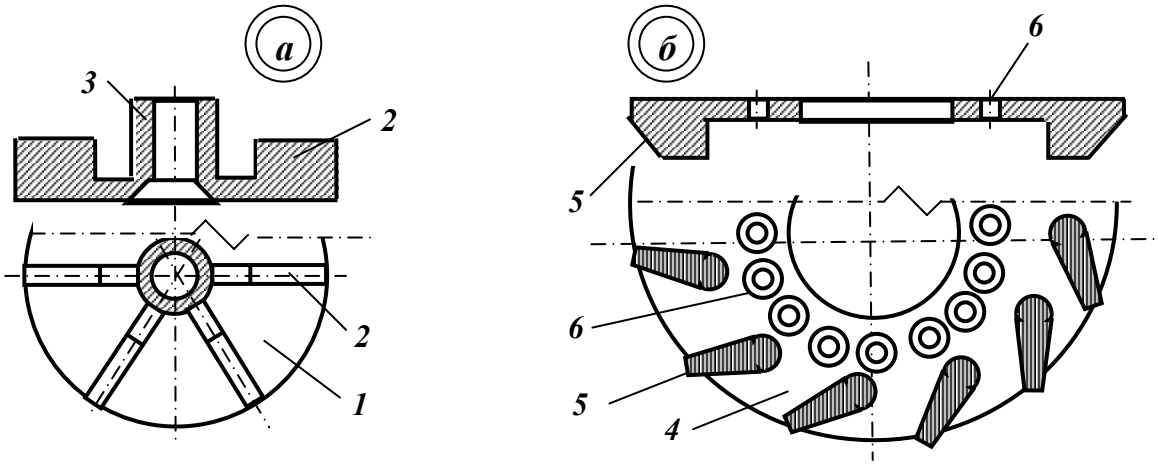


Рис. 5.2. Імпелер (*а*) і статор (*б*) флотаційної машини типу ФМ.
1 – диск імпелера; 2 – радіальні лопатки імпелера; 3 – маточина імпелера;
4 – диск статора; 5 – лопатки статора; 6 – циркуляційні отвори.

Флотомашини ФМ випускаються з місткістю камер від 0, 2 до 6,3 м^3.

Флотаційна машина з киплячим шаром типу ФКМ-6,3 (Росія) (рис. 5.3) за конструкцією відрізняється від машин типу ФМ тим, що:

– усередині камери на висоті 500 – 550 мм від дна камери ***2*** встановлюється решітка ***1*** з кутків, живий перетин щілин якої складає 18 – 20 % усієї її площі;

– на передній стінці камери із зовнішньої або внутрішньої сторони встановлюється жолоб ***5*** постійного перетину, який з'єднаний трубою ***6*** з ковпаком надімпелерної труби ***3***. Жолоб слугує для відбору через щілину ***4*** циркуляційного потоку на імпелер з верхньої зони камери [3, 11].

Решітка забезпечує гасіння турбулентності потоків і їхній рівномірний розподіл по всьому горизонтальному перетину камери. У результаті цього над решіткою створюється киплячий шар мінеральних частинок і повітряні бульбашки разом із потоками рідини рухаються криволінійними каналами, які утворюються завислими частинками. Це забезпечує багаторазове зіткнення бульбашок із мінеральними частинками і більш тривалий час їхнього контакту, ніж у машинах типу ФМ. Поряд із цим різке зменшення турбулентності потоків у зоні мінералізації і флотації дозволяє звести до мінімуму демінералізацію повітряних бульбашок, а наявність висхідних потоків, спрямованих до пінного порога, прискорює вивід мінералізованих бульбашок з камери. Усе це дозволяє підвищити швидкість флотації, а іноді й крупність флотованих частинок.

Крім того, пульпа, що повертається на імпелер ***8*** і статор ***7*** через щілину ***4***, має низьку густину і не містить крупних абразивних частинок, що сприяє збільшенню терміну служби аератора.

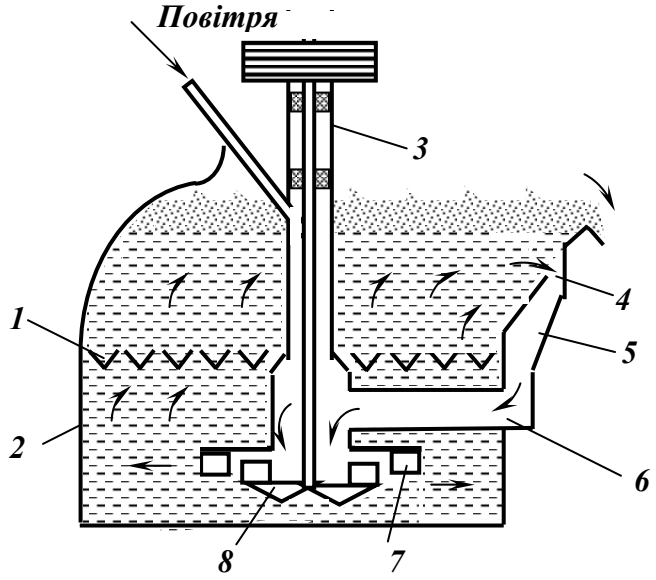


Рис. 5.3. Схема флотаційної машини типу ФКМ-6,3.
1 – решітка; 2 – камера;
3 – надімпелерна труба;
4 – щілина циркуляційного потоку; 5 – жолоб;
6 – з'єднувальна труба;
7 – статор; 8 – імпелер.

Машину ФКМ-63 використовують для збагачення гірничо-хімічної сировини флотаційної крупності, а також для руд кольорових металів.

Флотаційна машина типу МФУ 12 (Україна) (рис. 5.4) – прямотечійна, шестикамерна, застосовується для збагачення вугілля. Вона складається з двох трикамерних секцій, які з'єднані між собою проміжним пристроєм шиберного типу з перепадом висот 300 мм. Машина обладнана дворядним пінознімачем із шарнірно підвішеними лопатками й автоматичними регуляторами рівня пульпи в кожній секції [4, 17].

Камера машини ***1*** має прямокутну форму з вертикальними стінками, скошеними у нижній частині. У кожній камері є блок-аератор ***2*** з відцентровим імпелером ***3*** і стержневим статором ***4***. При роботі імпелера повітря засмоктується в камеру через повітряний патрубок ***5*** і центральну трубу ***6***. Вихідна пульпа надходить у першу камеру з приймального кармана, потрапляє у блок-аератор ***2*** і викидається у камеру. З першої камери в другу пульпа надходить через отвір у перегородці. Ця ж пульпа перетікає з другої камери у третю. У четверту камеру вона потрапляє через проміжний карман, з якого через отвори в перегородках – у п'яту і шосту камери. Процес флотації у кожній камері однаковий. Пінний продукт дворядними пінознімачами *7* з шарнірно підвішеними лопатками видаляється у жолоби ***8***, розташовані по обидві сторони машини. Камерний продукт перетікає з камери в камеру і видаляється з останньої через розвантажувальний карман.

У машині МФУ-12 використаний принцип двошарової аерації й агітації пульпи по висоті камери, розподіл зон аерації й агітації. Принцип пошарової аерації й агітації є доцільним для флотаційних машин великої місткості, оскільки зі збільшенням місткості зростає їхня глибина. Це призводить до необхідності збільшення здатності твердої фази до зависання і циркуляції пульпи в нижній зоні камери.

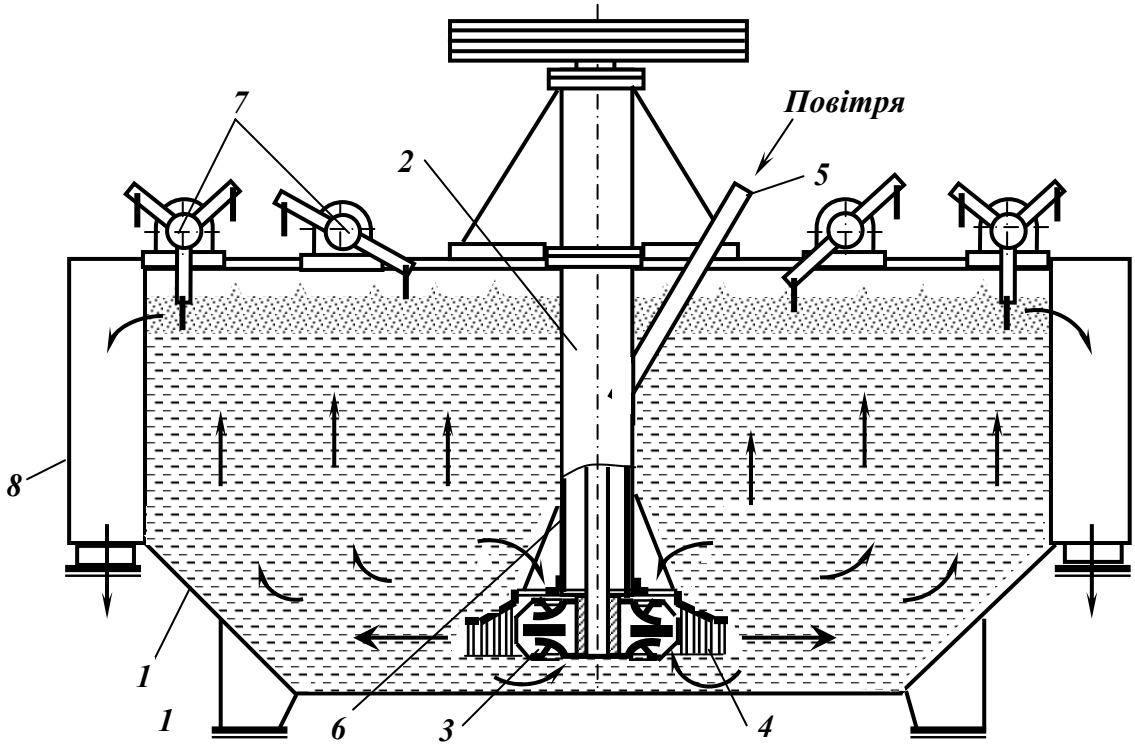


Рис. 5.4. Схема механічної флотаційної машини типу МФУ-12.
1 – флотаційна камера; 2 – блок-аератор; 3 – імпелер; 4 – статор; 5 – повітряний патрубок; 6 – центральна труба; 7 – пінознімачі; 8 – жолоб пінного продукту.

Цим умовам задовольняють наявність у машині осьового імпелера в блоці-аераторі та його розташування біля дна камери. Конструкція елементів вузла аерації – відцентрового імпелера і статора (рис. 5.5) – дозволила отримати високу аераційну характеристику машини.

Особливість конструкції відцентрового імпелера (рис. 5.5 ***а***) полягає в наявності консольних лопаток ***1***, які виступають за межі верхнього ***2*** і нижнього ***6*** дисків, і великої площі контакту пульпи з повітряним середовищем, що забезпечує високу продуктивність аератора по повітрю. Верхню ***3*** і нижню ***5*** кільцеві щілини використовують для надходження пульпи, а кільцеву щілину ***4*** – для надходження повітря. Стержневий статор (рис. 5.5 ***б***) являє собою диск *7* із закріпленими на ньому стержнями ***8***.

Процес флотації протікає таким чином: вихідна пульпа з приймального кармана надходить у першу камеру флотомашини, де потрапляє у відцентровий імпелер через верхню кільцеву щілину, яка утворена верхнім диском і центральною трубою, і через нижню кільцеву щілину, утворену нижнім диском імпелера і його маточиною. Одночасно на імпелер надходить повітря з атмосфери, яке засмоктується через повітряний патрубок, у результаті чого відбувається насичення пульпи повітрям (аерація). При обертанні імпелера його лопатки викидають пульпо-повітряну суміш у радіальному напрямку на вигнуті ряди стержнів статора. При цьому відбувається інтенсивне дро-

блення бульбашок повітря (диспергування). Аерована пульпа надходить у флотаційну камеру, де частинки вугілля прилипають до бульбашок повітря. Мінералізовані бульбашки спливають на поверхню пульпи й утворюють пінний шар, який видаляється пінознімачами.

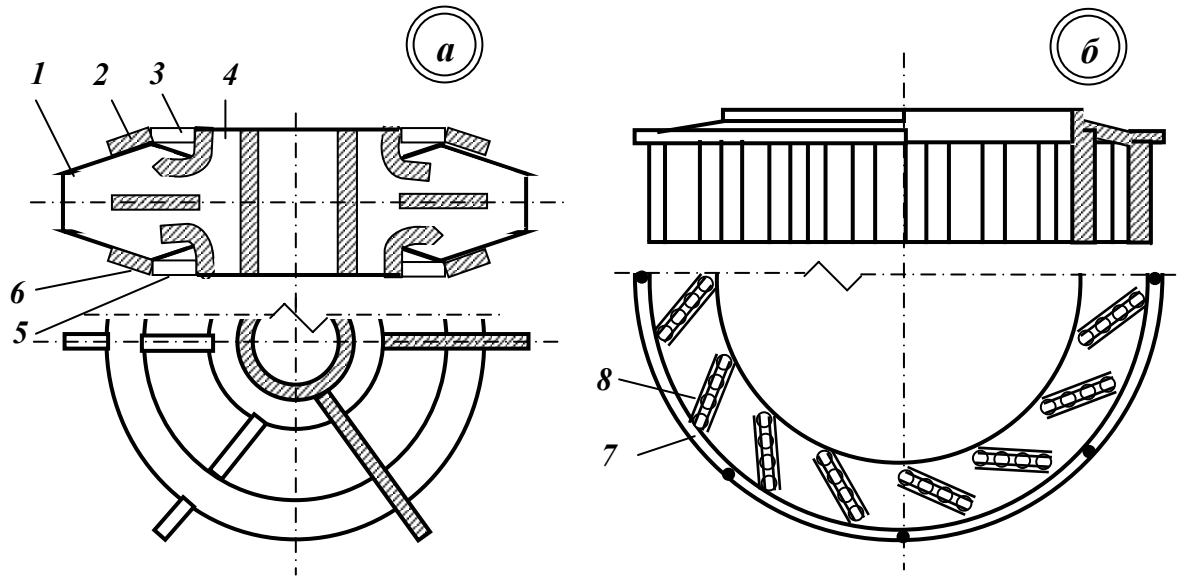


Рис. 5.5. Відцентровий імпелер (*а*) і стержневий статор (*б*) флотаційної машини МФУ-12 (1 – консольні лопатки; 2 – верхній диск імпелера; 3 – верхня кільцева щілина для пульпи; 4 – кільцева щілина для повітря; 5 – нижня кільцева щілина для пульпи; 6 – нижній диск імпелера; 7 – диск статора; 8 – стержні).

Перевагами машин типу МФУ є висока продуктивність, поліпшений гідродинамічний режим, прямотечійний рух пульпи в камері, що знижує витрату електроенергії. Флотомашини типу МФУ випускаються з місткістю камер від 6,3 до 36 м^3.

Флотаційна машина типу «Денвер Суб-А» (США) – прямотечійна з одно- або двостороннім зйомом піни (рис. 5.6). Машина застосовується в основному в перечисних операціях і при селекції колективних концентратів, оскільки забезпечує повернення промпродуктів без застосування насосів [11, 31].

Флотаційна машина типу «Денвер Суб-А» відрізняється від флотомашин типу ФМ конструкцією аератора (рис. 5.7).

Замість надімпелерного диску в машині «Денвер Суб-А» встановлений статор – диск з радіальними лопатками, у якому отвори замінені клиноподібними виїмками. Клиноподібні виїмки у диску статора слугують для спрямування частини пульпо-повітряної суміші, яка викидається імпелером, до центральної труби, що забезпечує більш рівномірний розподіл повітря в камері. Імпелер являє собою диск із шістьма клиноподібними лопатками. Повітря в камеру або за-

смоктується з атмосфери, або подається від повітродувки.

Флотомашини «Денвер Суб-А» випускаються з місткістю камер від 3,3 до 11,3 м^3.

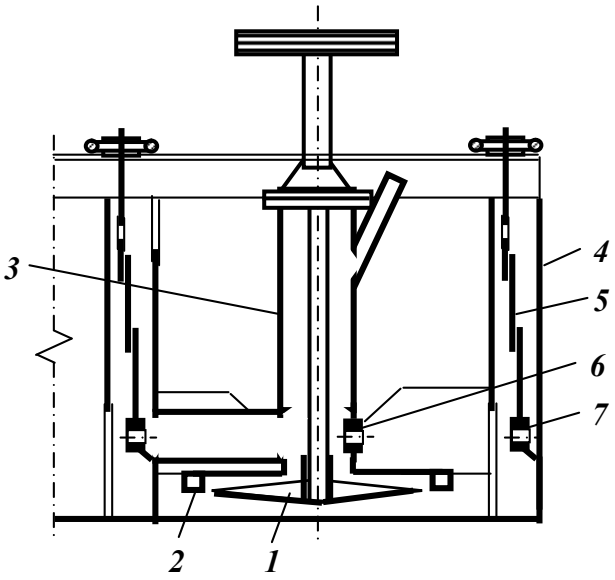
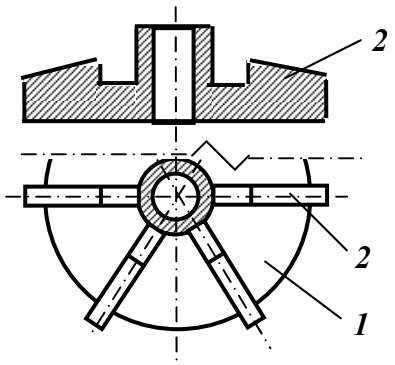


Рис. 5.6. Схема механічної флотаційної машини типу «Денвер Суб-А».
1 – імпелер; 2 – статор; 3 – центральна труба; 4 – карман; 5 – шибер для регулювання рівня пульпи; 6 – циркуляційний отвір для подачі пульпи на імпелер; 7 – отвір для видалення крупнозернистого матеріалу.



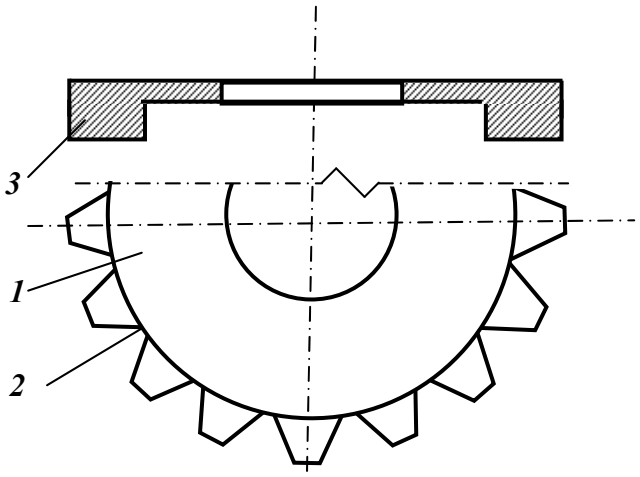


Рис. 5.7. Імпелер флотаційної машини «Денвер Суб-А».
1 – диск імпелера; 2 – радіальні лопатки імпелера.
Рис. 5.8. Статор флотаційної машини «Денвер Суб-А».
1 – диск статора; 2 – клиноподібні виїмки статора;
3 – радіальні лопатки статора.

Флотаційна машина типу «Фагергрін» (США) складається з прямотечійних двокамерних секцій [11, 31]. Камери ***1*** (рис. 5.9) мають прямокутну або квадратну форми з вертикальними стінками, скошеними у нижній частині. У кожній камері є блок-аератор з аератором типу 1 + 1, який виконано з суцільнолитих ротора ***2*** і статора ***3***.

При обертанні ротора через центральну трубу ***4*** з атмосфери засмоктується повітря, а знизу – пульпа. Повітря і пульпа змішуються в середині ротора і завдяки невеликому зазору між ротором і статором

турбулентні потоки значною мірою гасяться. Пульпа через отвори у статорі викидається в камеру в радіальному напрямку, що сприяє більш рівномірному розподілу повітряних бульбашок по об'єму камери. Для створення спокійної зони піноутворення на центральній трубі встановлений конічний перфорований заспокоювач ***5***. У камерах великого об'єму для підсилення циркуляції пульпи встановлюється перфороване фальшиве днище *7*, яке не торкається стінок камери. Пульпа, яка викинута ротором до стінок камери, проходить між основним і фальшивим днищем і через циркуляційну трубу ***6*** засмоктується всередину ротора. Така циркуляція запобігає осадженню матеріалу на дно камери. Знімання піни може бути одно- або двостороннім, а також здійснюватися самопливом. Камерний продукт видаляється з машини через розвантажувальний карман в останній камері.

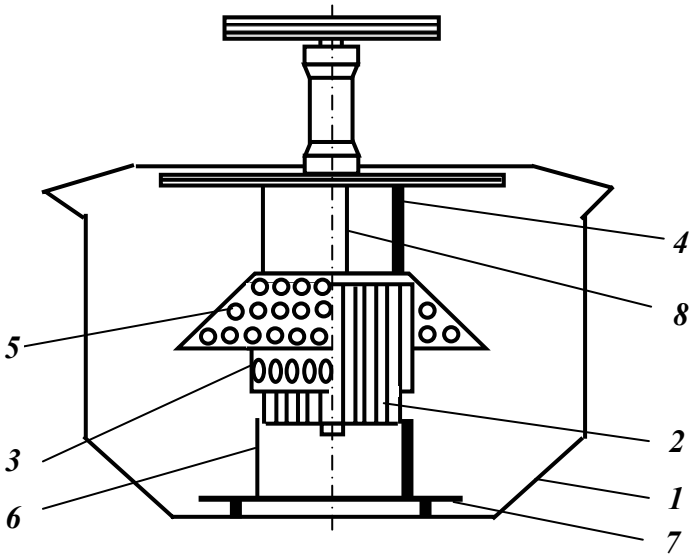


Рис. 5.9. Схема механічної флотаційної машини типу «Фагергрін».
1 – корпус камери; 2 – ротор; 3 – статор; 4 – центральна труба; 5 – заспокоювач; 6 – циркуляційна труба; 7 – перфороване фальшиве днище; 8 – вал.

Ротор (рис. 5.9, 2) являє собою пустотілий циліндр з 6 – 10 радіальними лопатками ***1***, які закінчуються трапецієподібними потовщеннями ***2***. Статор виконаний у вигляді гнучкого циліндра ***4*** з овальними отворами ***6***, між якими з внутрішнього боку розташовані напівциліндричні ребра ***5***. Залежно від типорозміру флотаційної машини зазор між ротором і статором складає від 100 до 180 мм.

Пульпа в машину надходить самопливом через приймальний карман. Машина складається з окремих прямотечійних секцій, які встановлюються каскадно, що забезпечує самопливний рух пульпи через машину. Рівень пульпи регулюється зміною розміру прохідних отворів у проміжних і розвантажувальному карманах.

Флотомашини типу «Фагергрін» використовують для збагачення багатьох корисних копалин і випускаються з місткістю камер від 0,3 до 28,3 м^3.

Флотаційна машина типу «Мінемет» (Франція) – прямотечійна з однобічним зніманням піни (рис. 5.10). Машина відрізняється конс-

трукцією блока імпелера [31].

В імпелері машини «Мінемет» здійснюється роздільне введення пульпи й повітря на лопатки. Пульпа засмоктується імпелером із приймального кармана (розташованого за попередньою камерою) через трубу ***16*** й отвір ***1***, а повітря – через центральну трубу ***11*** та отвір ***6***.

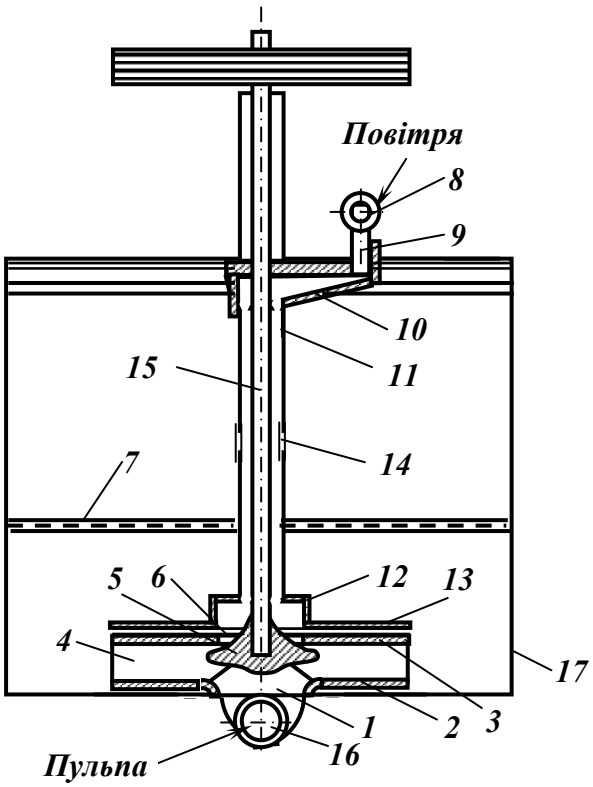


Рис. 5.10. Схема механічної флотаційної машини типу «Мінемет».
1– отвір у нижньому диску;
2 – нижній диск; 3 – верхній диск;
4 – радіальні лопатки імпелера;
5 – маточина імпелера;
6 – отвір у верхньому диску;
7 – заспокійлива решітка;
8 – вентиль; 9 – повітряний патрубок;
10 – повітряний ковпак;
11 – центральна труба; 12 – ковпак;
13 – змінний диск;
14 – отвори в центральній трубі;
15 – вал; 16 – труба введення пульпи;
17 – флотаційна камера.

Циркуляція пульпи в середині камери здійснюється при засмоктуванні пульпи через отвори ***14*** в центральній трубі ***11***. Пульпа і повітря змішуються в середині імпелера, а потім суміш викидається у камеру. При викиданні пульпо-повітряної суміші повітря диспергується механічною дією середовища. Основна мінералізація бульбашок здійснюється у нижній частині камери. Турбулентні потоки гасяться у нижній зоні встановленням заспокійливої решітки *7*, що забезпечує спокійне створення і знімання пінного шару при інтенсивному перемішуванні в донній зоні камери. Частинки, які не були флотовані в цій камері, разом із пульпою через отвір, що регулюється шиберним пристроєм, переходять у приймальний карман наступної камери і далі процес повторюється – пульпа по живильній трубі надходить під імпелер і т.д.

При необхідності в блок імпелера через патрубок ***9*** може подаватися стиснене повітря. Витрата стисненого або атмосферного повітря регулюється вентилем ***8***. Змінний диск ***13*** охороняє імпелер від замулювання при зупинках машини. Зазор між імпелером ***4*** і

диском ***13*** підтримуються мінімальними, завдяки чому підсмоктування пульпи з камери через зазор незначне.

Флотаційна машина фірми «Гумбольдт» (Німеччина) конструктивно мало відрізняється від машини «Мінемет» [19]. Основні відмінності полягають у конструкції блоку імпелера (рис. 5.11). Імпелер ***5*** являє собою похилий диск, на якому розташовані лопатки. Над імпелером поміщена статорна плита ***2***, на зовнішньому краї якої є короткі радіальні ребра ***4*** (статор), а між ребрами розташовані отвори ***3***. При обертанні імпелера ***5*** створюється різка зміна тиску і розрідження, внаслідок чого досягається інтенсивне перемішування й аерація пульпи.

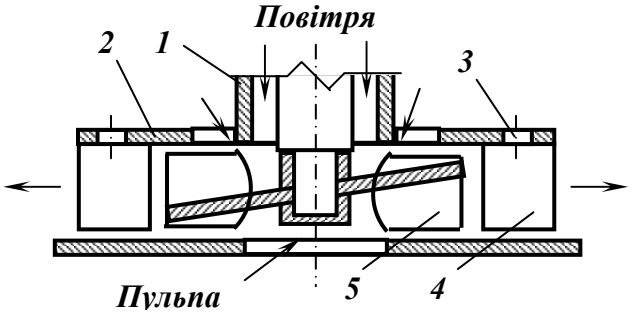


Рис. 5.11. Аератор флотомашини фірми «Гумбольдт».
1 – центральна труба;
2 – статорна плита; 3 – отвори;
4 – ребра статора; 5 – імпелер.

Флотаційні машини фірми «Гумбольдт» застосовуються для флотації калійних солей, залізних руд і кам'яного вугілля.

Флотаційна машина типу «Бут» (США) складається з прямотечійних двокамерних секцій, які встановлюються каскадно, внаслідок чого пульпа вздовж машини рухається самопливом [3, 11, 31]. Машина (рис. 5.12) складається з камер ***1***, які мають квадратну форму з вертикальними стінками, скошеними в нижній частині. Блок-аератор флотомашини складається з нижнього осьового імпелера ***2***, встановленого біля дна камери, і верхнього імпелера ***3*** зі статором ***4***. Імпелери насаджені на один вал ***6***. Верхній імпелер ***3*** являє собою хрестовину, лопати якої мають трапецієподібний перетин, що забезпечує відцентрово-осьову дію імпелера. Статор ***4*** є надімпелерним диском із радіальними лопатками. Нижній осьовий імпелер ***2*** (типу пропелера) перемішує пульпу в нижній частині камери і подає її до верхнього імпелера ***3***, який спрямовує пульпу вниз.

Повітря засмоктується через центральну трубу в зону імпелера. Завдяки гідравлічному підпору, який утворюється нижнім імпелером, пульпо-повітряна суміш викидається не вниз, а радіально – на лопатки статора, де повітря додатково диспергується і знижується турбулентність потоків пульпи. Зйом піни двосторонній і здійснюється самопливом.

Флотомашини «Бут» використовують для збагачення руд кольорових металів і випускають з місткістю камер від 0,1 до 12,2 м^3.

Флотаційна машина типу «Вормен» (Австралія) складається з порівняно невеликих прямотечійних двокамерних секцій, які встановлюються каскадно, внаслідок чого пульпа вздовж машини рухається самопливом [31]. Машина (рис. 5.13) складається з камер ***1***, у яких блок-аератор включає пальцевий ротор ***2***, статор ***3*** і заспокоювач ***4***.

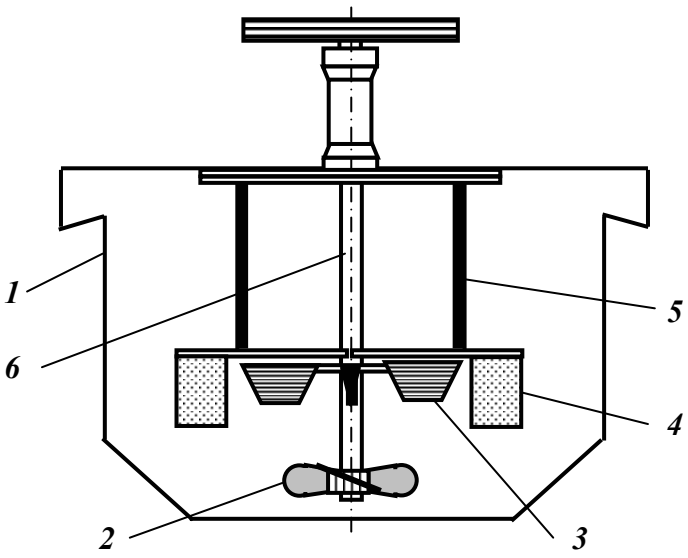


Рис. 5.12. Схема механічної флотаційної машини типу «Бут».
1 – корпус камери;
2 – нижній осьовий імпелер;
3 – верхній імпелер; 4 – статор;
5 – центральна труба; 6 – вал.

Ротор являє собою диск ***2*** з прикріпленими до нього пальцями ***3*** круглого або фігурного перетину. Товщина пальців плавно збільшується зверху вниз. Осі пальців розходяться від осі ротора униз і нахилені у напрямку, протилежному обертанню ротора.

Статор являє собою диск ***9*** з лопатями ***10***, розташованими по колу у вигляді окремих дуг, висота яких зменшується від центру до периферії. Статор розташовується під ротором і кріпиться до днища камери.

Заспокоювач складається з чотирьох секторів ***11*** з лопатями ***12*** різних радіусів. Лопаті встановлюються таким чином, що їхні передні кромки звернені до напрямку потоку, який викидається ротором, а задні спрямовані майже перпендикулярно потоку.

При обертанні ротора пульпа надходить на нього зверху крізь проміжки між пальцями поблизу диска і відкидається вниз і вбік, при цьому повітря всмоктується через отвори ***4*** у порожньому валу ***5*** і змішується з пульпою. Статор розсікає пульпо-повітряний потік на частини і спрямовує його по днищу камери до стінок. Турбулентні потоки гасяться в зоні заспокоювача, що забезпечує створення спокійного пінного шару при інтенсивному перемішуванні в донній зоні камери.

Оскільки ротор розташований достатньо високо над дном камери, замулювання пальців виключається, що дозволяє здійснювати пуск машини після тривалих зупинок.

При необхідності повітря в машину можна подати від повітро-

дувки. Як повітряний колектор у цьому випадку використовується порожнина опорного елементу ***8***, що проходить по всій довжині флотаційної машини.

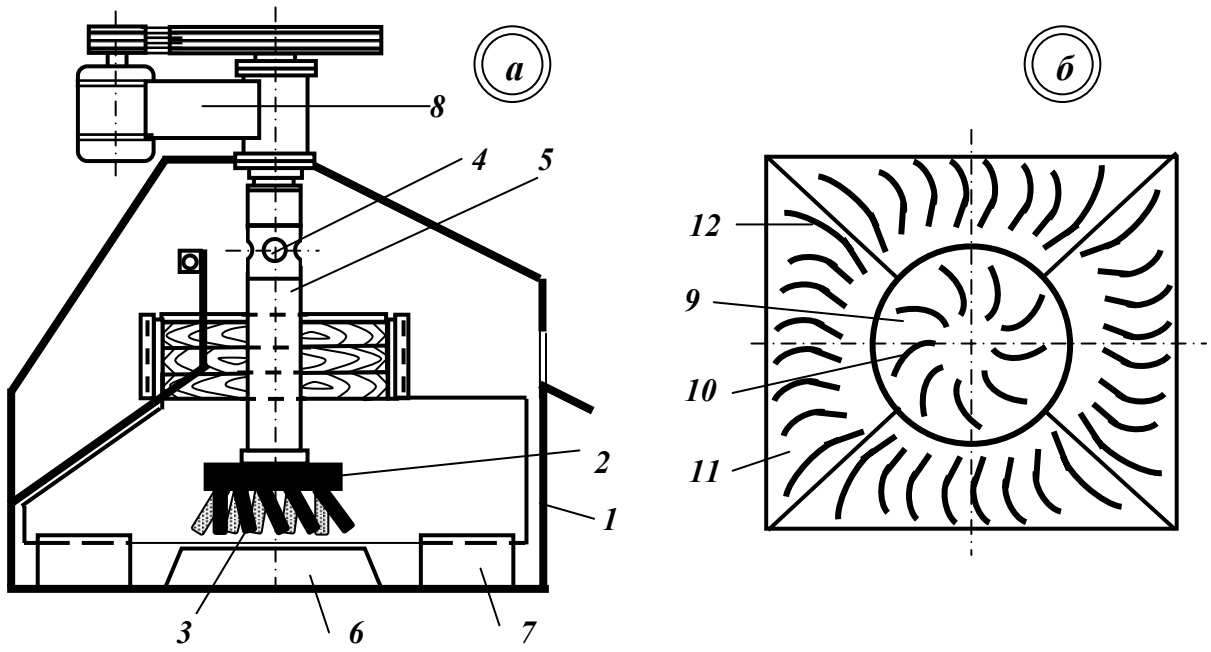


Рис. 5.13. Схема механічної флотаційної машини типу «Вормен» (*а*), статора і заспокоювача (*б*) (1 – корпус камери; 2 – диск ротора; 3 – пальці ротора; 4 – отвори для засмоктування повітря; 5 – порожній вал; 6 – статор; 7 – заспокоювач; 8 – опорний елемент; 9 – диск статора; 10 – лопаті статора; 11 – сектор заспокоювача; 12 – лопаті заспокоювача).

Знімання піни може бути одно- або двостороннім, але, як правило, здійснюється самопливом. При односторонньому зйомі піни задню стінку камери роблять похилою.

Перевага машин типу «Вормен» полягає в можливості переробки грубозернистої пульпи, тому що інтенсивний турбулентний потік забезпечує зависання крупних частинок, що полегшує їх контакти з бульбашками повітря.

Флотомашини типу «Вормен» випускають з місткістю камер від 0,39 до 1,86 м^3.

5.1.5. Пневмомеханічні флотаційні машини

На збагачувальних фабриках великої потужності найчастіше використовують пневмомеханічні флотаційні машини, основна відмінність яких від механічних полягає в подачі повітря під тиском, а не засмоктуванням. Пневмомеханічні флотомашини порівняно з механічними забезпечують більш високу швидкість флотації і менші питомі витрати електроенергії. Крім того, у цих машинах можливе регулю-

вання аерації пульпи в широкому діапазоні (витрата повітря може складати до 1,8 $м^3$/хв. на 1 $м^3$ пульпи). Пневмомеханічні машини застосовують при флотації звичайних пульп (до 40 % твердого і не менше 50 % класу –0, 074 мм). Установка пневмомеханічних машин є доцільною в операціях міжциклової, основної і контрольної флотацій на фабриках великої та середньої виробничої потужності, також їх варто встановлювати в перечисних операціях при великих виходах пінних продуктів. Прямоточні пневмомеханічні машини рекомендуються для установки там, де непотрібне покамерне регулювання рівня пульпи і немає частих повернень промпродуктів. Пневмомеханічні флотомашини знаходять широке використання в основних і контрольних операціях при збагаченні руд кольорових металів й інших корисних копалин [25, 28].

Флотаційна машина ФПМ-6,3(Росія) (рис. 5.14) – прямотечійна з глибокими квадратними камерами, у кожній з яких розташований аератор, що складається з імпелера і диспергатора.

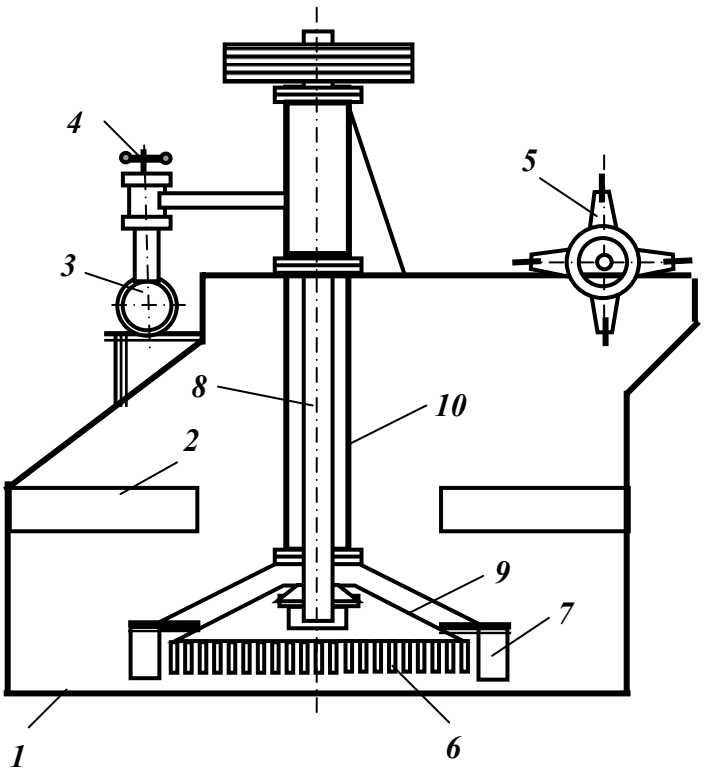


Рис. 5.14. Схема пневмомеханічної флотаційної машини ФПМ-6,3.
1 – корпус камери;
2 – лопатки заспокоювача;
3 – повітровід; 4 – вентиль;
5 – пінознімач; 6 – імпелер;
7 – диспергатор;
8 – порожній вал;
9 – надімпелерний конус;
10 – обсадна труба.

Імпелер являє собою конус ***9***, на нижній стороні якого по периферії встановлені пальці – вертикальні стержні прямокутного перетину. Повітря низького тиску подається під імпелер порожнім валом ***8*** від повітродувки. При обертанні імпелера пульпа знизу через зазор між дном камери та імпелером засмоктується у його порожнину і викидається через проміжки між пальцями імпелера, при цьому повітря диспергується.

Диспергатор *7* являє собою кільце з радіальними лопатками. Він знижує турбулентність потоків пульпи в камері, сприяє більш тонкому диспергуванню повітря і забезпечує рівномірний розподіл повітря в камері.

Лопатки заспокоювача ***2*** сприяють створенню спокійної зони піноутворення на поверхні пульпи.

Машина ФПМ компонується з прямотечійних секцій, які можна встановити каскадно або на одному рівні. В останньому випадку в головних камерах прямотечійних секцій встановлюється блок-аератор механічного типу. Механічні блок-аератори дозволяють повертати промпродукти за прийнятою схемою без застосування насосів. Знімання піни здійснюється пінознімачами ***5***.

Перевагами машин цього типу порівняно з механічними є можливість регулювання аерації у кожній камері, менші енергомісткість і тривалість флотації в основних операціях, а недоліками – неможливість флотації крупнозернистого матеріалу й необхідність повної вибробки камер при заміні блока-аератора.

Флотаційна машина «Аджитейр» (США) складається з камер квадратного або прямокутного перетину (рис. 5.15), у яких встановлено пальцевий імпелер і радіальний заспокоювач [11, 31].

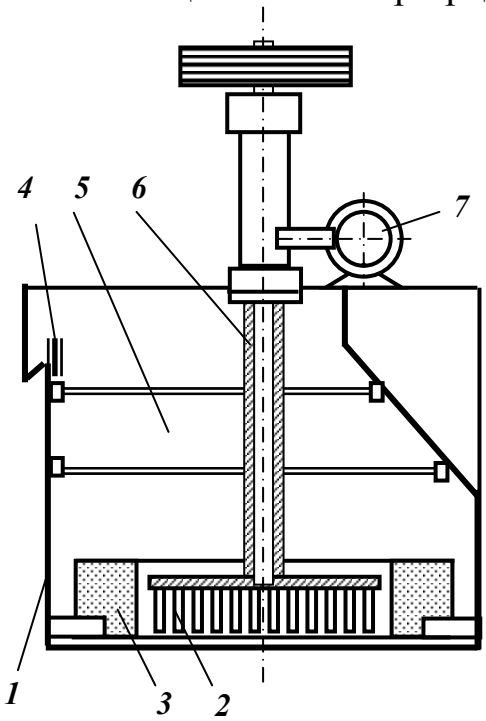


Рис. 5.15. Схема пневмомеханічної флотаційної машини «Аджитейр».
1 – корпус камери; 2 – імпелер; 3 – заспокоювач; 4 – накладні планки; 5 – зйомна міжкамерна перегородка; 6 – порожній вал; 7 – повітряний колектор.

Машини «Аджитейр» виготовляють з одно- і двостороннім пінозйомом, який здійснюється самопливом. Вихід пінного продукту регулюється накладними планками ***4***. Щоб підвищити якість пінного продукту в контрольній флотації здійснюють протитечію піни, для чого в останніх камерах знімають міжкамерні перегородки ***5***. Рух піни в напрямку, протилежному потоку пульпи, досягається збільшенням

витрати повітря в останніх камерах, а також відповідним встановленням накладних планок. Машина «Аджитейр» прямоточного типу складається з окремих секцій, які встановлюються каскадно. Рівень пульпи в машині регулюється автоматично. Для подачі промпродуктів у різні операції застосовуються спеціальні насоси.

Флотаційна машина типу ФПМ-12,5 (Росія) (рис. 5.16) виготовляється з одно- і двостороннім пінозйомом, у звичайному і кислотостійкому виконанні. Гранична кількість камер, які послідовно з'єднані між собою на одному рівні, не повинна бути більше шести [31].

Камера машини (рис. 5.16 ***а***) включає корпус ***1***, блок-аератор ***2*** з електроприводом, пінознімач ***5*** з хитними лопатями і систему підводу повітря, яка складається з патрубка ***6***, засувки *7* і колектора ***8***. Машина прямотечійна і збирається з чотирьох- або шестикамерних секцій. Пульпа з однієї секції в іншу потрапляє через проміжний карман. Камерний продукт видаляється із останньої камери через розвантажувальний карман. Перепад рівня в камерах регулюється автоматично за допомогою відповідних регуляторів (у проміжних і розвантажувальному карманах), висота зливного порогу – планками, а витрата повітря, що подається в імпелер, – засувками.

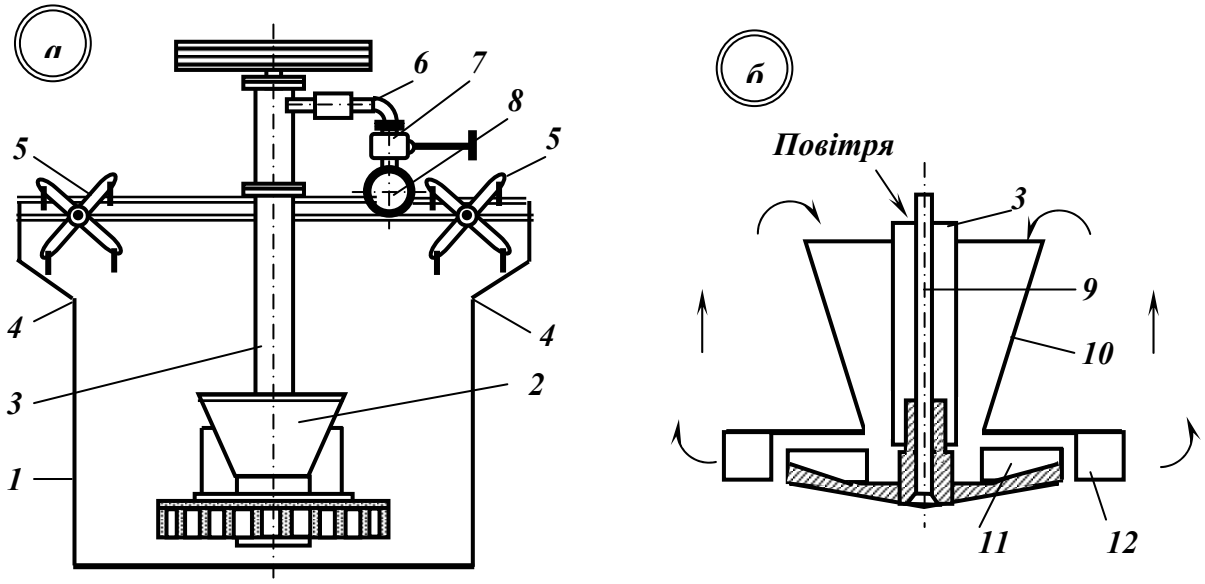


Рис. 5.16. Схема пневмомеханічної флотаційної машини типу ФПМ (*а*) та її блока-аератора (*б*) (1 – корпус камери; 2 – блок-аератор; 3 – повітряна труба; 4 – зливний поріг; 5 – пінознімач; 6 – патрубок; 7 – засувка; 8 – колектор; 9 – вал імпелера; 10 – конус-диспегатор; 11 – імпелер; 12 – статор).

Флотаційні машини типу ФПМ з місткістю камери 12,5 і 25 $м^3$ і типу «Денвер ДР» з місткістю камери до 36,1 $м^3$ мають однаковий відцентровий аератор (рис. 5.16 ***б***). Нижня частина повітряної труби ***3***, у якій обертається вал ***9*** імпелера ***11***, поміщена всередину конуса-диспегатора ***10***.

Конус-диспегатор ***11*** з'єднаний з повітряною трубою ***3*** вертикальними ребрами, а його нижня частина приєднана до статора ***12***. Така конструкція забезпечує створення кільцевого простору між трубою і циліндром. При роботі машини пульпа засмоктується через кільцевий простір між трубою і циліндром, а повітря нагнітається по трубі. Пульпо-повітряна суміш, насичена диспергованими повітряними бульбашками, викидається через статор по всій поверхні днища камери і перетворюється в рівномірно спрямовані вгору потоки, що сприяють підйому бульбашок на поверхню пульпи.

Застосування флотомашин ФПМ-12,5, ФПМ-25 і «Денвер ДР» дозволяє підвищити крупність флотованих частинок, оскільки при великих об'ємах пульпи, що циркулює через імпелер, швидкість висхідних потоків збільшується і забезпечується ефективне зависання мінеральних частинок.

Флотомашини ФПМ-12,5, ФПМ-25 і «Денвер ДР» застосовуються при збагаченні руд кольорових металів, калійних солей, неметалічних корисних копалин.

Флотаційна машина типу ФПМУ-6,3 (Україна) (рис. 5.17) – прямотечійна, восьмикамерна, застосовується для збагачення вугілля. Головною відмінністю цієї машини є принцип подачі повітря і конструкція блока-аератора [34].

Вихідна пульпа через приймальний карман ***1*** надходить у першу камеру машини, піддається аерації і далі через переливні вікна в поперечних стінках спрямовується у наступну камеру, де процес повторюється. Для відділення зони транспортування пульпи від зони агітації і створення висхідних потоків у машині встановлені конуси ***8***. Мінералізована піна видаляється пінознімачем, а рівень пульпи регулюється шиберним пристроєм. Перетин переливного вікна змінюється фіксацією шибера в потрібному положенні.

Блок-аератор складається з корпуса ***3***, у якому розташований порожній вал ***6***. Внутрішня порожнина корпуса є повітряною коробкою, з якої через отвори *7*, центральний канал порожнього вала і радіальні отвори ***14*** повітря надходить у маточину осьового імпелера ***5***, який розміщений в трубі ***13***. Отвори осьового імпелера слугують для рівномірного розподілу повітря в порожнині конічного пальцевого імпелера ***10***.

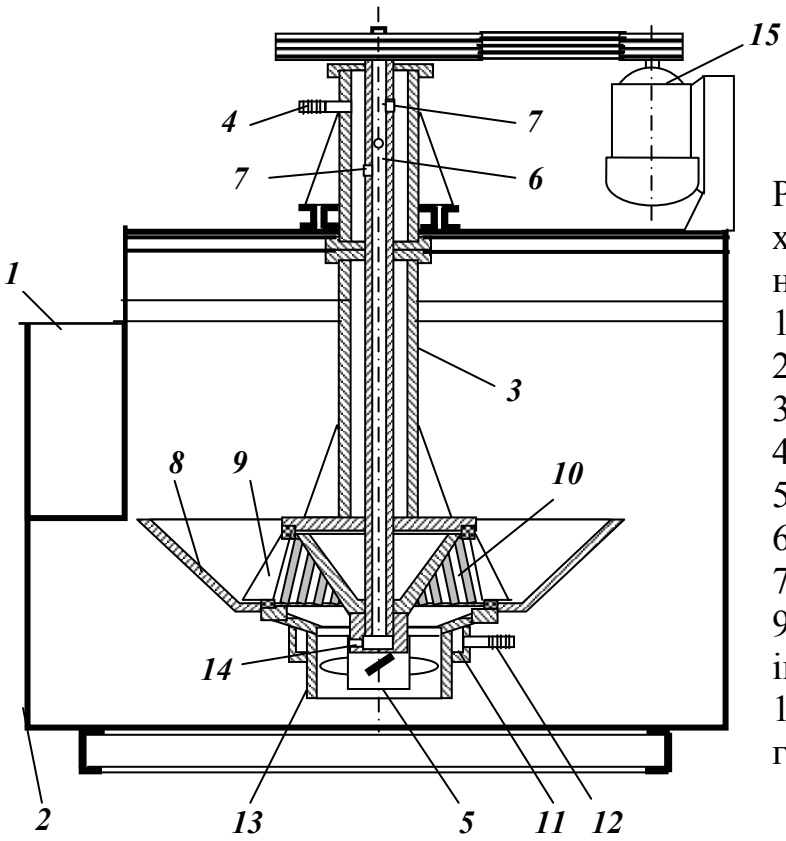


Рис. 5.17. Схема пневмомеханічної флотаційної машини типу ФПМУ-6,3.
1 – приймальний карман;
2 – флотаційна камера;
3 – корпус блока-аератора;
4, 12 – повітряні патрубки;
5 – осьовий імпелер;
6 – порожній вал;
7, 14 – отвори; 8 – конус;
9 – статор; 10 – пальцевий імпелер; 11 – фурма;
13 – труба; 15 – електродвигун.

Повітря в корпус вводиться через патрубок ***4***, але також передбачена можливість подачі повітря через патрубок ***12*** фурми ***11*** безпосередньо на лопатки осьового імпелера. Навколо пальцевого імпелера встановлений статор ***9*** з укороченими лопатками, що покращує диспергування повітря і сприяє зниженню турбулентності пульпи в камері. Наявність у блоці-аераторі відцентрового пальцевого й осьового імпелерів сприяє ефективному диспергуванню великої кількості повітря (до 300 $м^3$/год) і дозволяє задовільно розподіляти його по всьому перетину камери.

Флотаційна машина з вібраційним аератором (Росія) (рис. 5.18) реалізує можливість використання звукових коливань для диспергування повітря [11].

Машина складається з камери ***1***, електромагнітного вібратора ***2***, який з'єднаний порожньою штангою ***3*** з імпелером ***4***. Стиснене повітря через штуцер ***5*** і порожню штангу подається в імпелер, який являє собою диск з листового заліза. У диску є конусні отвори ***6***, які рівномірно розташовані по всій площі диску. На нижньому боці диска радіальні труби *7* виведені до порожнього валу і забезпечені отворами ***8***, які розташовані співвісно з конусними отворами ***6***.

При вібрації дискового аератора через конусні отвори відбувається рух пульпи від аератора до днища камери, потім до бокових стінок і знов до аератора. При виході пульпи з конусних отворів створюються зони розрідження. У ці зони надходить повітря з отворів ***8*** і, крім того, виділяються розчинені гази. Циркуляція пульпи затримує буль-

башки в нижній зоні камери, у верхній зоні пульпа відносно спокійна.

Застосування вібраційного руху робочого органа замість обертального може знизити витрати електроенергії і зменшити знос робочих органів.

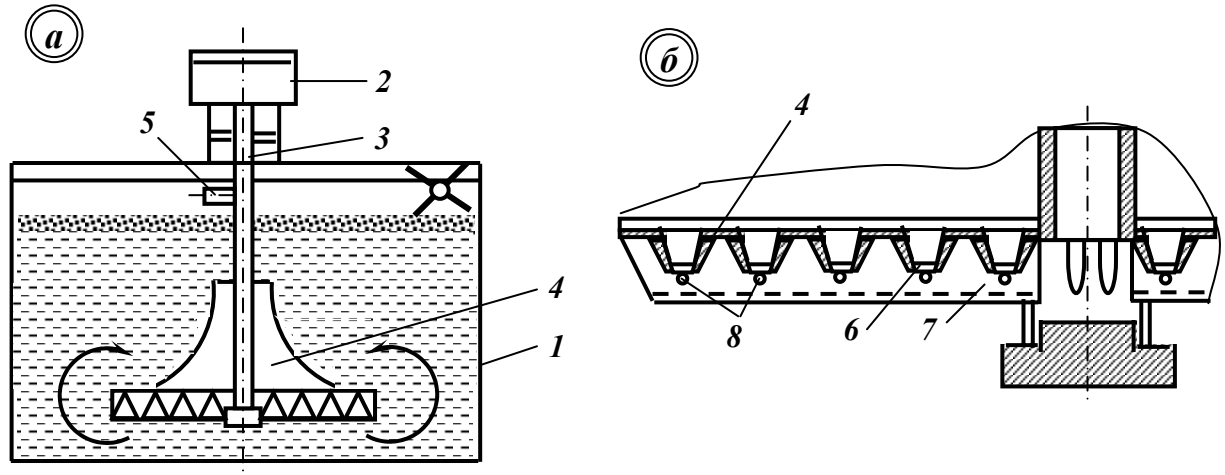


Рис. 5.18. Схема флотаційної машини з вібраційним аератором (*а* – розріз; *б* – вібраційний аератор) (1 – корпус камери; 2 – електромагнітний вібратор; 3 – порожня штанга; 4 – імпелер; 5 – штуцер; 6 – конусні отвори; 7 – радіальні труби; 8 – отвори.

Флотаційна машина типу ОК (Фінляндія) складається з прямотечійних камер квадратного перетину (рис. 5.19) [31].

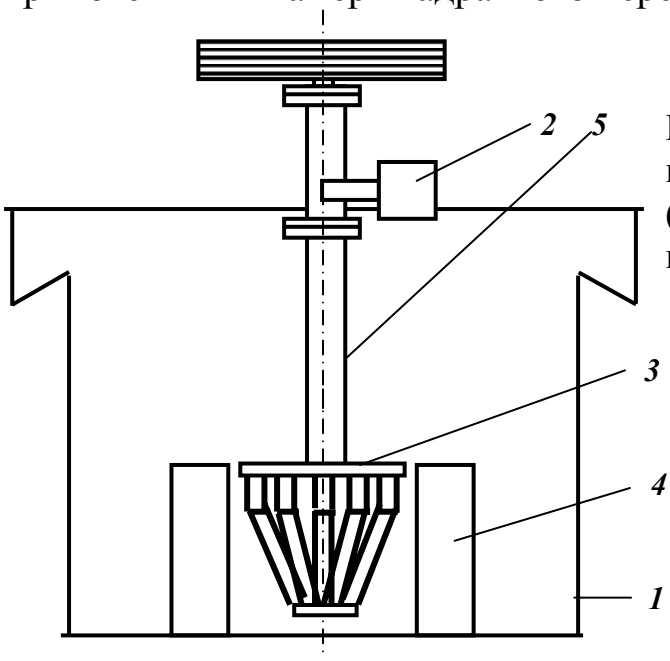
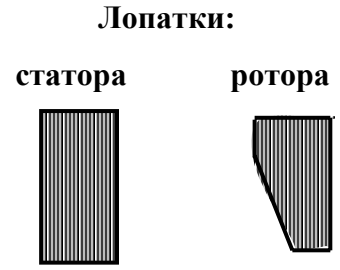


Рис. 5.19. Схема пневмомеханічної флотаційної машини типу ОК (1 – корпус камери; 2 – повітровід; 3 – ротор; 4 – статор; 5 – вал).



У кожній камері є аератор, який складається з ротора ***3*** і кругового радіального статора ***4***. Ротор являє собою диск, до якого знизу симетрично по колу кріпляться десять елементів V-подібної форми. Кожний елемент має дві радіальні лопатки. Лопатки сусідніх елементів паралельні й між ними є щілини, з яких повітря, що надходить через порожній вал ***5***, виходить у камеру ***1***. При обертанні ротора пуль-

па з дна камери засмоктується вгору в порожнину між радіальними лопатями і виходить у верхній частині ротора. Точки виходу пульпи і повітря з порожнини ротора чергуються поперемінно по колу, але на виході з нього змішуються і створена пульпо-повітряна суміш викидається між лопатками статора в камеру. Бульбашки піднімаються в піну, а пульпа по дну камери повертається на імпелер й утворює циркуляційний потік. Аератор має добрі аераційні характеристики. Зйом піни двосторонній. Рівень піни у камерах підтримується автоматично. Машина ОК компонується з двокамерних або чотирикамерних секцій, які встановлюються каскадно.

Флотомашини ОК випускають з об'ємом камер 16 (ОК-16) і 38 $м^3$ (ОК-38).

Флотаційна машина типу «Даві-2» (Чехія) складається з прямотечійних камер квадратного перетину (рис. 5.20). Аератор машини складається з пальцевого імпелера ***3*** і диспергатора ***4***. Пальцевий імпелер на відміну від машин інших конструкцій встановлений пальцями вгору. Диспергатор, встановлений на дні камери, являє собою диск із радіальними лопатями [31].

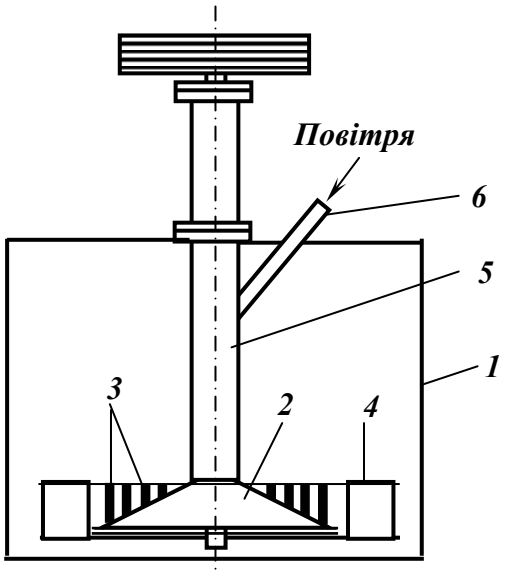


Рис. 5.20. Схема пневмомеханічної флотаційної машини типу «Даві-2» (1 – корпус камери; 2 – ковпак; 3 – імпелер; 4 – радіальний диспергатор; 5 – центральна труба; 6 – повітряна трубка).

Центральна труба ***5*** закінчується внизу розтрубом ***2***. Повітря від повітродувки по патрубку ***6*** подається у центральну трубу і через щілину між диском імпелера і розтрубом проходить у зону лопаток імпелера біля їхньої основи. При обертанні імпелера пульпа надходить на лопатки зверху, змішується з повітрям, і пульпо-повітряна суміш викидається у камеру між лопатками диспергатора.

Флотаційна машина типу «Максвел» (Канада)(рис. 5.21) з місткістю камер до 56 $м^3$ являє собою чан ***1*** з висотою, що дорівнює діаметру [31]. Живлення надходить зверху (по трубі ***2***), а хвости розвантажуються з нижньої частини камери (по трубі ***8***). Пульпа перемішується шестилопатевим імпелером ***3***. Повітря подається знизу (по трубі

4) під імпелер. Концентрат розвантажується по периметру камери в кільцевий жолоб ***5*** U-подібної форми, встановлений у верхній частині чану. Концентратний жолоб встановлюється на чотирьох заспокоюючих пластинах ***6***.

Рівень пульпи регулюється вручну шибером, за допомогою якого змінюється розмір прохідного отвору розвантаження камерного продукту.

При послідовному з'єднанні монокамери «Максвел» встановлюються каскадно. Машини «Максвел» використовують у комбінації з багатокамерними флотаційними машинами. Машини «Максвел» застосовують при збагаченні руд кольорових металів в основних та контрольних операціях.

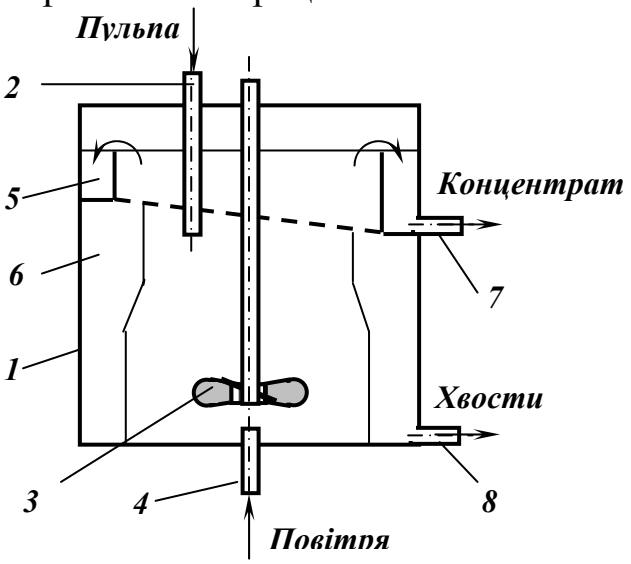


Рис. 5.21. Флотаційна пневмомеханічна машина типу «Максвел».
1 – чан; 2 – труба для підводу живлення; 3 – шестилопатевий імпелер; 4 – труба для підводу повітря; 5 – жолоб пінного продукту; 6 – заспокоювач; 7 – труба розвантаження пінного продукту; 8 – труба розвантаження камерного продукту.

5.1.6. Пневмогідравлічні флотаційні машини

Характерною особливістю пневмогідравлічних флотомашин є спосіб аерації пульпи подачею стисненого повітря, яке диспергується за допомогою різних гідравлічних пристроїв. Процес відбувається при значних швидкостях змішуваних фаз у вузьких трубопроводах або спеціальних пристроях, для чого застосовуються відцентрові насоси, а в окремих випадках повітродувки і компресори.

Флотаційна машина з циклонними аераторами (рис. 5.22) відрізняється відносно простою конструкцією, відсутністю рухомих частин і задовільними технологічними показниками [3, 4].

Флотаційна машина складається з камери ***1***, відцентрового насоса ***2*** і циклонних аераторів ***3***. Підготовлена пульпа з реагентами надходить у приймальне відділення ***4*** машини і рухається поздовж камери в напрямку хвостового кармана ***5***. Частина камерного продукту (20 – 30 % від вихідного) відбирається насосом ***2*** і спрямовується по трубопроводу як рециркуляційний потік під тиском $14{,}7 \cdot 10^4$ Па до аератора.

В аератор, який має форму півсфери, суміш вводиться тангенціально до його внутрішньої поверхні. Нижня частина циклонного аератора – плоске днище з вихровим отвором, через який потік пульпи, який швидко обертається, спрямовується в камеру.

До місця виходу струменя пульпи зверху подається повітря під тиском $1 \cdot 10^4$ Па і, таким чином, відбувається змішування й утворення пульпо-повітряної суміші. Вихровий отвір забезпечується змінними насадками різної форми і розміру для регулювання продуктивності аератора по пульпі та ступеня насичення її повітрям.

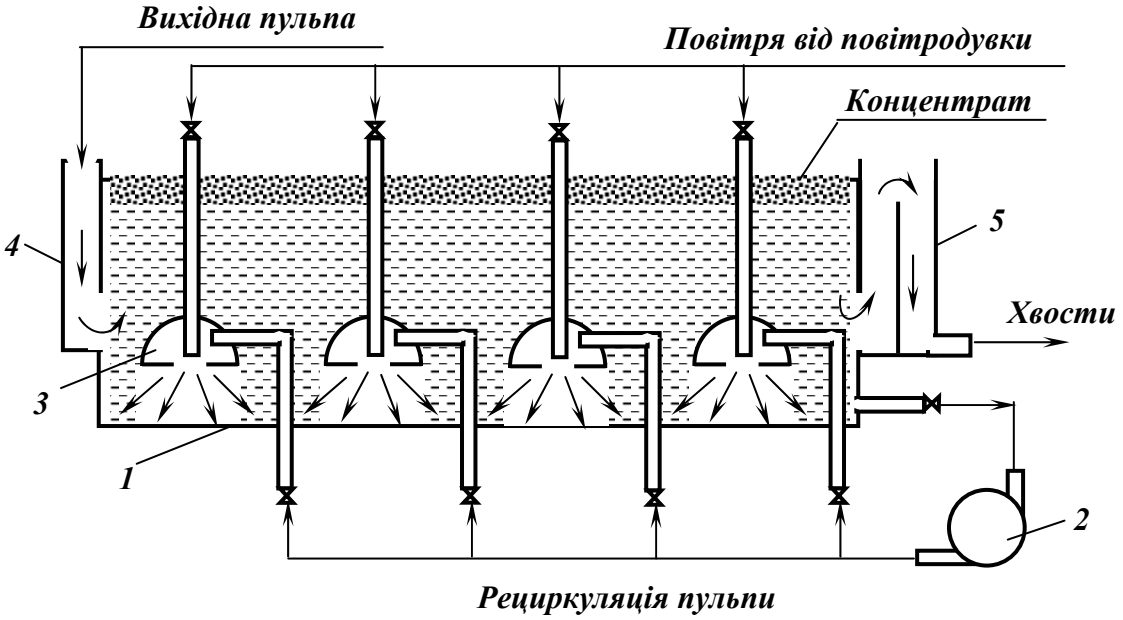


Рис. 5.22. Схема циклонної флотомашини.
1 – флотаційна камера; 2 – відцентровий насос; 3 – циклонний аератор; 4 – приймальний карман; 5 – хвостовий карман.

Недоліки машини полягають у зміні технологічних параметрів при зносі деталей аератора, а також у необхідності застосування насосів і повітродувок.

Ежекторна флотаційна машина (Україна) показана на рис. 5.23 [4].

Ежекторні флотомашини ФЕ-6 і ФЕ-10 (з об'ємом камер 6 і 10 $м^3$) можуть компонуватись з будь-якого числа ступенів. Камери, а також завантажувальний і розвантажувальний (хвостовий) кармани з'єднуються між собою вільними переливами через затоплені пороги, що не виключає руху потоків пульпи трубопроводами як основне і циркуляційне навантаження.

Вихідний матеріал надходить у приймальний карман ***1***, а звідти частково в насос першого ступеня ***10***, куди також подається певний об'єм камерного продукту (циркуляційне навантаження). Від насоса

10 пульпа підводиться до ежектора ***2***, з якого аерована суміш по трубопроводу викидається всередину камери ***3***.

Флотаційна камера ***3*** виконана у формі зрізаної піраміди, кути якої відділені площинами і використовуються як кармани ***8*** для відбору камерного продукту. Пульпо-повітряна суміш завдяки ряду щілин восьмикутного диска ***9*** рівномірно розподіляється по всьому об'єму камери. Висхідні потоки гасяться відбійною решіткою ***4***. Пінний продукт накопичується у верхній частині флотаційної камери і видаляється звичайними пінознімачами, а камерний – через кармани ***8*** по трубопроводу *7* в насоси першого і другого ступенів, далі процес повторюється. Хвости видаляються з останньої камери через карман ***5*** з шибером. Для регулювання основного й циркуляційного навантаження слугують крани ***6***.

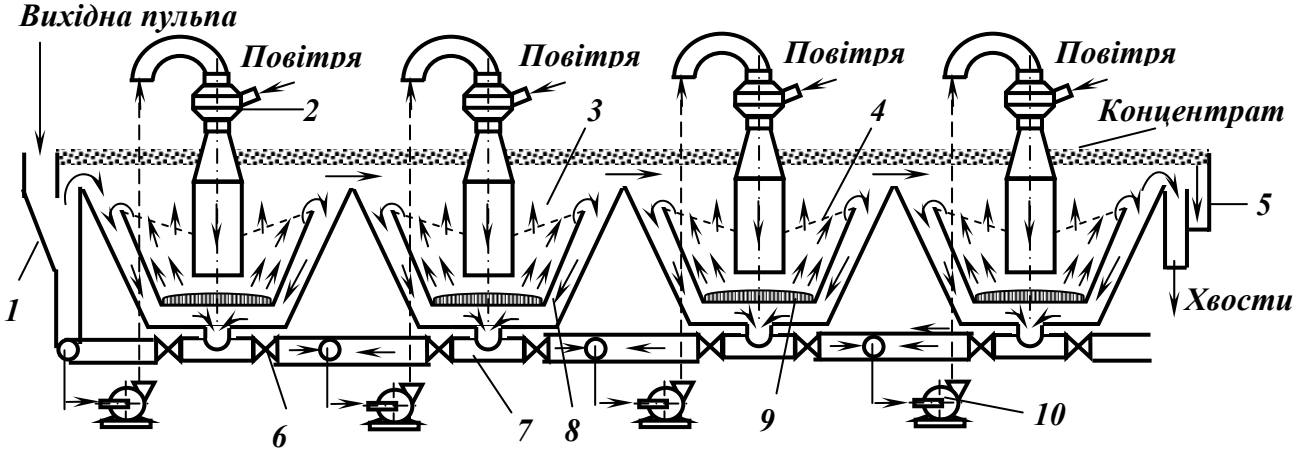


Рис. 5.23. Схема ежекторної флотаційної машини.
1 – приймальний карман; 2 – ежектор; 3 – камера; 4 – відбійна решітка; 5 – розвантажувальний карман; 6 – крани; 7 – трубопровід; 8 – кармани; 9 – диск; 10 – насос.

Переваги прямотечійних ежекторних машин полягають у високій продуктивності й селективності розділення, стабільності роботи при коливаннях навантаження та простоті регулювання рівня пульпи (одним хвостовим шибером).

Недоліками ежекторних машин є низька зносостійкість насосів і трубопроводів та неможливість здійснення перечисних операцій.

Флотаційна машина типу «Апатит» (Росія)(рис. 5.24) призначена для збагачення апатито-нефелінових руд з великим виходом пінного продукту [11].

Машина складається з прямокутної камери ***1***, у днищі якої (вздовж подовжньої осі) змонтовані три ряди повітряно-водяних аераторів ***2***. У верхній частині камери розташовані пінознімачі ***3*** (чотири ряди) для переміщення піни до розвантажувальних бортів по обидва боки машини.

Стиснене повітря і чиста вода подаються в повітряно-водний аератор під тиском $2{,}5 \cdot 10^5$ – $3{,}5 \cdot 10^5$ Па у співвідношенні 15 : 1. Диспергування повітря здійснюється при русі суміші через калібровані отвори розподільної головки після виходу з аератора. Розмір каліброваних отворів розподільної головки складає 1,5 мм, а середня крупність повітряних бульбашок – 1,2 – 1,5 мм.

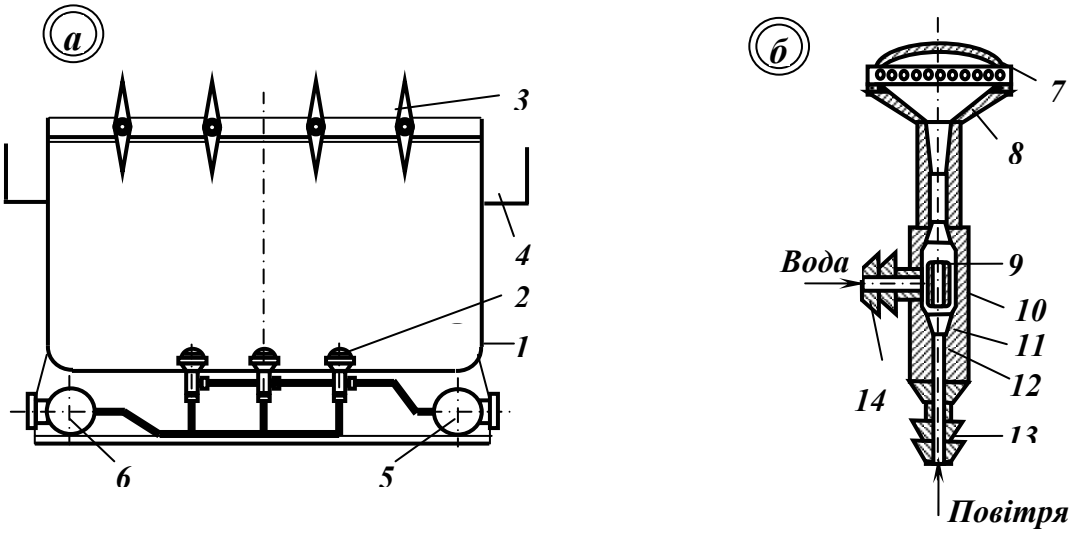


Рис. 5.24. Схема флотаційної машини типу «Апатит» (*а* – розріз; *б* – аератор), (1 – камера; 2 – повітряно-водні аератори; 3 – пінознімачі; 4 – концентратний жолоб; 5 – водний колектор; 6 – повітряний колектор; 7 – розподільна головка з отворами; 8 – дифузор; 9 – камера змішування; 10 – корпус; 11 – приймальна камера; 12 – робоче сопло; 13 – штуцер для підводу повітря; 14 – штуцер для підводу води).

5.1.7. Пневматичні флотаційні машини

У пневматичних флотаційних машинах аерація і перемішування пульпи здійснюються стисненим повітрям. Основним способом диспергування повітря і аерації пульпи в машинах пневматичного типу є створення бульбашок при проходженні повітря крізь пористі перегородки (тканини, пористі гуми, пористу кераміку та ін.).

Аероліфтна флотаційна машина з ванною (рис. 5.25) складається з неглибокої ванни ***1*** (висота 0,9 м), вздовж якої встановлені перегородки ***2***, що не доходять до дна [11]. Простір між цими перегородками називається аераційним. Над аераційним простором розташований ресивер ***3***, куди по трубі ***4*** надходить повітря від повітродувки. Від ресивера вниз іде ряд паралельних патрубків ***5***, які закінчуються наконечниками. Над аераційним відділенням встановлений ковпак ***6*** і збоку від нього дві перегородки *7*.

Повітря з ресивера ***3*** подається в патрубки ***5*** під тиском $1{,}2 \cdot 10^4$ –

$3 \cdot 10^4$ Па. Виходячи з патрубків ***5***, повітря підіймається між перегородками ***2***, змішується з пульпою і знижує її густину в цій зоні.

Внаслідок різниці гідростатичного тиску пульпа викидається з аераційного простору і потрапляє в зону падіння між перегородками ***2*** і *7*. В аероліфтному просторі й зоні падіння відбувається інтенсивне перемішування повітря з пульпою і його диспергування. Аерована пульпа витікає з зони падіння через отвори у перегородках. Товщина шару піни між перегородками і стінками машини регулюється висотою хвостових порогів.

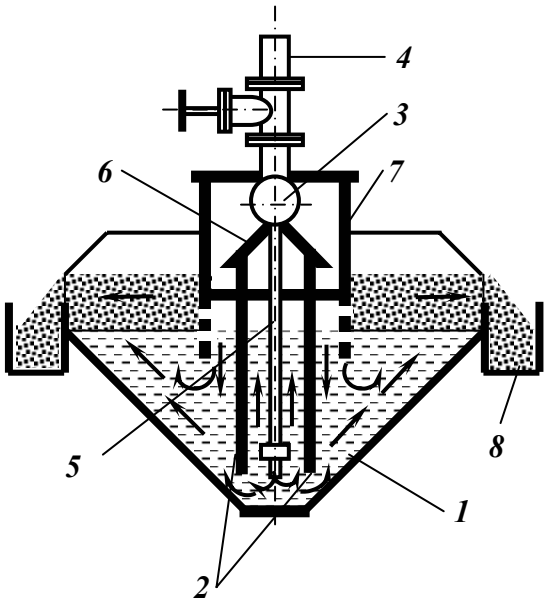


Рис. 5.25. Схема аероліфтної флотаційної машини з неглибокою ванною.
1 – ванна; 2, 7 – перегородки;
3 – ресивер; 4 – труба для підводу повітря; 5 – патрубок;
6 – ковпак; 8 – концентратні жолоби.

Пульпа циркулює у ванні машини під дією аероліфта і тече вздовж машини під напором потоку матеріалу, що безперервно надходить у машину. Пінний продукт розвантажується з машини самопливом через борти камери, а камерний – через карман у кінці ванни.

Порівняно з механічними і пневмомеханічними машинами пневматичні машини відрізняються простотою конструкції і малою металомісткістю. Їхніми недоліками є низькі питома продуктивність і коефіцієнт використання повітря, а також недостатня ефективність при флотації зернистих важких пульп.

Аероліфтна флотаційна машина з глибокою ванною типу АФМ-2,5(Росія) компонується з окремих камер довжиною 3 м, глибиною 2 м і шириною 2,5 м (рис. 5.26). Вихідна пульпа подається з одного кінця камери через завантажувальний карман, камерний продукт витікає з протилежного кінця через розвантажувальний карман [11].

По всій довжині камери розташовані аераційне ***1*** і флотаційне ***2*** відділення, які обмежені перегородками ***5***. Від подовжнього повітряного колектора в машину заведені вертикальні патрубки ***3***, які на кін-

цях мають гумові наконечники ***4*** для запобігання засмічення патрубків при припиненні подачі стисненого повітря. Стиснене повітря виходить з патрубків ***3*** суцільним струменем і тільки потім завдяки вихровим потокам, які утворюються перегородками ***6***, дробиться на дрібні бульбашки. У результаті подачі повітря в аераційне відділення густина пульпи в ньому порівняно з флотаційним відділенням знижується. Внаслідок цього пульпа з флотаційного відділення перетікає в аераційне, змішується з повітрям, піднімається вгору, де мінералізовані бульбашки створюють пінний шар. Пінний продукт розвантажується з машини самопливом з бортів камери.

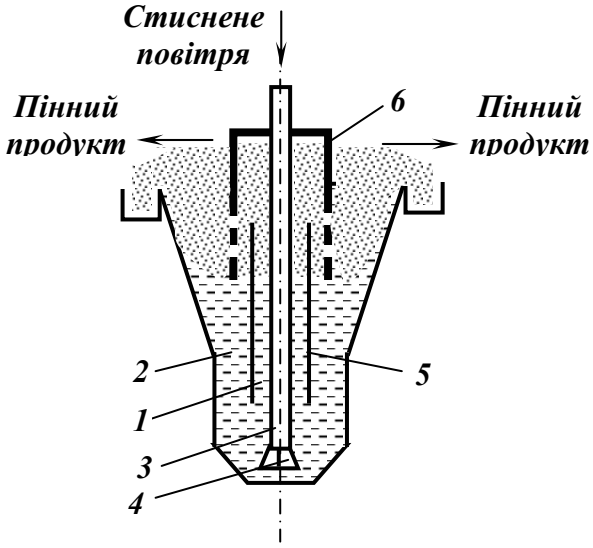


Рис. 5.26. Схема аероліфтної флотаційної машини з глибокою ванною.
1 – аераційне відділення; 2 – флотаційне відділення; 3 – повітряні вертикальні патрубки; 4 – гумові наконечники; 5, 6 – перегородки.

Аероліфтні флотомашини характеризуються простотою конструкції і малими витратами електроенергії, але їх технологічні показники неконкурентоздатні з показниками механічних і пневмомеханічних машин.

Аероліфтні флотаційні машини варто встановлювати в основних і контрольних операціях при крупності продуктів менше 0,15 мм і за умов легкої флотованості матеріалу, малої або середньої його густини, простої схеми збагачення та великого виходу концентрату. При відсутності зазначених умов перевагу необхідно віддати механічним або пневмомеханічним машинам.

Колонна пневматична флотаційна машина (рис. 5.27) являє собою вертикально встановлену трубу великого діаметра (1 м і більше) висотою до 10 м; перетин колони може бути круглим, еліптичним або прямокутним [4].

Колона ***1*** складається з трьох частин: верхньої, середньої і нижньої. Вихідний продукт з контактного чану ***3*** по трубопроводу спрямовується в середню її частину, а стиснене повітря з ресивера подається в аератор ***2***, що розташований у нижній частині колони. Аератор

виконаний у вигляді пористих перегородок, гумових перфорованих трубок і т.п.

В основу роботи колонних машин, які мають велике співвідношення висоти до ширини (діаметра), покладено принцип протитечійного руху мінеральних частинок і повітряних бульбашок. У колоні пульпа рухається вниз назустріч бульбашкам, які підіймаються вгору. Мінеральні частинки закріплюються на бульбашках і спливають у верхню частину колони. Для відмивки пінного продукту від частинок пустої породи шар піни зрошується зверху чистою водою, яка подається трубопроводом ***4***. Концентрат видаляється трубопроводом ***5***, відходи – трубопроводом ***6***.

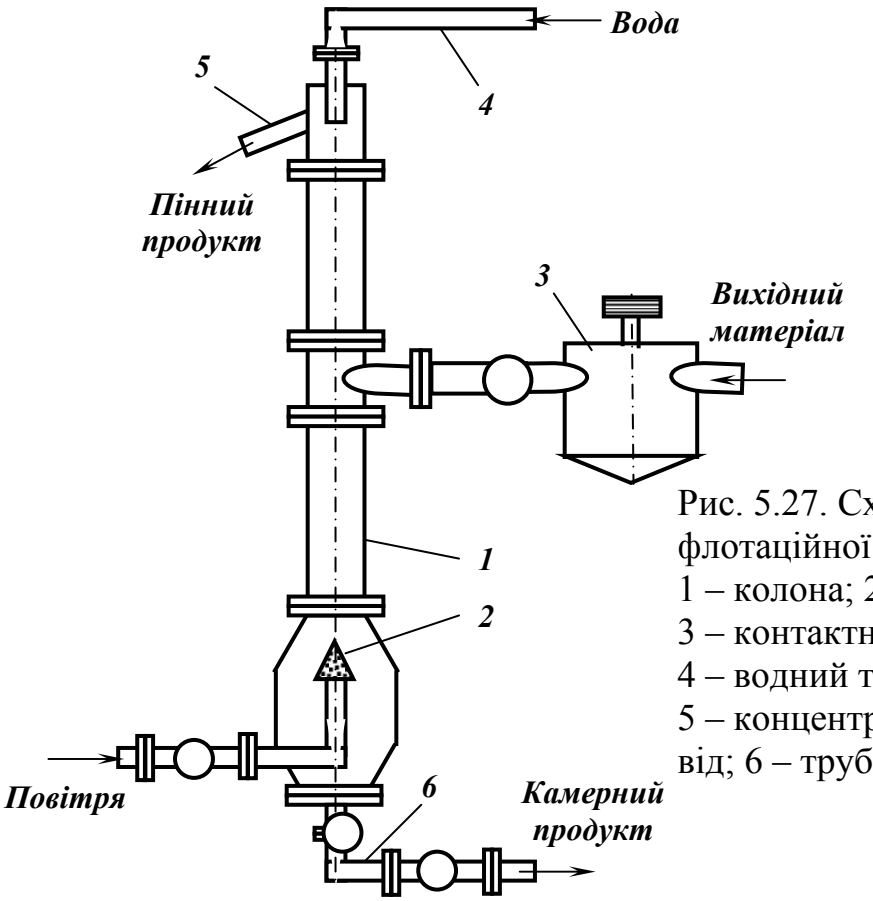


Рис. 5.27. Схема колонної флотаційної машини.
1 – колона; 2 – аератор;
3 – контактний чан;
4 – водний трубопровід;
5 – концентратний трубопровід; 6 – трубопровід відходів.

Переваги колонних машин полягають у низькій енергоємності, невеликих капітальних витратах, малій займаній площі, можливості вторинної мінералізації в пінному шарі.

Флотаційна машина типу ФППМ-20 (рис. 5.28) являє собою різновид машин колонного типу, основними відмінними ознаками яких є велика глибина камер і принцип протитоку. Цей принцип дозволяє використовувати гравітаційні сили частинок і підйомну силу повітряних бульбашок для розриву гідратних оболонок, які оточують мінеральні частинки й повітряні бульбашки. Велика глибина камер дозволяє

більш ефективно використовувати повітря, оскільки підвищується коефіцієнт мінералізації повітряних бульбашок [34].

Машина ФППМ-20 – протитечійна, складається з двокамерних секцій, які розташовані одна відносно одної під кутом 180°. У машині використаний еластичний перфорований (40 – 60 проколів на 1 $см^2$) аератор, який працює під тиском до $1{,}5 \cdot 10^5$ Па і забезпечує задовільний ступінь диспергування великої кількості повітря.

Вихідна пульпа надходить у приймальний карман першої секції, встановлений на верхньому корпусі, звідки через розподільник перетікає у камери і рухається вниз до їхньої донної частини. Стиснене повітря при проходженні через отвори в гумових трубках аератора диспергується і підіймається назустріч потоку пульпи, що рухається.

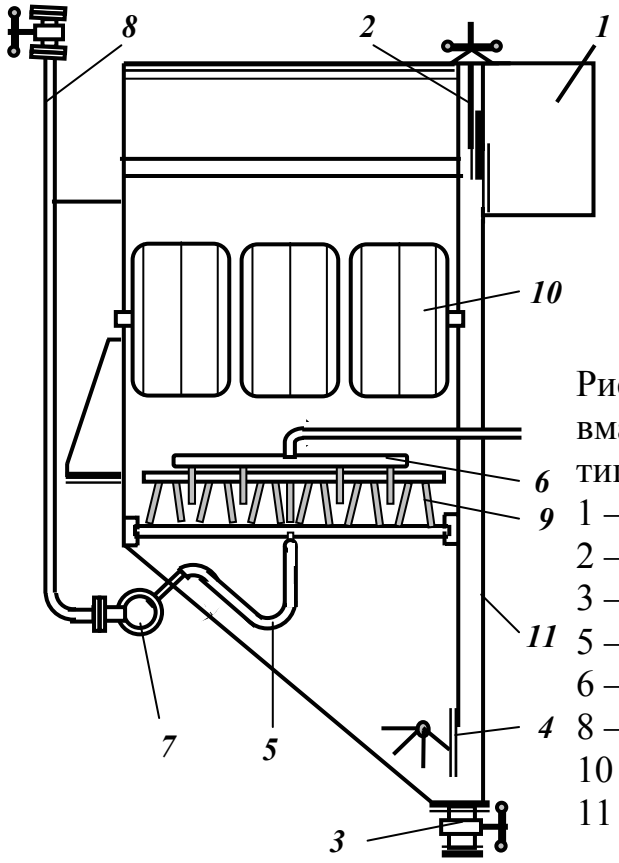


Рис. 5.28. Схема флотаційної пневматичної протитечійної машини типу ФППМ-20.
1 – проміжний карман;
2 – шиберний пристрій;
3 – шланговий затвор; 4 – засувка;
5 – патрубок для підводу повітря;
6 – дільник реагентів; 7 – ресивер;
8 – повітропровід; 9 – аератор;
10 – заспокійлива решітка;
11 – корпус камери.

Процес мінералізації повітряних бульбашок, накопичення і видалення пінного продукту здійснюється звичайним способом. Флотований продукт першої секції з проміжного кармана трубопроводом надходить у приймальний карман другої секції, де він вдруге аерується і флотується. Відходи з секції видаляються через випускний карман аналогічної конструкції. Рівень пульпи в кожній секції регулюється одним шиберним пристроєм. Випуск пульпи з камери і підтримання постійного дренажу для запобігання зашламлення крупнозернистим матеріалом здійснюється шланговим затвором. Для зниження бурлін-

ня пульпи в камерах встановлені заспокійливі решітки. Подача реагентів у камери та їх рівномірний розподіл в об'ємі пульпи здійснюється спеціальними дільниками.

Флотаційну машину ФППМ-20 можна застосовувати при збагаченні легко- і середньофлотованих шламів.

Флотаційна машина пінної сепарації ФПС-16(Україна, Росія) (рис. 5.29) включає пірамідальну камеру ***1***, у верхній частині якої встановлені два ряди перфорованих гумових аераторів ***4***. Пульпа, оброблена реагентами, надходить зверху через завантажувальний пристрій ***2*** і приймальні жолоби ***4***, які забезпечують рівномірний розподіл пульпи по всій довжині машини на її праву і ліву частини. У жолобах ***4*** пульпа розріджується і аерується повітрям, що ежектується при роботі бризкал ***3***, а також повітрям, що подається через гумові пористі трубки, які встановлені у цих жолобах. Потім пульпа надходить на пінний шар, який створюється в результаті подачі стисненого повітря (під тиском $1{,}5 \cdot 10^5$ Па) через трубчасті гумові аератори ***5*** з пористими стінками. Аератори встановлені на 150 – 200 мм нижче пінних порогів [4, 6, 31].

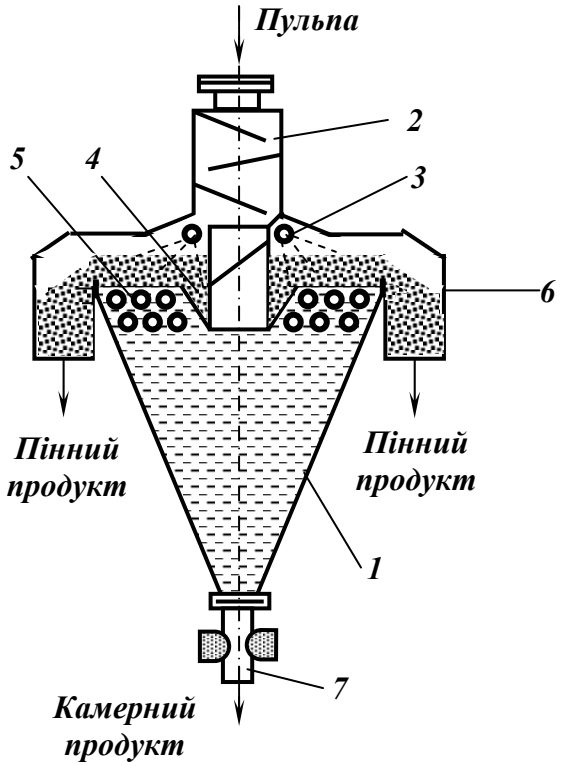


Рис. 5.29. Схема машини пінної сепарації .
1 – флотаційна камера;
2 – завантажувальний пристрій;
3 – бризкала;
4 – приймальні жолоби;
5 – гумові аератори;
6 – жолоби пінного продукту;
7 – розвантажувальний пристрій.

Процес розділення гідрофобних і гідрофільних частинок здійснюється на шарі піни. Гідрофобні мінеральні частинки закріплюються на поверхні повітряних бульбашок та утримуються у шарі піни, яка розвантажується самопливом або пінознімачами з бортів камери в жолоби ***6***, розташовані по обидва боки машини.

Гідрофільні частинки під дією сили ваги разом зі стікаючою водою проходять крізь піну в нижню частину камери ***1***, звідки розвантажуються через спеціальний розвантажувальний пристрій *7*.

За способом аерації машини пінної сепарації можуть належати до апаратів пневматичного типу, але від них вони відрізняються способом завантаження пульпи. Принципово новий спосіб подачі пульпи у машину забезпечує максимальну імовірність флотації при мінімальних значеннях інерційних сил, що дозволяє суттєво підвищити швидкість флотації і збільшити крупність флотованих частинок у 3 – 4 рази порівняно зі звичайними флотомашинами.

Перевагами флотомашин пневматичного типу є простота конструкції; відсутність деталей і вузлів, які швидко обертаються і швидко зношуються; мала металомісткість; зручність експлуатації. Недоліки цих машин полягають у необхідності застосовувати повітродувки і компресори для подачі повітря і насоси для перекачки промпродуктів; обмеженості застосування (тільки в простих флотаційних схемах).

5.1.8. Флотаційні машини зі змінним тиском

Основним способом аерації пульпи у флотаційних машинах зі змінним тиском (вакуумних і компресійних) є створення бульбашок при виділенні газів із розчинів.

Вакуумна флотаційна машина (Англія) (рис. 5.30) являє собою герметичну камеру ***1*** циліндроконічної форми, по осі якої розташована система труб ***2*** для підтримки заданого рівня пульпи та її випуску [3, 4].

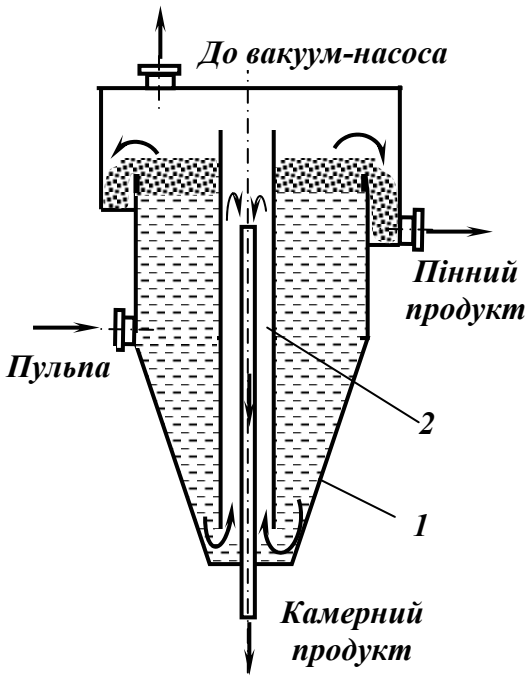


Рис. 5.30. Схема вакуумної флотаційної машини.
1 – циліндроконічна камера;
2 – система труб.

Пульпа, попередньо оброблена реагентами і насичена повітрям, надходить у вакуумну камеру, у якій внаслідок зниження тиску над пульпою на поверхні гідрофобних частинок виділяються бульбашки розчиненого повітря, завдяки чому вони флотуються. Пінний продукт розвантажується в кільцевий жолоб і видаляється з машини. Гідрофільні частинки осаджуються на дно камери і розвантажуються у збірник хвостів. Подача пульпи в камеру, а також видалення концентрату і хвостів з неї здійснюється за допомогою гідравлічних затворів.

Особливістю вакуумної машини є практично повна відсутність вихрового руху пульпи, внаслідок чого величина сил, що відривають частинки від бульбашок, мінімальна.

Основні недоліки вакуумних машин полягають у їх громіздкості (особливо по висоті) і малій продуктивності.

Компресійна флотаційна машина (рис. 5.31) також використовує принцип аерації пульпи при виділенні газу з розчину. Однак, одержання пересиченого розчину газів у воді досягається не створенням вакууму над пульпою (як у вакуумних машинах), а попереднім стисненням аерованої пульпи. Потім рідина викидається у коритну камеру, тиск знижується до атмосферного і флотація здійснюється газами, які виділилися з розчину [21].

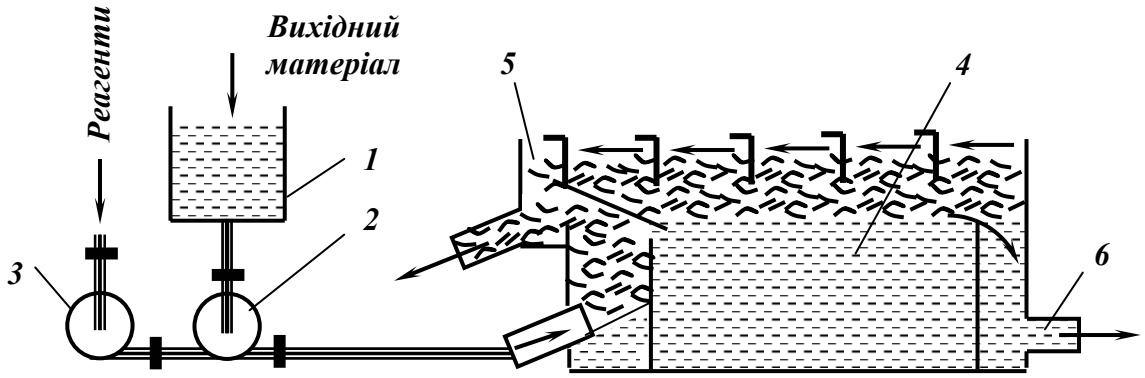


Рис. 5.31. Схема компресійної флотаційної машини.
1 – чан вихідного продукту; 2 – насос для перекачки пульпи і насичення її водою; 3 – насос для подачі реагентів; 4 – флотаційна камера; 5 – жолоб для пінного продукту; 6 – хвости (або очищена від домішок вода).

До компресійних машин висувається ряд вимог. Введення газової фази має здійснюватися так, щоб виключалося створення крупних бульбашок, які турбулізують рідину і руйнують пінний шар. Якщо очищена вода оброблена флокулянтами або коагулянтами, необхідно в зоні її подачі та розділення звести до мінімуму можливість виникнення сил, які здатні їх зруйнувати, з метою збереження флокул. Швидкість

низхідних потоків рідини, яка очищується, повинна бути у флотаційній камері менше швидкості навантажених частинками бульбашок, що спливають. Видалення піни має здійснюватися таким чином, щоб поверхневий шар піни видалявся без руйнування нижнього.

Вакуумні й компресійні флотаційні машини застосовуються для очищення стічних вод і розчинів від забруднюючих речовин у різних галузях промисловості, але в збагачувальній практиці вони використовуються рідко.

5.1.9. Електрофлотаційні машини

Основним способом аерації пульпи в електрофлотаційних машинах є створення бульбашок газів при електролізі. Електрофлотаційні машини застосовуються для йонної флотації та очищення стічних вод від забруднюючих речовин. При проходженні струму через рідину, що очищується, не тільки утворюються дрібніші бульбашки газів, але й змінюється хімічний склад рідини, властивості та стан нерозчинних домішок. При проходженні стічної води в просторі між електродами відбувається електроліз, поляризація частинок, електрофорез, окисно-відновлювальні реакції, взаємодія продуктів електролізу між собою та іншими компонентами. Інтенсивність цих процесів залежить, по-перше, від хімічного складу рідини, по-друге, від матеріалу електродів, які можуть бути розчинними і нерозчинними, по-третє, від параметрів електричного струму, напруги, щільності струму на електродах [11, 21].

Схеми деяких конструкцій електрофлотаційних машин наведені на рис. 5.32.

В одних електрофлотаційних машинах використовується протитечійний принцип руху бульбашок і рідини, що очищується (рис. 5.32 ***а***), в інших – рідина, що очищується, пропускається між електродами (рис. 5.32 ***б***). У випадку застосування розчинних електродів (залізних або алюмінієвих (рис. 5.32 ***в***)) на аноді відбувається анодний розчин металу, у результаті чого у воду переходять катіони заліза або алюмінію, які при зустрічі з гідроксильними групами створюють різні гідроксиди, що є розповсюдженими у практиці обробки води коагулянтами. Одночасне уворення пластівців коагулянту і бульбашок газу в стиснених умовах простору між електродами створює передумови для надійного закріплення газових бульбашок на пластівцях, інтенсивної коагуляції забруднюючих речовин, енергійного протікання процесів сорбції, адгезії і, як наслідок, більш ефективної флотації.

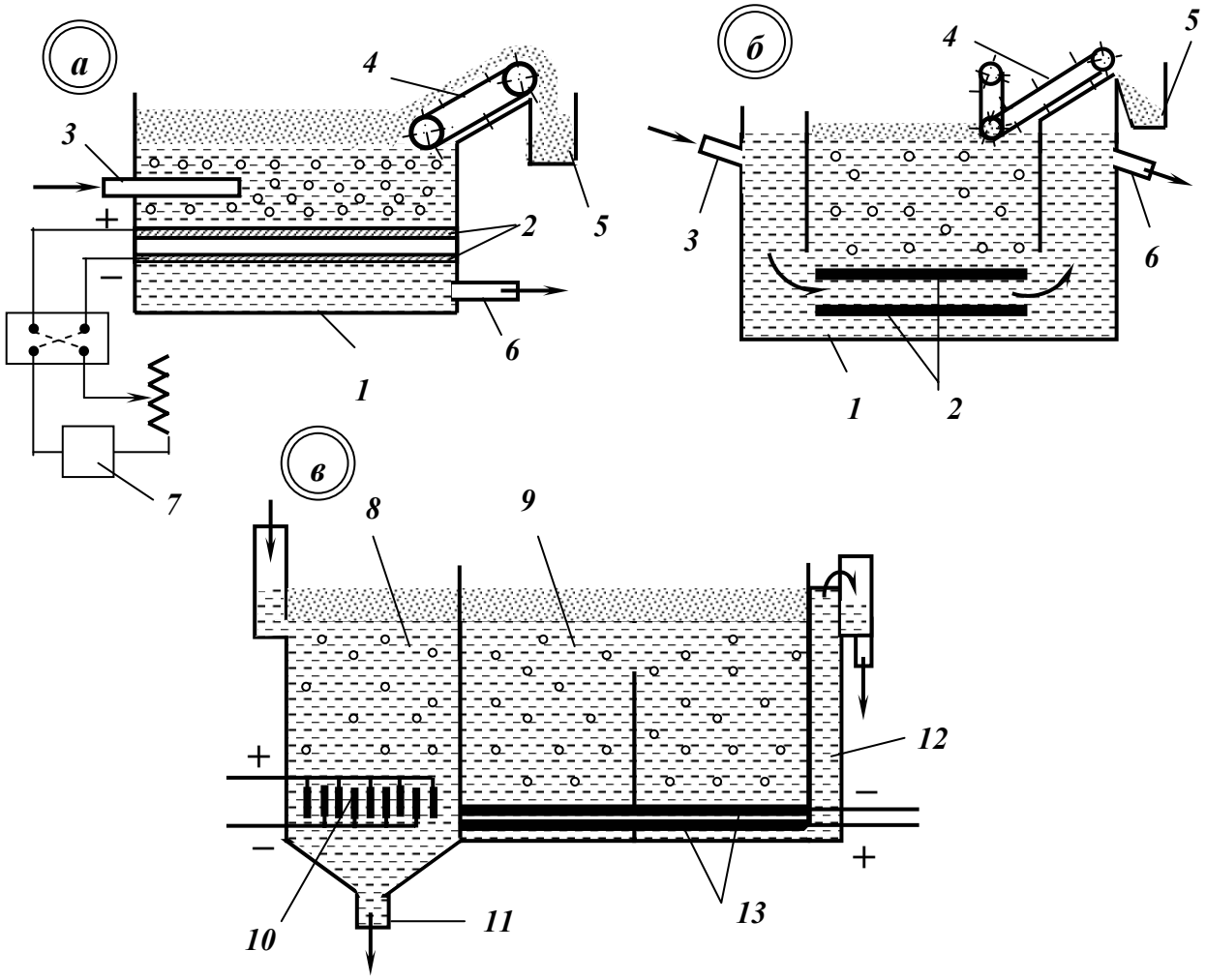


Рис. 5.32. Схеми електрофлотаційних машин.
а – з протитечійним рухом рідини; *б* – з рухом рідини між електродами;
в – з розчинними анодами для електрокоагуляції.
1 – камера; 2 – електроди; 3 – живильна труба; 4 – пінознімач; 5 – жолоб для шламів (пінного продукту); 6 – труба для видалення очищеної рідини; 7 – випрямляч; 8 – відділення електрокоагуляції; 9 – відділення флотації; 10 – розчинні електроди; 11 – патрубок для видалення осаду; 12 – канал для відведення очищеної рідини; 13 – електродна система.

Однокамерні електрофлотаційні машини можна застосовувати при продуктивності 10 – 15 $м^3$/год., при більшій продуктивності використовують двокамерні машини.

У практиці очищення стічних вод застосовується *біологічна й хімічна флотація.*

При біологічній флотації, яка використовується для ущільнення осаду з первинних відстійників при очищенні міських стічних вод, осад збирається у спеціальні резервуари, де підігрівається паром до температури 35-55°С і при такій температурі витримується декілька діб. За рахунок розвитку і дії мікроорганізмів виділяються бульбашки газу, якими частинки переводяться у пінний шар і там ущільнюються та зневоднюються. Так можна отримати ущільнений мул з вологістю до 80%.

При введенні у рідину, що очищується, певних реагентів можна створити умови для протікання хімічних реакцій з виділенням бульбашок кисню, вуглекислого газу, хлору та інших газів, які можуть за визначених умов прилипати до частинок і виносити їх у пінний шар.

5.1.10. Вибір флотаційних машин

При виборі флотаційних машин для оснащення збагачувальних фабрик виходять головним чином з властивостей руди, можливостей отримання максимальних технологічних показників, мінімальних енергетичних витрат, простоти регулювання й експлуатації [25, 28, 35].

Для широкого промислового використання можуть бути рекомендовані такі машини:

– механічні типу ФМ – у складних схемах флотації, які вимагають великої кількості всмоктувальних камер і ретельного покамерного регулювання виходу пінного продукту. Вони звичайно використовуються при флотації крупнозернистого матеріалу;

– пневмомеханічні типу ФПМ – у простих схемах флотації при крупності матеріалу не менше 40 % класу – 0,074 мм і максимальної крупності зерен до 1 мм;

– аероліфтні типу АФМ та механічні типу МФУ – у простих схемах флотації, які не вимагають високої селективності, і з великим виходом пінного продукту.

За кордоном при збагаченні руд за простими схемами застосовують механічні машини типу «Фагергрін», пневмомеханічні типу «Аджітейр» або аероліфтні; при збагаченні поліметалічних руд за складними схемами звичайно використовують механічні машини типів «Денвер», «Фагергрін» та ін.

Сучасною тенденцією є розробка нових конструкцій флотаційних машин з камерами великої місткості. Флотаційні машини з камерами великої місткості порівняно зі стандартними характеризуються більш низькими капітальними й експлуатаційними витратами і більш стабільним технологічним процесом при таких же технологічних показниках. Висока продуктивність нових флотаційних машин з камерами великої місткості дозволяє укрупнити секції, скоротити комунікації і допоміжне обладнання, зменшити кількість точок і пристроїв автоматичного контролю та управління технологічним процесом, підвищити продуктивність праці.

Великий інтерес становить застосування колонних флотаційних машин, які відрізняються малою енергоємністю і займають 5 – 10 % площі, необхідної для установки машин інших конструкцій з рівноцінною продуктивністю.

Для підвищення ефективності збагачення за рахунок флотації крупнозернистих частинок доцільно застосовувати флотаційні машини з киплячим шаром і машини пінної сепарації. Пінну сепарацію слід застосовувати, у першу чергу, для вилучення з руди і хвостів частинок крупніше 0,074 мм, наприклад, у міжцикловій флотації на крупнозернистих пульпах і для збагачення піскової фракції хвостів.

Необхідна кількість камер механічної або пневмомеханічної флотаційної машини розраховується для кожної окремої операції за формулою:

$$n = [k\,Q\,(1 + R\,\delta)\,\tau] / (60\,k_3\,V\,\delta), \qquad (5.12)$$

де k – коефіцієнт нерівномірності навантаження (при збагаченні руд k = 1,10; при збагаченні вугілля k = 1,25); Q – продуктивність по твердому в операції флотації, т/год.; R – розрідженість живлення флотації, $м^3$/т; δ – густина твердої фази живлення, т/$м^3$; τ – тривалість флотації, хв.; k_3 – коефіцієнт заповнення камери пульпою (k_3 = 0,7 – 0,8); V – геометричний об'єм камери, $м^3$.

Тривалість флотації в окремих операціях залежно від властивостей флотованих руд змінюється в широкому діапазоні: для легкофлотованих руд вона складає 5 – 15 хв., для середньофлотованих – 15 – 30 хв., для важкофлотованих – перевищує 30 хв.

Розрідженість пульпи в операції основної і контрольної флотації руд кольорових металів складає 1,5 – 4,5 $м^3$/т, в операціях перечисної флотації – 2,5 – 9 $м^3$/т.

Загальна довжина флотаційної машини коритного типу розраховується для кожної окремої операції за формулою:

$$L = [k\,Q\,(1 + R\,\delta)\,\tau] / (60\,k3\,S), \qquad (5.13)$$

де k – коефіцієнт нерівномірності навантаження (при збагаченні руд k = 1,10); Q – живлення операції флотації, т/год.; R – розрідженість живлення флотації, $м^3$/т; δ – густина твердої фази живлення, т/$м^3$; τ – тривалість флотації, хв.; k_3 – коефіцієнт заповнення камери пульпою (k_3 = 0,7 – 0,8); S – площа поперечного перетину камери, $м^2$.

Максимальна довжина однієї ванни не повинна перевищувати 10 м.

При розподілі операцій флотації за флотаційними машинами повинні виконуватися дві основні умови:

– максимальний самоплив продуктів і можливо менша кількість перекачувань (особливо пінних продуктів) насосами;

– потік пульпи, що проходить через флотаційні машини, має бути оптимальним.

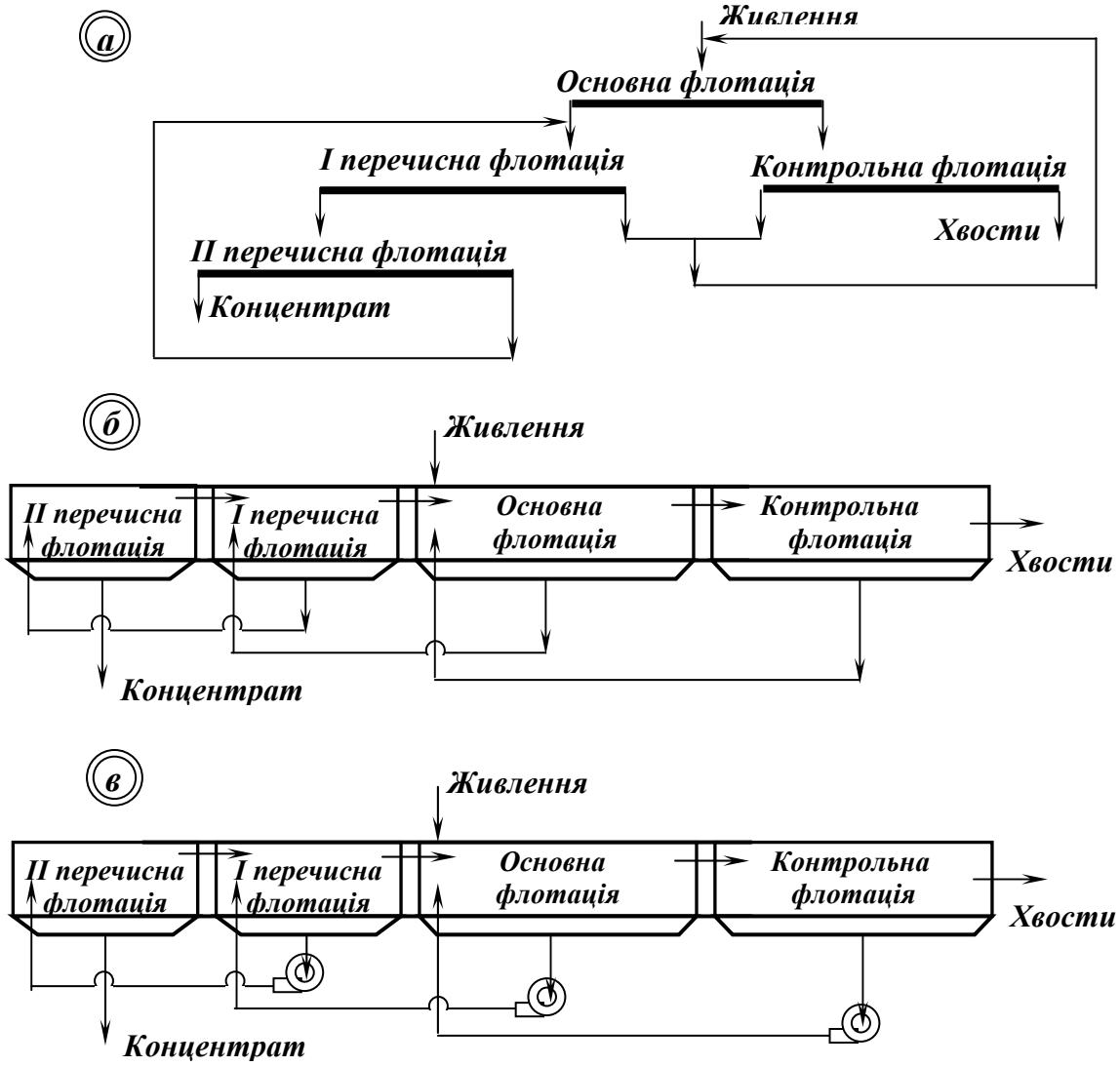


Рис. 5. 33. Розподіл операцій флотації схеми *а* за флотаційними машинами: *б* – механічним і пневмомеханічним*; в* – пневматичним.

Перша умова, наприклад, для наведеної на рис. 5.33 ***а*** схеми може реалізуватися в результаті розподілу операцій за камерами флотаційної машини, зображеної на рис. 5.33 ***б***. Камерні продукти самопливом переходять з однієї операції в іншу, а пінні продукти підсмоктуються в головну камеру відповідних операцій за допомогою аераторів. Такий розподіл легко здійснити, якщо використовуються механічні флотаційні машини. При використанні пневмомеханічних машин для запобігання установки насосів у перших камерах машини встановлюють аератори механічних машин.

При використанні машин пневматичного типу (рис. 5.33 ***в***) здійснення такої схеми можливе тільки за допомогою насосів, що також ураховується при виборі флотомашини.

5.2. Допоміжне обладнання

Крім флотомашин, для нормального функціонування флотаційного відділення збагачувальної фабрики необхідно передбачити допоміжне обладнання [3, 4, 11,].

Підготовка пульпи до флотації полягає в обробці її флотаційними реагентами. Одна частина з них подається у млини, друга – безпосередньо у флотаційну машину, а деяка частина – у спеціальні контактні чани або спеціальні кондиціонери. Дозуються флотаційні реагенти живильниками різної конструкції. Контактні чани та реагентні живильники являють собою допоміжне флотаційне обладнання.

5.2.1. Пристрої для перемішування і кондиціонування пульпи

Контактний чан (рис. 5.34) призначений для перемішування пульпи з флотаційними реагентами протягом необхідного часу і створення умов для їхнього закріплення на мінеральних частинках [6, 11]. Він являє собою ємність циліндричної форми ***1***, усередині якої розташована пустотіла труба ***2*** з боковими отворами для циркуляції пульпи. Вона забезпечує рівномірний розподіл реагентів по об'єму пульпи. Усередині труби обертається вал ***3*** з лопатевою мішалкою ***4***. Обертання мішалки сприяє як вертикальній, так і горизонтальній циркуляції пульпи. Завдяки цьому досягається інтенсивне перемішування пульпи. Вихідний матеріал подається по трубі ***5***, а підготовлений до флотації видається по трубі ***6***.

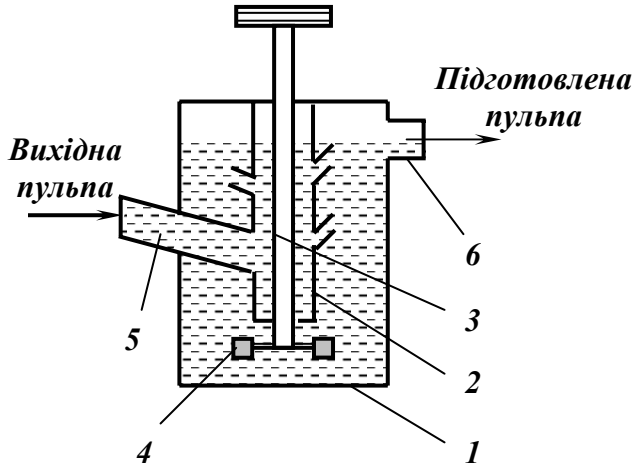


Рис. 5.34. Схема контактного чана.
1 – циліндрична ємність;
2 – пустотіла труба;
3 – вал; 4 – лопатева мішалка;
5 – живильна труба;
6 – зливна труба.

Однорідність пульпи залежить від конструкції контактного чану й інтенсивності перемішування пульпи. Інтенсивність і тривалість перемішування пульпи повинні встановлюватись у кожному випадку залежно від розчинності і диспергуючої здатності застосованих реагентів і характеристики пульпи.

Розрахунок необхідної кількості контактних чанів здійснюється за формулою (5.12), у якій τ – необхідна тривалість контакту пульпи з реагентом, хв.; $k_з$ = 0,80 – 0,85 – коефіцієнт заповнення контактного чана; V – геометричний об'єм чана, м^3; інші позначення див. вище.

Агрегати підготовки пульпи АКП-800 («Каскад») та *АКП-1600* (рис. 5.35) застосовуються на вуглезбагачувальних фабриках для кондиціонування пульпи перед флотацією [4, 34]. За принципом дії агрегати АКП-800 та АКП-1600 подібні. Принцип дії агрегатів кондиціонування пульпи розглянемо на прикладі АКП-800.

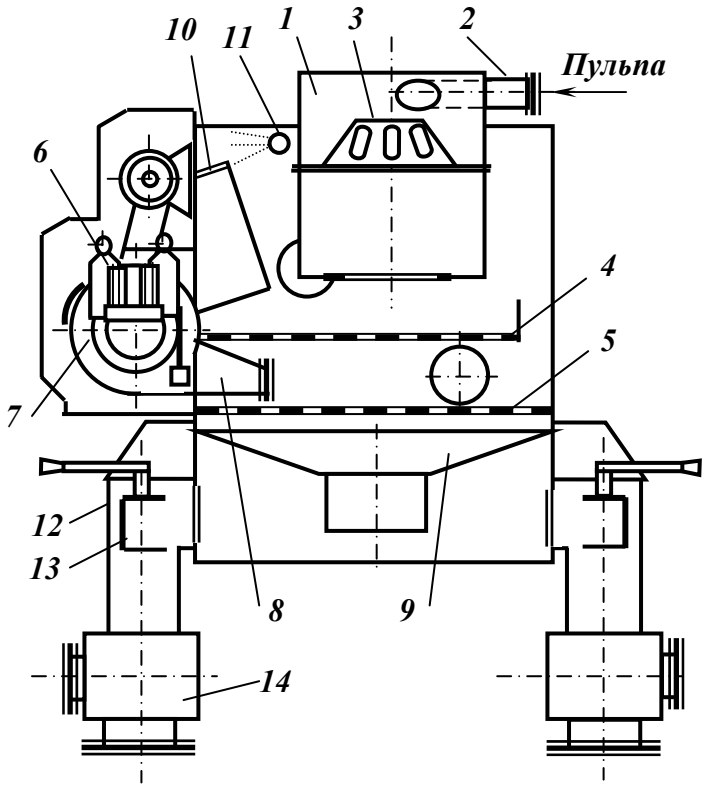


Рис. 5.35. Агрегат підготовки пульпи АКП -800.
1 – змішувач; 2 – патрубок; 3 – розподільний конус; 4, 5 – решітки; 6 – дозатори реагентів; 7 – вентилятор; 8 – трубопровід подачі аерозолю; 9 – дефлектор; 10 – приймальна коробка; 11 – зрошувач; 12 – зливні коробки; 13 – заслінки; 14 – розподільні коробки.

Вихідна пульпа по патрубку ***2*** надходить у циліндричний змішувач ***1*** і через отвори розподільного конусу ***3*** рівномірно розтікається по решітці ***4*** з щілинами розміром 8 мм. Потоки пульпи, що пройшли через решітку ***4***, потрапляють на решітку ***5*** з отворами 15 – 20 мм. Реагенти від дозаторів ***6*** надходять у вентилятор *7*. На маточині ротора вентилятора насаджені штирі, що розбивають реагенти на дрібні краплі, які разом із потоком повітря перетворюються в аерозоль. Аерозоль по трубопроводу ***8*** надходить у дефлектор ***9***, звідки потік повітря спрямовується вгору до всмоктувального отвору коробки ***10*** і далі повертається у вентилятор. Таким чином, повітряний потік в агрегаті замикається. Дефлектор ***9*** слугує для рівномірного розподілу потоку аерозолю по всій площі апарата. При перетинанні потоку пульпи краплі реагенту адсорбуються на поверхні твердих час-

тинок. Для промивання водою коробки ***10*** слугує зрошувач ***11***. При протіканні через отвори решіток ***4*** і ***5*** пульпа розбризкується і частково аерується потоком повітря. Кондиціонована пульпа розподіляється через зливні коробки ***12*** з поворотними заслінками ***13***. Далі кондиціонована пульпа через розподільні патрубки 14 надходить до флотомашин.

Продуктивність агрегату АКП-800 складає до 800 м^3/год., агрегату АКП-1600 – до 1600 м^3/год.

5.2.2. Живильники й дозатори флотаційних реагентів

Живильники флотаційних реагентів призначені для їх точної, рівномірної і безперервної подачі в процес. Конструкції живильників залежать від фізичних властивостей застосованих реагентів, які в більшості випадків завантажуються у пульпу в рідкому вигляді та рідше – у твердому [3, 11].

Конструкції живильників для завантаження твердих сипких реагентів подібні конструкціям живильників для руди: стрічковому і тарілчастому (рис. 5.36).

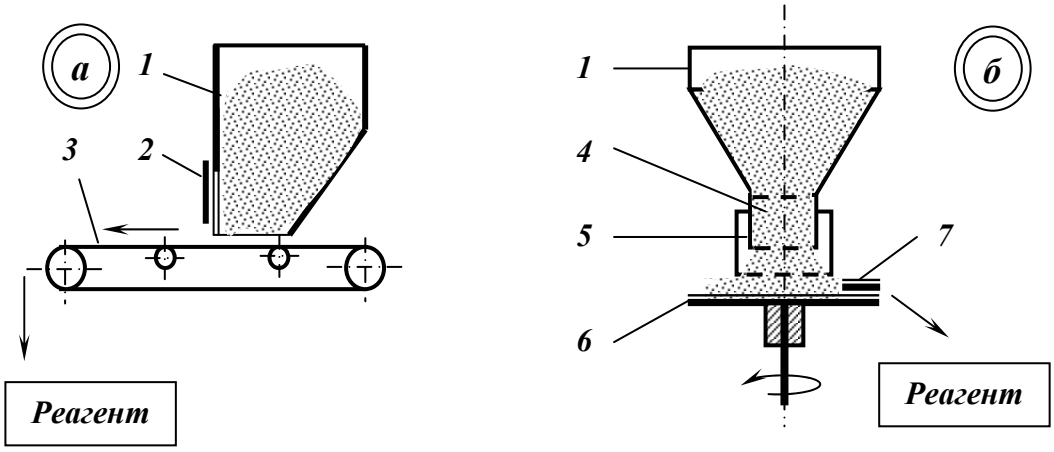


Рис. 5.36. Схеми живильників для сипких реагентів.
а – стрічковий; *б* – тарілчастий (1 – бункер; 2 – регулювальний шибер; 3 – конвеєрна стрічка; 4 – труба розвантажувальна; 5 – труба телескопічна; 6 – таріль; 7 – шкребок-скидач.

Стрічковий живильник (рис. 5.36 ***а***) складається з невеликого бункера ***1***, дном якого є стрічка ***3*** конвеєра. Розмір розвантажувальної щілини на боковій стінці бункера регулюється шибером ***2***. При русі стрічки з бункера видається шар порошкоподібного реагенту.

Тарілчастий живильник (рис. 5.36 ***б***) складається з циліндричного бункера ***1***, який знизу закінчується розвантажувальною трубою ***4***. Таріль ***6***, що знаходиться на невеликій відстані від бункера, повільно

обертається. Реагент висипається на таріль і при її обертанні шкребок-скидач *7* відділяє потрібну кількість реагенту, яка регулюється висотою підйому телескопічної труби ***5*** і положенням шкребка-скидача *7*.

Для подачі та дозування рідких реагентів застосовується велика кількість живильників: скіпові, ковшові, склянкові, мембранні, діафрагмові, голчаті й шківні.

Автоматизований скіповий живильник АКПР-1 (рис. 5.37) дозує реагент склянкою ***4***, яку привідний кривошипно-шатунний механізм ***2*** переміщує зворотно-поступально по напрямним ***3***. При русі вниз склянка занурюється у бачок ***1*** з реагентом, при русі вгору склянка сковзає по криволінійній ділянці напрямних, нахиляється і зливає у прийомну лійку ***5*** порцію реагенту. Кут нахилу склянки і, отже, доза реагенту регулюються довжиною шатуна ***6*** приводного механізму і довжиною штока *7*, який упирається в лекало ***8***, яке є елементом виконавчого механізму.

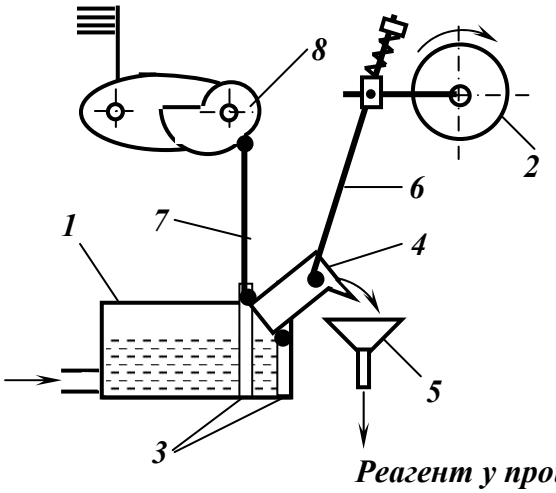


Рис. 5.37. Схема скіпового живильника.
1 – бачок; 2 – привідний механізм;
3 – напрямні; 4 – склянка;
5 – приймальна лійка; 6 – шатун;
7 – шток; 8 – лекало.

За аналогічним принципом працює живильник АКПР-2. Порція реагенту при використанні скіпового живильника ППЕМ-1176 залежить від кількості ходів скіпа за одиницю часу.

Автоматизовані ковшові живильники 5-АДР та *6-АДР* (рис. 5.38) розроблені на базі скіпових для великих витрат реагентів.

У цих живильниках скіпи замінені ковшами. Дозування реагенту регулюється зміною кута нахилу ковша. На один привід живильника 6-АДР можуть бути встановлені від 1 до 12 регульованих блоків, кожен з яких призначений для обслуговування однієї точки.

Склянковий живильник (рис. 5.39) являє собою диск ***3***, що обертається навколо горизонтальної осі; на поверхні диска шарнірно кріпляться склянки ***2***.

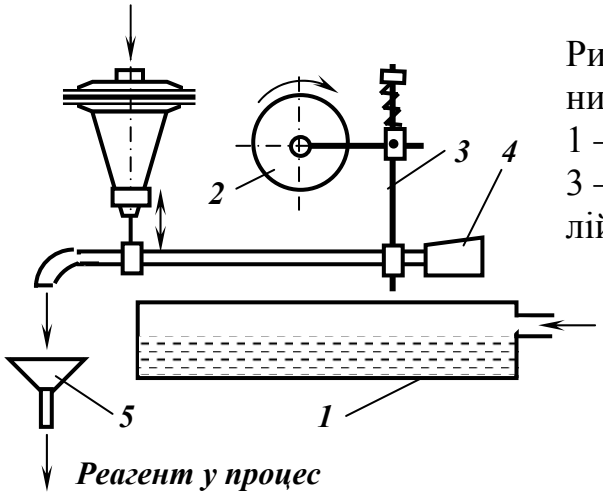


Рис. 5.38.Схема ковшового живильника.
1 – бачок; 2 – привідний механізм;
3 – шатун; 4 – ківш; 5 – приймальна лійка.

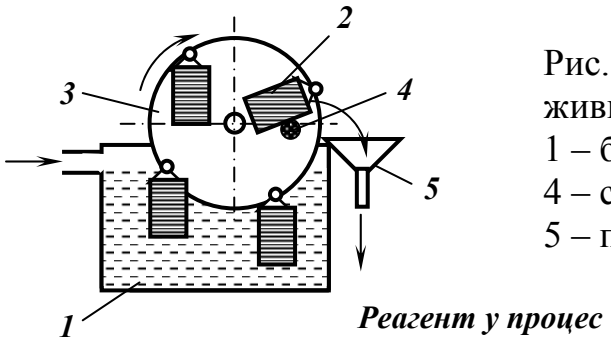


Рис. 5.39. Схема склянкового живильника.
1 – бачок; 2 – склянка; 3 – диск;
4 – стержень перекидний;
5 – приймальна лійка.

При обертанні диска склянки занурюються у бачок ***1*** з реагентом, а потім за допомогою перекидного стержня ***4*** почергово зливають реагент у приймальну лійку ***5***, звідки реагент подається у процес. Кут нахилу склянки і, отже, доза реагенту регулюються зміною положення перекидного стержня. При подачі реагенту в декілька точок в одному бачку на одному валу паралельно встановлюють декілька дисків.

Мембранний живильник МПР-642 (рис. 5.40) призначений для дозування розчинів реагентів, які окиснюються і легко кристалізуються.

Мембранний живильник складається з двох камер ***3*** з мембранами ***4***, які розташовані одна проти одної. Камери поперемінно заповнюються і спорожнюються за допомогою розподільного пристрою. Жорсткі центри мембран з'єднані рухомим штоком ***5*** з приводом ***2***. Переміщення гнучких стінок камер визначають ступінь їх заповнення відповідно до потрібної порції реагенту.

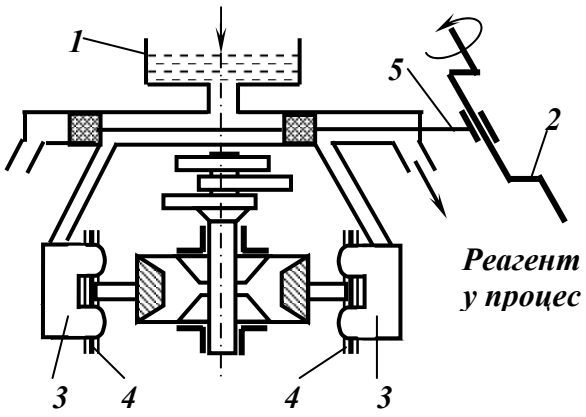


Рис. 5.40. Схема мембранного живильника.
1 – бачок; 2 – привід; 3 – камери; 4 – мембрани; 5 – шток.

Голчатий АПІ-1 та *клапанний ПРІ-1 живильники* (рис. 5.41) призначені для дозування чистих реагентів або розчинів (напр., ксантогенатів, сірчистого натрію та ін.). У живильниках цих типів реагент вводиться у ємність ***1*** знизу, а зливний отвір розташований у верхній частині корпуса.

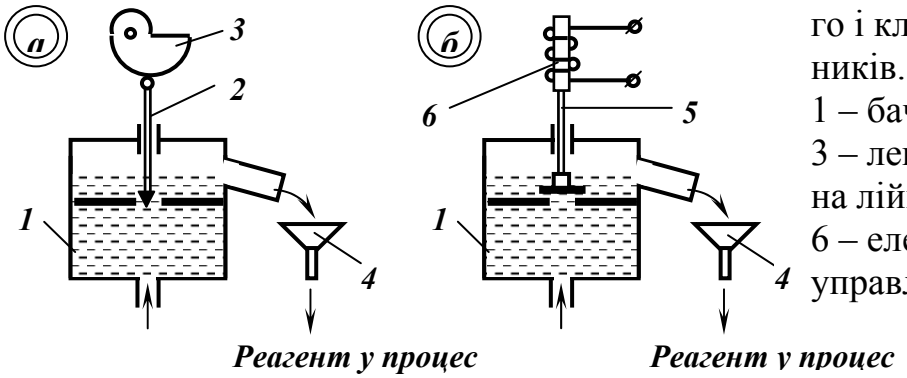


Рис. 5.41. Схеми голчатого і клапанного живильників.
1 – бачок; 2 – голка; 3 – лекало; 4 – приймальна лійка; 5 – клапан; 6 – електронна система управління.

У голчатому живильнику АПІ-1 дозування реагенту регулюється зміною площі живого перетину дроселя при переміщенні голки ***2*** по лекалу ***3***.

В імпульсному клапанному живильнику ПРІ-1 об'єм порції реагенту, що дозується, є функцією часу відкриття клапана, який управляється електронною системою.

Порційні живильники ПР-2 та *АДБ-1* (рис. 5.42) відрізняються високою точністю регулювання і застосовуються для дозування чистих нев'язких розчинів реагентів.

Реагент у клапанну порожнину подається знизу. Клапан ***2*** з'єднаний з мірною ємністю ***1***, яка заповнюється при подачі імпульсу від системи управління ***3*** і спорожнюється після його зняття. Заповнення мірної ємності у живильнику ПР-2 обмежується повітряною трубкою ***5***, а в живильнику АДБ-1 фіксація рівня реагенту в мірній ємності здійснюється електродом ***6***. Після заповнення мірної ємності клапан перекриває вхідний отвір і порція реагенту подається у процес.

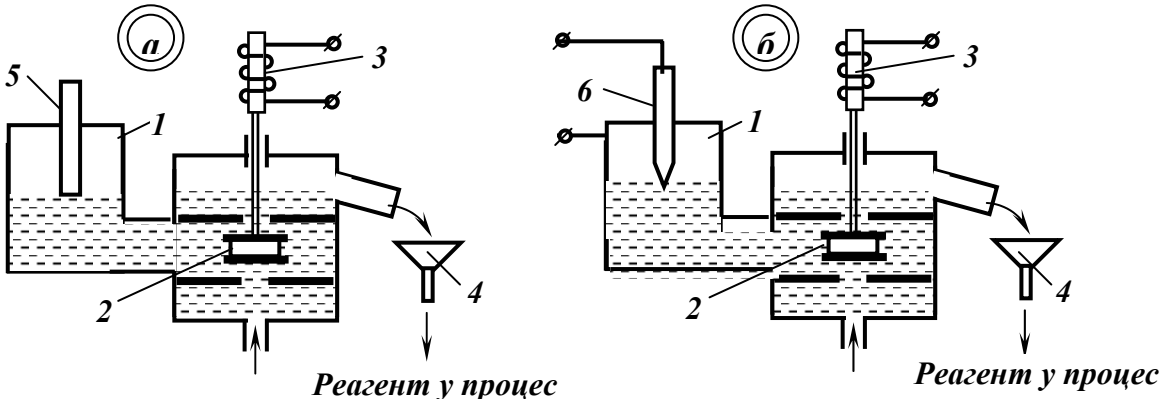


Рис. 5.42. Схеми порційних живильників.
а – живильник ПР-2; *б* – живильник АДБ-1.
1 – мірна ємність; 2 – клапан; 3 – електронна система управління; 4 – приймальна лійка; 5 – повітряна трубка; 6 – електрод.

Діафрагмовий живильник ДПР-1 та *сильфонний дозатор* (рис. 5.43) є апаратами насосного типу, призначені для дозування чистих реагентних розчинів. Витрата реагенту регулюється довжиною штоку.

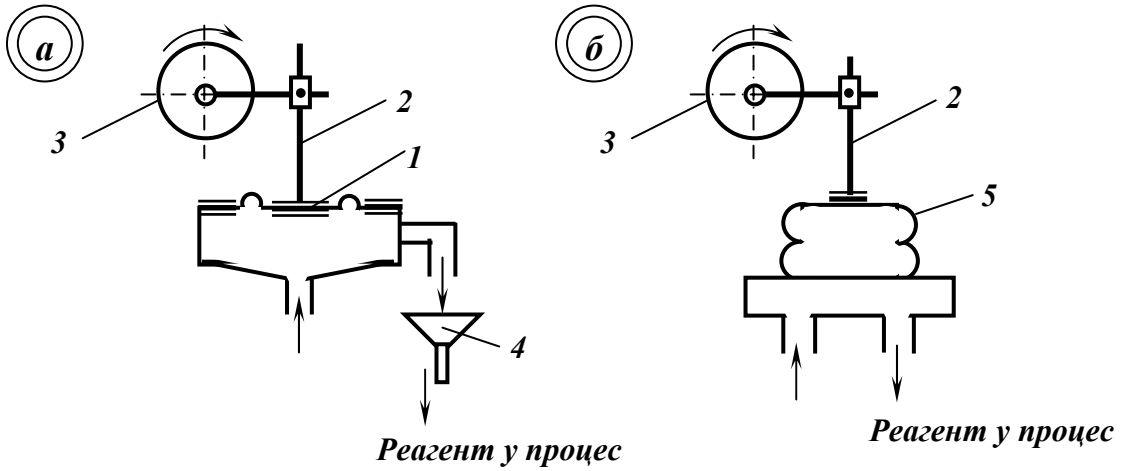


Рис. 5.43. Схеми діафрагмового живильника та сильфонного дозатора.
а – діафрагмовий живильник; б – сильфонний дозатор.
1 – діафрагма; 2 – шток; 3 – привод; 4 – приймальна лійка; 5 – сильфон.

Шківні живильники (рис. 5.44) використовують для дозування в'язких маслянистих реагентів. Живильник являє собою обертальний шків ***1***, занурений у ванну ***2*** з маслом.

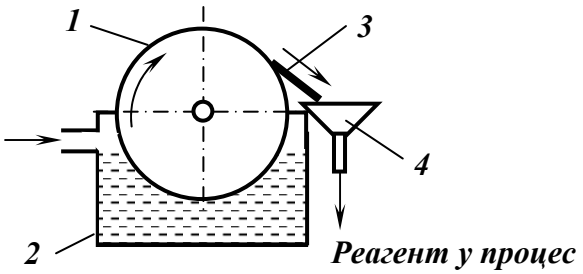


Рис. 5.44. Схема шківного живильника.
1 – шків; 2 – бачок; 3 – шкребок; 4 – приймальна лійка.

Поверхня шківа покривається тонким шаром реагенту і захоплює його. Потім із бокової поверхні шківа масло знімається шкребком ***3*** і спрямовується в приймальну лійку ***4***. Витрати реагенту регулюються шириною шкребків та їх кількістю.

5.2.3 Пристрої для видалення мінералізованої піни

Основні параметри, що регулюються при видаленні піни з камери, – це товщина шару піни, тривалість її перебування в камері та відстань переміщення піни в межах камери. Швидкість видалення піни регулюється зміною рівня пульпи в камері. Відомо багато конструкцій пінознімачів, основні з них наведені на рис. 5.45. У більшості випадків використовують різні конструкції гребкових пінознімачів [11].

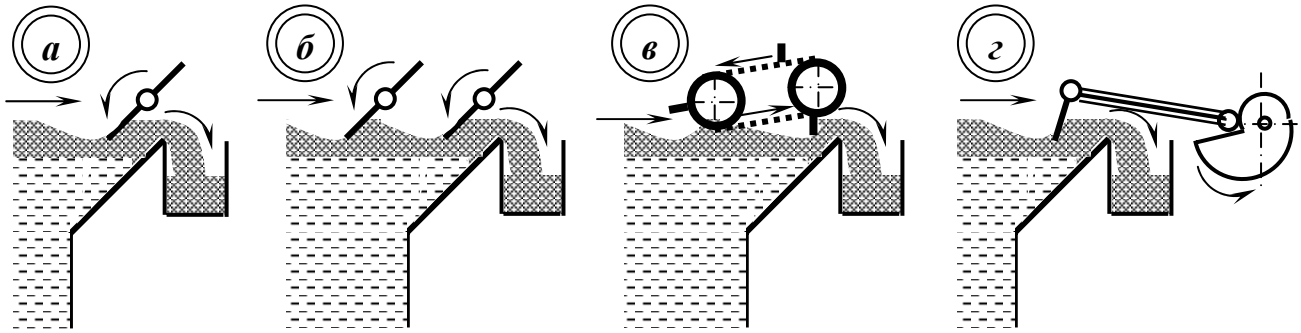


Рис. 5.45. Пінознімачі.
а – гребковий однорядний; б – гребковий дворядний; в – гребковий ланцюговий (або канатний); г – гребковий важільний.

За схемою *а* (рис. 5.45) гребками знімається піна, що знаходиться в зоні поблизу жолоба; піна з більш віддалених зон переміщується самопливом до місця, що звільнилося. У цьому випадку гребки переміщують піну невеликими порціями і на невелику відстань. В основному піна переміщується самостійно. Швидкість видалення піни може регулюватися зміною швидкості обертання валу гребків і кількістю гребків на валу (один, два або чотири).

Два ряди паралельних гребків (рис. 5.45 ***б***) встановлюють, якщо необхідно видалити велику кількість піни, наприклад, при флотації кам'яного вугілля.

Для збільшення поверхні зйому піни застосовують гребки, встановлені на ланцюгах або канатах (рис. 5.45 ***в***), а також гребки, що переміщуються системою важелів (рис. 5.45 *г*). У цих випадках гребки розташовують вертикально з метою усунення тиску гребків на піну при зануренні в неї та вичерпування піни при виході гребків.

Двостороннє розвантаження піни застосовують при великій її

кількості. При інтенсивній аерації утворюється рясна, легкорухома піна, яка стікає з камери в жолоб самопливом без допомоги гребків. Регулюють кількість такої піни зміною висоти зливного борта.

5.2.4. Піногасники

Піногасильні пристрої у флотаційних відділеннях збагачувальних фабрик застосовуються для видалення повітря з пінних продуктів. Необхідність їхнього застосування пов'язана з утворенням стійких пін, що приводить до труднощів при транспортуванні пінного продукту, а в деяких випадках і до втрат корисних компонентів при зневодненні.

Руйнування піни здійснюється механічними, фізико-хімічними, вакуумними та іншими способами.

Механічні методи базуються на застосуванні імпелерів або мішалок, виготовлених у вигляді спеціальних блоків і розташованих у будь-якій ємності (зумпфі або чані). Піна повинна надходити прямо на імпелер. Механічний піногасник (рис. 5.46) – мішалка, у якій пінний продукт під дією лопатей перемішується і руйнується.

При використанні *вакуумних пристроїв* передбачають встановлення ресивера, у якому піна остаточно руйнується, а пульпа та повітря розділяються. Частково піна руйнується при засмоктуванні й транспортуванні в ресивер. Вакуумні пристрої можуть використовуватися для руйнування піни перед подачею її на згущення і для видалення її з поверхні згущувачів. Вакуумний піногасник (рис. 5.47) являє собою герметично закриту лійку, у якій завдяки вакууму (27 – 40 кН/м^2) відбувається виділення бульбашок повітря і руйнування піни [17, 31].

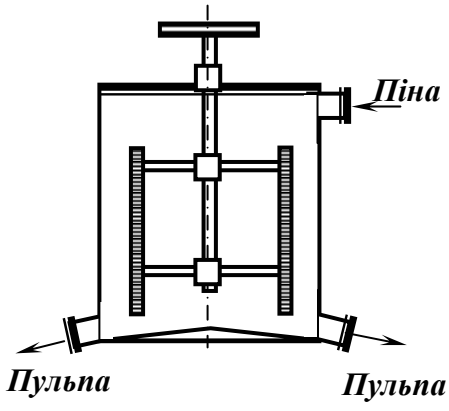


Рис. 5.46. Механічний піногасник.

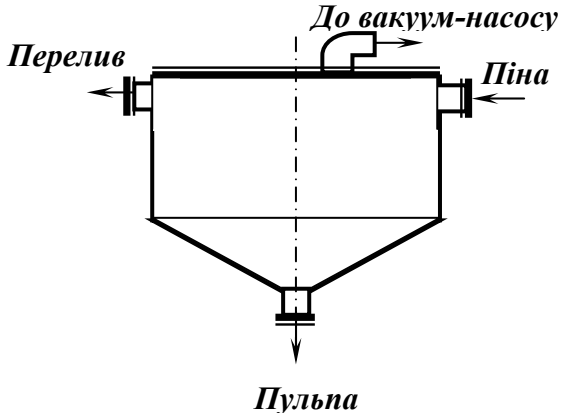


Рис. 5.47. Вакуумний піногасник.

Найбільш простим і достатньо надійним у більшості випадків є механічний спосіб руйнування піни. Однак, як показала практика за-

стосування механічних піногасників при флотації вугілля, вони непридатні для руйнування в'язких пін. Більш ефективним є вакуумно-механічний спосіб гасіння піни, при якому під дією вакууму бульбашки повітря збільшуються в об'ємі, їх гідратні оболонки потоншуються і при ударі об відбійну стінку лопаються.

Вакуумно-механічний пристрій (рис. 5.48) складається з приймального резервуара ***1***, ресивера ***2*** з відбійною стінкою, збірника погашеного флотаційного концентрату ***6*** відцентрових ***5*** і вакуумних ***3*** насосів.

Флотаційний концентрат надходить у закритий резервуар ***1***, у який глибоко в шар піни опущена всмоктувальна труба, що з'єднує резервуар з ресивером ***2***. Під дією вакууму, який створюється вакуумнасосами ***3***, піна з резервуара надходить у ресивер, де при ударі об відбійну стінку гаситься як внаслідок удару, так і під дією розрідження. Погашений концентрат спрямовується у збірник ***6***, обладнаний гідрозатвором *7*, і далі за допомогою відцентрового насоса ***5*** на вакуум-фільтри ***4***.

Вакуумно-механічний спосіб є найбільш ефективним та поширеним. Недоліком цього способу гасіння піни є складність і громіздкість системи, висока енергоємність, значні капітальні й експлуатаційні витрати.

В *ежекторних пристроях* використовується стиснене повітря. Піна руйнується внаслідок розрідження, яке створюється на виході з сопла, а в інших пристроях внаслідок удару об відбійник. Ежекторні пристрої можуть бути розташовані безпосередньо біля жолоба флотаційної машини.

При фізико-хімічних способах руйнування піни застосовуються розчини різних реагентів: кислот, солей, неорганічних колоїдів, аполярних масел. Для контакту реагенту з бульбашками піни вона звичайно зрошується розчином реагенту під час її протікання тонким шаром по похилій площині (жолобу) або перемішується з ним у різних ємностях.

Електричний спосіб руйнування піни базується на застосуванні іскрового розряду. Розряд пропускається між розташованим над піною електродом і самою піною.

При *звуковому й ультразвуковому гасінні піни* застосовуються спеціальні звукові генератори та сирени.

Термічний спосіб руйнування піни полягає в перемішуванні її в чані з добавкою гострого пару.

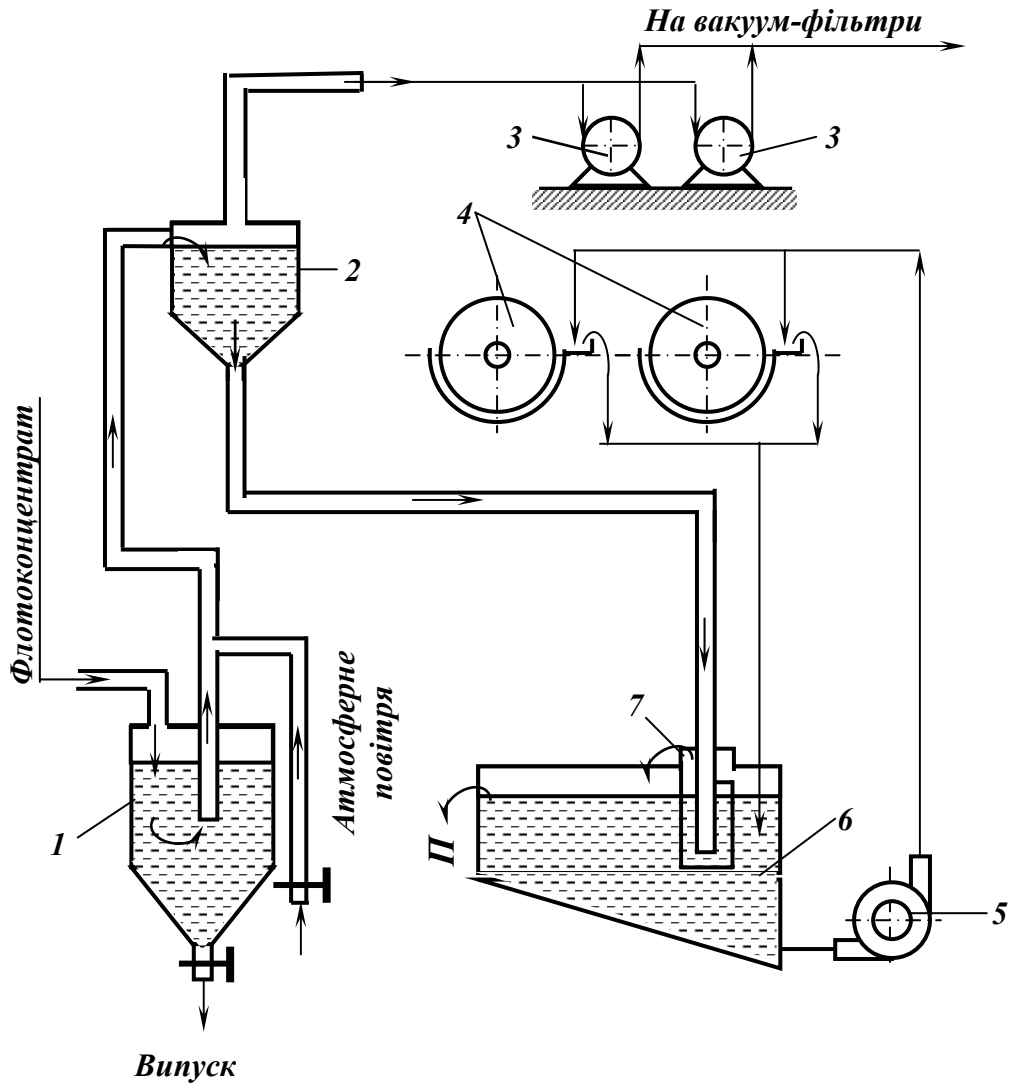


Рис. 5.48. Схема вакуумно-механічного піногасіння.
1 – закритий резервуар; 2 – ресивер; 3 – вакуум-насоси; 4 – вакуум-фільтри; 5 – відцентровий насос; 6 – збірник погашеного флотоконцентрату; 7 – гідрозатвор.

Піногасильні пристрої доцільно встановлювати при розташуванні вакуум-фільтрів над флотомашинами або, якщо вакуум-фільтри розташовані в іншому приміщенні, тобто коли пінні продукти необхідно перекачувати відцентровими насосами.

Якщо пінні продукти надходять на вакуум-фільтри самопливом (флотомашини розташовані над фільтрами), застосування піногасника нераціональне, тому що ефективність роботи сучасних фільтрів, які мають високу продуктивність по повітрю і великий вакуум, несуттєво знижується при фільтруванні продуктів з підвищеним вмістом піни (повітря).

6. ПРАКТИКА ФЛОТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ

6.1. Класифікація мінералів за флотованістю

Схема флотаційного процесу, характер використовуваних реагентів і результати збагачення, у першу чергу, залежать від мінерального складу й фізико-хімічних властивостей поверхні мінералів корисної копалини. Запропонована М. А. Ейгелесом класифікація мінералів з урахуванням їхньої флотованості дозволяє поділити їх на шість груп [37].

I. *Аполярні мінерали неметалічних корисних копалин*, які характеризуються високою природною гідрофобністю. До них належать кам'яне вугілля, графіт, алмаз, самородна сірка і тальк. Для флотації мінералів цієї групи використовують вуглеводневі реагенти, головним чином, нафтового походження, а іноді тільки спінювачі.

II. *Сульфіди важких металів і самородні метали* характеризуються деякою природною гідрофобністю і вибірковою здатністю адсорбувати на своїй поверхні сульфгідрильні збирачі (ксантогенати). До цієї групи належать сульфіди кольорових, чорних і рідкісних металів (сульфіди свинцю, міді, цинку, заліза, стибію, ртуті, телуриди, селеніди та ін.), а також самородні метали – золото, срібло, платина, мідь.

III. *Окиснені мінерали важких металів* представлені карбонатами, сульфатами, гідратами і силікатами міді, свинцю, цинку й комплексних руд. Мінерали цієї групи не мають природної гідрофобності, тому їх флотація можлива жирними кислотами та їх милами або ксантогенатами після попередньої сульфідизації поверхні сульфідом натрію.

IV. *Полярні несульфідні мінерали лужноземельних мінералів* мають у складі кристалічної ґратки катіони кальцію, барію, магнію і стронцію. Мінерали цієї групи чутливі до йонного складу пульпи, вони добре флотують при використанні як збирачів жирних кислот та їх мил, так й інших оксигідрильних збирачів, а також катіонних.

V. *Оксиди, силікати й алюмосилікати* представлені великою групою мінералів, до якої входять кварц, андалузит, діаспор, берил, турмалін, топаз, гематит, магнетит, ільменіт, рутил, каолініт, серицит, каситерит, кіаніт, корунд, піролюзит, польові шпати, слюди та інші. Більшість цих мінералів добре флотується з використанням оксигідрильних збирачів, жирних кислот і збирачів катіонного типу.

VI. *Розчинні солі лужних і лужноземельних металів* представлені такими мінералами, як галіт, каїніт, карналіт, сильвін та ін. Мінера-

ли цієї групи флотують з насичених розчинів солей жирними кислотами, амінами та їх сумішами з аполярними реагентами.

Близькість флотаційних властивостей різних за складом мінералів визначає складність флотаційних схем і технології флотаційного збагачення корисних копалин.

6.2. Флотація мінералів з високою природною флотованістю

Висока природна гідрофобність мінералів цієї групи (кам'яне вугілля, графіт, самородна сірка і тальк) обумовлена особливістю їх кристалічної структури. Ці мінерали характеризуються величиною крайового кута змочування від 50 до 90°, невеликими густиною і міцністю (табл. 6.1).

Таблиця 6.1. – Властивості аполярних несульфідних мінералів

Мінерал	Крайовий кут змочування, град.	Густина, кг/м^3	Міцність (за Моосом)
Кам'яне вугілля	70 – 90	1200 – 1400	2,0 – 3,5
Графіт	55 – 75	2150	1,0 – 2,0
Самородна сірка	75 – 85	2050	1,5 – 2,5
Тальк	52 – 69	2700	1,0

Зазначені властивості аполярних несульфідних мінералів обумовлюють особливості їхньої флотації:

– високу природну гідрофобність, що дозволяє здійснювати флотацію при порівняно простому реагентному режимі із застосуванням спінювачів і малорозчинних у воді реагентів – масел;

– невелику густину аполярних несульфідних мінералів та їхню велику міцність прилипання до повітряних бульбашок, що дозволяє флотувати порівняно крупні частинки;

– невелику міцність мінеральних зерен, що спричиняє утворення великої кількості тонких шламів при подрібненні.

6.2.1. Флотація кам'яного вугілля

Флотація є єдиним широко застосовуваним ефективним методом збагачення вугільних шламів крупністю 0 – 0,5 мм. Широке промислове використання флотації обумовлено в основному значними масштабами видобування кам'яного вугілля і механізацією вугледобування, що спричиняє збільшення вмісту класу –0,5 мм до 20 – 25 %.

Флотаційні властивості вугілля залежать від його мінералого-

петрографічного складу, ступеня окиснення поверхні зерен і характеру (складу і дисперсності) включень пустої породи [34].

Вугілля неоднорідне за своїм складом і будовою. Макроскопічно розрізняємі складні частини вугілля, які мають однорідний блиск і будову, у вуглепетрографії називають *інгредієнтами* (у міжнародній класифікації – *літотипами*). Розрізняють чотири генетичних типи інгредієнтів: надблискучий (вітрен), блискучий (кларен), матовий (дюрен) і матовий сажистий (фюзен). Перехідні літотипи — дюрено-кларен, кларено-дюрен.

Вітрен є носієм основних властивостей вугілля і зустрічається у вигляді лінз, шарів різної товщини. Характерні ознаки: сильний блиск, однорідність складу, монолітна склувата структура, раковистий або згладжений злам, тріщинуватість поперек напластування. Вітрен порівняно з іншими інгредієнтами є найменш зольним.

Кларен має сильний блиск і неоднорідний склад, що надає йому смугасту текстуру. У будові прошарків чергуються смуги блискучого і більш тьмяного вугілля. У цьому інгредієнті переважають блискучі складові. Термін “кларен” вказує на тонко розшаровані вугільні шари, потужність яких складає декілька міліметрів (менше 3-10) і блиск яких займає проміжне положення між блиском вітрену і дюрену. Кларен складається з тонких шарів вітрену, дюрену, а іноді також фюзену. Тріщинуватий, крихкий. Колір чорний, злам нерівний, текстура смугаста. За фізичними й хімічними властивостями наближається до вітрену.

Дюрен – тверде вугілля з зернистим або нерівним зломом і неінтенсивним блиском, як правило, містить включення тонкодисперсної мінеральної речовини. У вугільних пластах дюрен іноді утворює міцні пачки. Щільний, твердий, часто в'язкий, блиск маслянистий, колір сірий або сіро-чорний, злам нерівний із шорсткими поверхнями.

Фюзен має характерний шовковистий блиск і волокнисту або сажисту будову. Він зустрічається у вигляді лінз, гнізд, прошарків або шарів потужністю до 20 см і завдовжки декілька метрів. Пористий, м’який і крихкий фюзен за зовнішнім виглядом нагадує деревне вугілля і містить велику кількість мінеральних включень. У більшості різновидів вугілля фюзен відіграє лише другорядну роль.

Блискучі інгредієнти флотуються краще матових, тому при високому вмісті блискучих інгредієнтів флотованість органічної маси вугілля збільшується. Флотованість вугілля знижується при зростанні ступеня їхнього окиснення, збільшення вмісту мінеральних домішок (особливо глинистих), а також ступеня їхньої дисперсності й рівномірності розподілу в органічній речовині.

Ефективність флотаційного збагачення вугілля значною мірою

визначається підготовкою пульпи до флотації, у процесі якої вирішуються такі питання:

– отримання однорідного живлення флотації (змішуванням усіх шламових потоків у демпферній ємності);

– запобігання надходженню на флотацію крупнозернистого матеріалу, який звичайно втрачається у хвостах (класифікацією у гідроциклонах);

– забезпечення необхідного контакту пульпи з реагентами (в апаратах АКП).

В основному як збирачі при флотації вугілля застосовують аполярні ароматичні реагенти ААР-1 і ААР-2, рідше гас або його ароматизовану фракцію АФ-2, а як спінювачі – вищі спирти, масло Х і пінореагент [17, 34]. Витрата аполярних реагентів складає 800 – 2500 г/т, гетерополярних реагентів – 50 –200 г/т. Зміна співвідношення витрат аполярного й гетерополярного реагентів є одним із заходів регулювання флотаційного процесу і якості продуктів збагачення. Зниження зольності концентратів досягається збільшенням частки збирача. Підвищення ступеня окиснення вихідного шламу і його розрідження вимагає, навпаки, збільшення частки гетерополярного спінювача. Для шламів з високим вмістом глинистого матеріалу доцільна порційна подача реагентів, яка обмежується двома-трьома точками: 70 –75 % загальної витрати подається у вузол підготовки пульпи до флотації, а решта – у камери флотомашин. Підвищення ефективності дії і зниження витрати реагентів досягається їхнім емульгуванням в апаратах АКП. Тривалість контакту реагентів з пульпою складає 2 – 5 хв., а тривалість флотації – 6 – 9 хв.

За кордоном як аполярні реагенти використовують газові, дизельні, парафінові й нафтові масла, креозоти і дистильовані кам'яновугільні масла. Поверхнево-активними реагентами слугують крезоли, соснове масло, феноли, ксиленоли, метилізобутилкарбінол.

Оптимальний вміст твердої фази в пульпі, що надходить на флотацію, для вугілля марок Г, Д складає 80 – 120 кг/м^3, марок Ж, К, ПС, П – 120 – 150 кг/м^3; для антрацитів – 150 – 180 кг/м^3; для вугілля, що видобувається гідравлічним способом – 40 – 100 кг/м^3. При великому вмісті у шламах глинистого матеріалу густина флотаційної пульпи і продуктивність флотомашини знижуються, а витрата реагентів збільшується. Величина *pH* мало впливає на технологічні показники флотації і на вуглезбагачувальних фабриках складає 7,5-8,2. Таким чином, вибір раціональної схеми флотації залежить від таких факторів: вимог до якості продуктів флотації, зольності й ступеня метаморфізму вихідного вугілля, його гранулометричного складу, вмісту проміжних фракцій, наявності глини і порід, що розмока-

ють, петрографічного складу, флотаційної активності, характеристик флотомашин, продуктивності флотаційного відділення, техніко-економічних показників та ін. [5, 17, 34].

На більшості вуглезбагачувальних фабрик для одержання кондиційних продуктів за один прийом застосовуються прямі схеми флотації (рис. 6.1 ***а***), за якими пінний продукт з усіх камер спрямовується в концентрат, а хвости видаляються з останньої камери. Прямі схеми застосовують при зольності живлення не більше 20 % і флотації розріджених пульп.

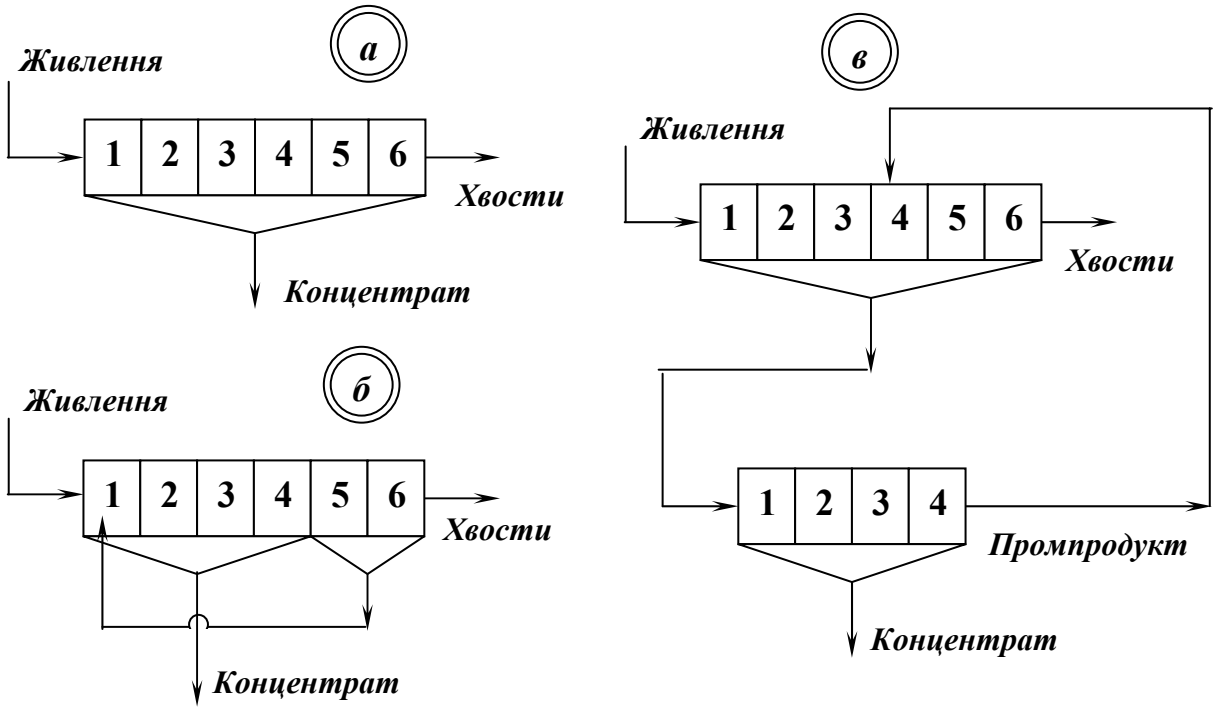


Рис. 6.1. Схеми флотації кам'яного вугілля.
а – пряма; *б* – з перечищенням концентрату останніх камер; *в* – з перечищенням усього концентрату; 1-6 – флотаційні камери.

При флотації вугільних шламів підвищеної зольності застосовують більш складні схеми або прості (прямі) з розбавленням пульп. Найбільш розповсюдженою є схема з перечисною флотацією концентрату останніх камер (рис. 6.1 ***б***). Рідше при флотації зольних і важкозбагачуваних шламів використовується схема з перечищенням усього концентрату основної флотації. При великому об'ємі концентрату його перечищають в окремій машині. Схеми з контрольною флотацією відходів основної флотації для зниження втрат корисного компоненту при збагаченні вугілля не застосовують.

Технологічні показники флотації коливаються у широкому діапазоні залежно від зольності вихідного живлення, шламоутворення та інших факторів, що впливають на вибір схеми флотації. Зольність вугільного концентрату складає 8 – 10 % , зольність відходів – 70–75 % .

Сьогодні у зв'язку з дефіцитністю флотаційних реагентів та їх високою вартістю при збагаченні шламів широко застосовується гвинтова сепарація, яка дозволяє переробляти шлами крупністю 0,1 – 3 мм (при флотації 0 – 0,5 мм). Шлами розділяються в гідроциклоні типу ГЦ за крупністю 0,2 мм. Клас крупністю + 0, 2 мм збагачується гвинтовою сепарацією, а шлами крупністю –0,2 мм – флотацією. При збагаченні шлами розділяються на два продукти: концентрат і відходи. Концентрат надходить на фільтрування і сушку, а відходи – на згущення та фільтрування.

Схема збагачення вугільних шламів флотацією і гвинтовою сепарацією наведена на рис. 6.2.

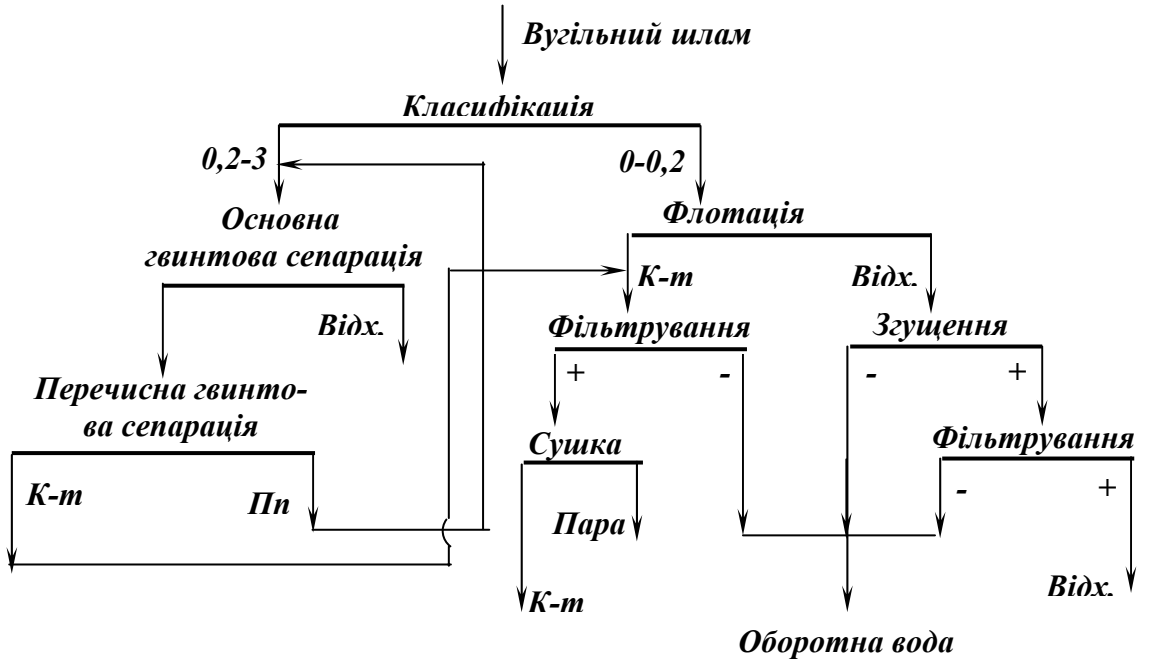


Рис. 6.2. Схема збагачення вугільних шламів гвинтовою сепарацією і флотацією.

При зольності вугільних шламів 20 – 35 % така схема дозволяє отримати концентрат зольністю 7 – 12 % і відходи зольністю до 75 %.

Вугілля використовують для виробництва металургійного коксу, хімічних продуктів, електроенергії, електродної продукції, карбіду, при агломерації залізних руд та для інших технічних і технологічних потреб.

Зольність вугілля для коксування не повинна перевищувати 8 %. Збільшення зольності коксу на 1 % спричиняє його перевитрати на виплавку чавуну в доменній печі на 2,5 % і зниження продуктивності печі на 4 %. В енергетичному вугіллі підвищена зольність призводить до зниження теплоти згоряння. Вугілля, що використовується для виробництва синтетичного бензину, повинно мати зольність не більше 5

– 6 % при волозі 2 %; для виготовлення електродів потрібно вугілля з зольністю, що не перевищує 2 – 3 % . Підвищення зольності вугілля на 1 % знижує його ціну на 2,5 % .

Для задоволення потреб економіки Україна щорічно використовує близько 100 млн т вугілля, з яких майже 80 млн т видобувається вітчизняними підприємствами Донецького, Дніпровського і Львівсько-Волинського вугільних басейнів.

6.2.2. Флотація графітових руд

Графітові руди залежно від структури графіту поділяються на *лускаті, щільнокристалічні та прихованокристалічні.* Найбільшу цінність становлять лускаті руди, у яких графіт знаходиться у вигляді окремих кристалів у формі лусок розміром до декількох міліметрів. Заваллівське родовище графіту (у межах Українського щита) представлене в основному рудами лускатого типу. Щільнокристалічні руди містять велику кількість (до 60 – 70 %) графіту з розміром лусок менше 0,1 мм, у прихованокристалічних рудах розміри кристалів не перевищують 1 мкм [11, 13, 31].

Графіт належить до найбільш легкофлотованих мінералів, але його флотованість залежить від крупності кристалів, характеру домішок і ступеня окиснення поверхні. Флотацію графіту проводять з використанням гасу (0,2 – 2,5 кг/т) і спінювача (соснового масла, Т-66 та ін.) у лужному (pH = 8 – 10) або кислому (pH = 4 – 5) середовищі, яке створюється содою, вапном або сірчаною кислотою. Природний аполярний характер кристалів графіту, їхня луската форма і мала густина обумовлюють легку флотованість графіту та дозволяють флотувати досить крупні частинки.

До схем флотаційного збагачення графітових руд висувають такі основні вимоги: мінімальні витрати на подрібнення; максимальний вихід крупнолускатого графітового концентрату; низька зольність концентратів.

Лускаті руди флотуються легше інших (рис. 6.3). Якщо у рудах міститься значна кількість карбонатних породних мінералів, для депресії їхньої флотації застосовують рідке скло, для депресії флотації слюди – флуористий натрій.

З метою скорочення витрат на подрібнення основна маса відвальних хвостів виділяється в операції основної рудної флотації після грубого подрібнення (до 45 – 55 % класу – 0,074 мм), оскільки для графітових руд є характерним агрегатне вкраплення. Подрібненню до кінцевої крупності піддають тільки концентрат. Кондиційні концентрати (зольністю 4 – 5 %) отримують тільки після багатьох перечисток

(до 8) при стадійному подрібненні. Готовий концентрат містить 93 – 95 % вуглецю при вилученні більше 90 %.

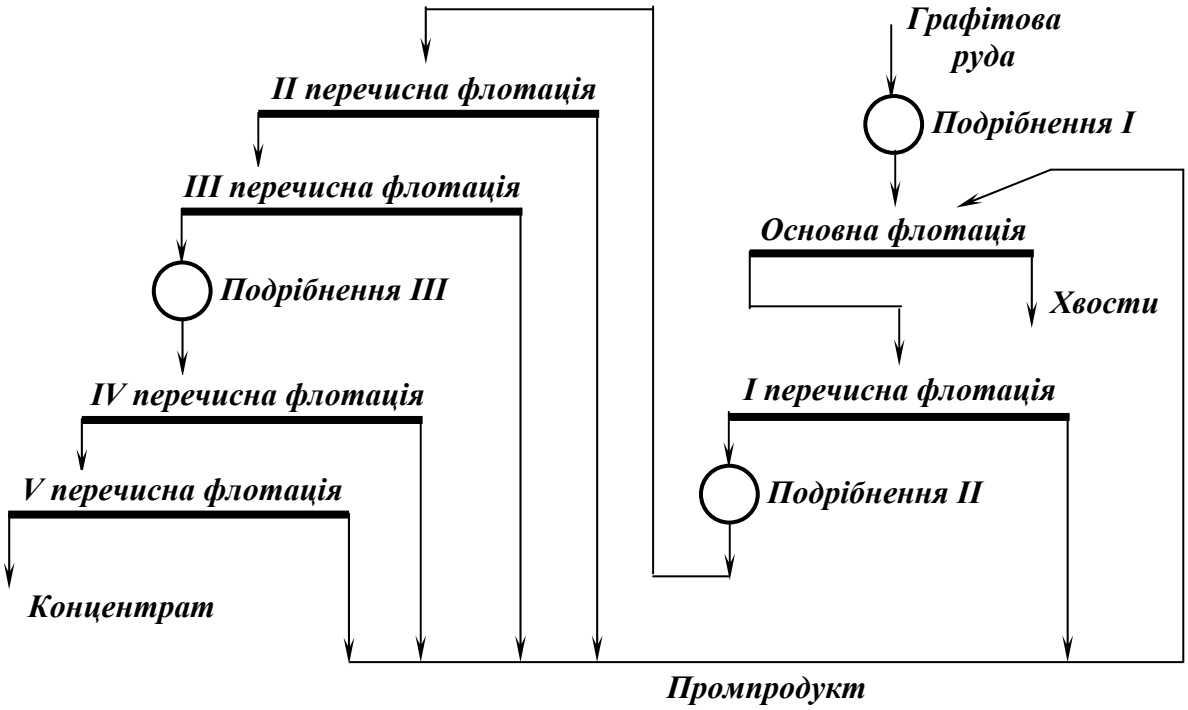


Рис. 6.3. Схема флотації крупнолускатої графітової руди.

Флотація щільнокристалічних руд здійснюється майже так само, як і лускатих, але з меншою швидкістю. Зменшення швидкості флотації щільнокристалічних руд обумовлено наявністю в них певної кількості зерен прихованокристалічного графіту (до 15 – 25 %), який повільніше флотується і вимагає більш тонкого подрібнення. У прихованокристалічних рудах звичайно містяться органічні речовини, які депресуюче діють на флотацію графіту. При флотації прихованокристалічних руд не вдається отримати відвальні хвости, які в цьому випадку використовують як низькосортний ливарний графіт.

Графіт використовують у виробництві вогнетривів, електротехнічного обладнання, мастил, олівців, у ядерній техніці.

6.2.3. Флотація сірчаних руд

За мінералогічним складом сірчані руди розділяють на п’ять основних типів:

– *піщанисті* – пісковики, зцементовані сіркою, що проникла у тріщини;

– *мергелисті* – мергелі з тонкозернистими вкрапленнями сірки в порожнинах і тріщинах, іноді присутні кристали гіпсу й кальциту;

– *вапнякові* – осірчені вапняки з меншою кількістю гіпсу та кварцу;

– *гіпсові* – тонкозерниста сірка просочує гіпсову породу; присутні також мергель і кальцит;

– *кальцитові* – складаються з глини, мергелю, сірки, кристалічного кальциту і вапняку; у значній кількості присутні бітуми.

В Україні самородна сірка видобувається у родовищах Передкарпаття – Роздольському і Яворівському [9].

Вміст самородної сірки у промислових сірчаних рудах нормується не менше 5 – 8 % .

За структурними особливостями сірка у рудах підрозділяється на крупно-, тонко- і прихованокристалічну. Крупнокристалічна сірка – чітко обмежені прозорі кристали розміром від 0,1 до 15 мм. Прихованокристалічна сірка аморфна на вигляд і знаходиться у вигляді дрібніших зерен і прожилків, що не мають чітких граней. Тонкокристалічна сірка представлена зернами дрібніше сотих часток міліметра. Ці різновиди сірки утворюють різні текстури: смугасту, вкраплену, прожилково-вкраплену, брекчієподібну та ін. Від структури самородної сірки і текстурних форм залежать такі важливі характеристики процесу збагачення, як схема і крупність подрібнення, можливість використання самоподрібнення тощо. [18]

Сірчана руда після подрібнення до 0,25 – 0,8 мм піддається основній і контрольній флотації при вмісті твердого в пульпі 25 %, а чорновий концентрат при вмісті твердого 17 – 20 % (рис. 6.4).

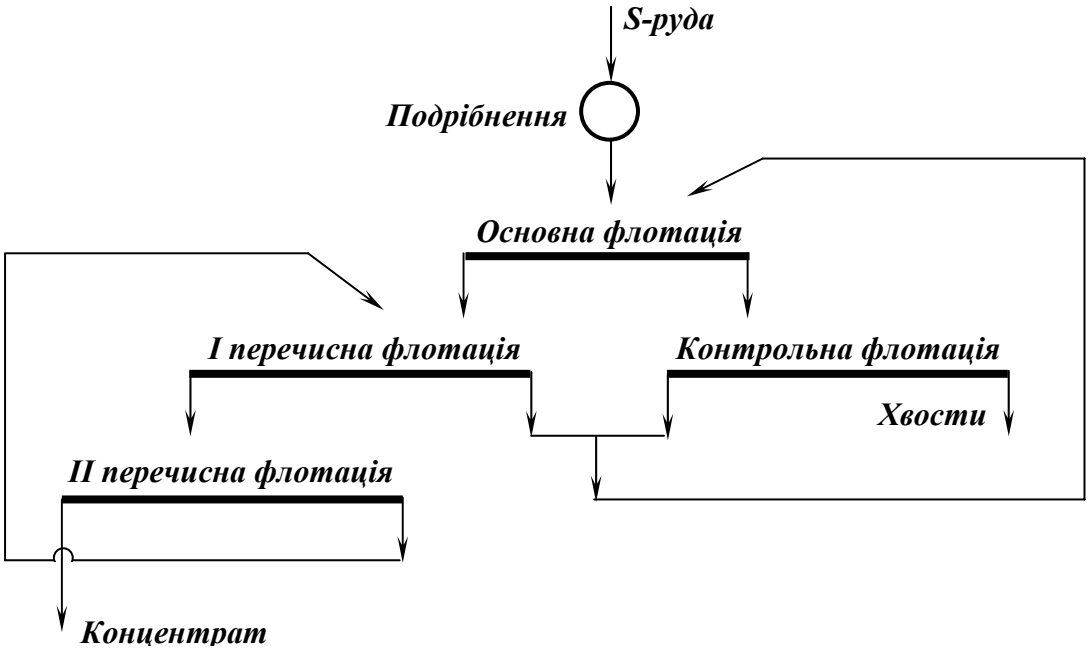


Рис. 6.4. Схема флотації сірчаної руди.

При флотації самородної сірки як збирачі застосовуються гас та

інші нафтопродукти (0,5 – 1,5 кг/т), як спінювачі – соснове масло, Т-66 (0,1 – 0,4 кг/т), як депресори породи і шкідливих домішок (гіпсу, глинистих домішок, бітумів) – рідке скло (до 2 кг/т) і фосфати (пірофосфат $Na_4P_2O_7$ або тринатрійфосфат Na_3PO_4). Регулятори пептизують тонкі шлами і депресують флотацію бітумізованої пустої породи.

При флотації сірки, як і при флотації вугілля, є доцільною порційна подача реагентів у процес по фронту флотації. Доцільно також подавати збирач у вигляді емульсії, оскільки це вдвічі знижує витрати гасу й підвищує якість концентрату. Залежно від вмісту в руді шкідливих домішок сірчані концентрати містять 60 – 90 % сірки при вилученні її 80 – 95 %. Сірчані концентрати спрямовуються на автоклавну плавку для одержання «грудкової» сірки. Технічні вимоги до сірчаної товарної продукції наведені в табл. 6.2

Таблиця 6.2. – Технічні вимоги до сірчаної товарної продукції за ГОСТ 127-76

Вміст, %	**Сорт 9995**	**Сорт 9990**	**Сорт 9950**	**Сорт 9920**
Сірки, не менше	99,95	99,90	99,50	99,20
Золи, у тому числі заліза, марганцю й міді, не більше	0,03	0,05	0,20	0,40
Кислот у перерахуванні на сірчану кислоту, не більше	0,002	0,004	0,010	0,020
Органічних речовин, не більше	0,03	0,06	0,30	0,50
Арсену, не більше	0,000	0,000	0,000	0,003
Селену, не більше	0,00	0,00	0,00	0,04
Заліза, не більше	0,02	0,02	0,02	
Марганцю, не більше	0,001	0,001	0,001	
Міді, не більше	0,001	0,001	0,001	
Вологи, не більше	0,1	0,2	1,0	1,0

Сірка широко застосовується у різних галузях господарства. Основними споживачами сірки є хімічна, паперова, гумова, харчова, нафтова, військова промисловість, сільське господарство. Найбільшу кількість видобутої сірки використовують у хімічній промисловості для виробництва сірчаної кислоти, при виробництві фосфорної, соляної та інших кислот, у гумовій промисловості, виробництві барвників, димного пороху тощо.

6.2.4. Флотація тальку

Вихідною сировиною для одержання флотаційних талькових концентратів є талькові породи (напр., тальковий камінь), які містять серпентин, хлорит, магнезит, доломіт і 45 – 75 % тальку $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$.

В Україні тальк видобувається у родовищах Правдинському і Веселянському [9].

Флотованість тальку вища, ніж інших мінералів, які входять до складу руди. При цьому лускаті частинки флотуються краще за щільні. Хоча дрібні частинки флотуються з одним спінювачем, для флотації всіх частинок, як і при флотації кам'яного вугілля, необхідне сумісне застосування спінювачів і аполярних збирачів (гасу та ін.). Особливі труднощі викликає флотація окисненого тальку, зерна якого покриті плівками оксидів заліза. Застосування невеликої кількості сірчаної кислоти для зниження *pH* пульпи до 6 – 6,5 покращує селективність флотації тальку [11, 37].

Якість концентратів визначається їх чистотою, яка оцінюється вмістом нерозчинного залишку, білизною, крупністю і вмістом заліза, яке додає тальку жовтуватого кольору.

Необхідна крупність подрібнення при флотації складає близько 0,15 мм. Технологічні показники покращуються при стадійному збагаченні. Як збирач звичайно використовується гас (до 200 г/т), як спінювач – соснове масло (до 100 г/т).

Схеми флотації (рис. 6.5) складаються з основної, контрольної і двох-трьох перечисних операцій. Такі схеми забезпечують вміст у концентраті до 89 % нерозчинного залишку при вилученні 82 – 83 % тальку. Хвости талькової флотації можуть слугувати сировиною для отримання в результаті жирнокислотної флотації магнезитових концентратів.

У промисловості використовують переважно мелений тальк або тальковий порошок. Тальковий порошок застосовують у паперовій промисловості як наповнювач паперу; у лакофарбовій промисловості – для одержання антикорозійних атмосферних фарб; у керамічній промисловості – для виготовлення високовольтних ізоляторів, автосвічок, кераміки, електронагрівальних приладів, кислото- і лугостійкої апаратури, технічного й побутового посуду, облицювальних плиток та інших виробів; у парфумерній і фармацевтичній промисловості – для виготовлення пудри, зубного порошку, присипок, як наповнювач для таблеток; у сільському господарстві – як наповнювач для інсектицидів, для очищення зернових культур.

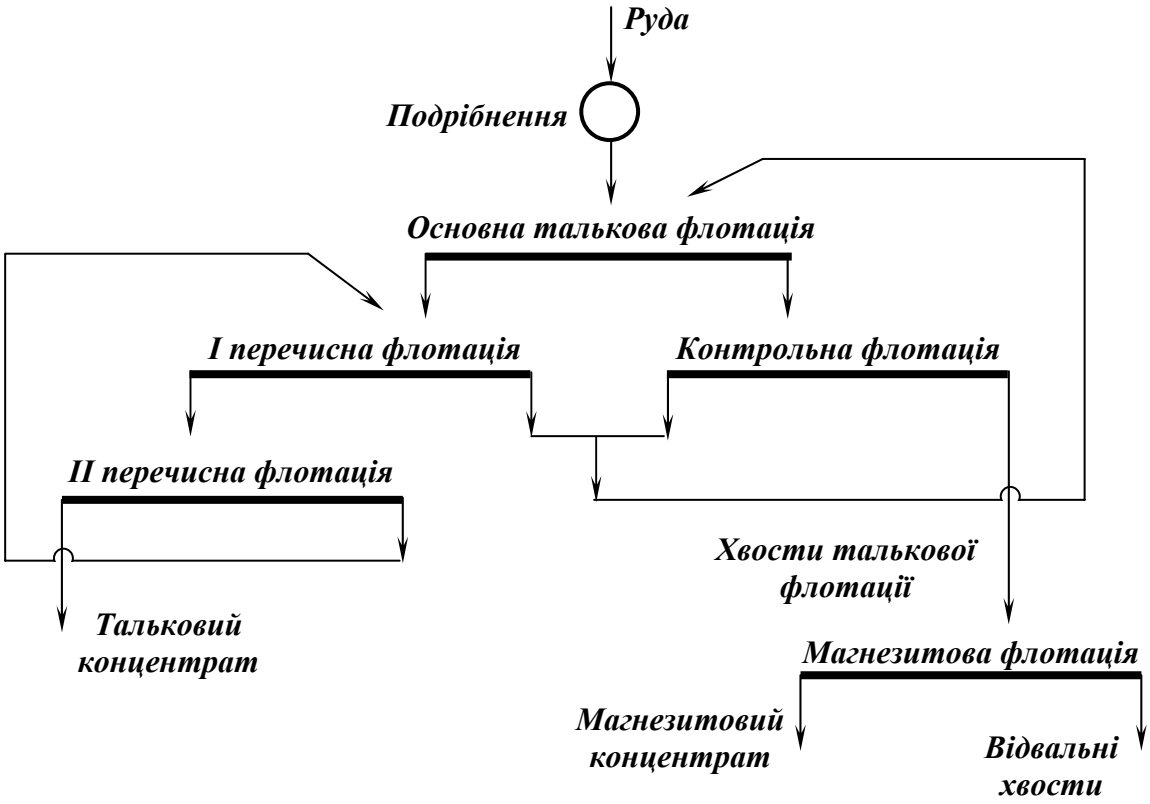


Рис. 6.5. Схема флотації тальк-магнезитової руди.

Тальковий камінь застосовують, головним чином, у металургійній і скляній промисловості для виготовлення вогнетривкої цегли, кислото- і лугостійкого посуду, розподільних дощок та інших цілей.

6.3. Флотація сульфідних руд і самородних металів

6.3.1. Флотація мідних сульфідних руд

Мідні руди поділяються на сульфідні (вміст оксидів міді до 15 %), змішані (вміст оксидів міді до 50 – 75 %) й окиснені (вміст оксидів міді більше 50 – 75 %). За текстурними особливостями руди, що містять мідь, підрозділяються на масивні або суцільні та вкраплені. У первинних рудах більшості промислових родовищ мідь присутня в сульфідній формі. До промислових належать руди, які містять понад 0,3 % міді, представленої сульфідними мінералами на 85 – 90 %. У зонах окиснення мідь представлена карбонатами, силікатами, сульфатами, оксидами та іншими сполуками. Незмінним супутником сульфідів міді є сульфіди заліза. Характеристика найбільш розповсюджених мінералів міді й заліза, які містяться у мідевмісних рудах, наведена в табл. 6.3. Як самостійний мінерал у родовищах зустрічається самородна мідь (вміст міді 97 – 99 %).

Таблиця 6.3. – Характеристика основних мінералів міді та заліза

Мінерал	Хімічна формула	Вміст, %		Густина, кг/м^3	Твердість
		Cu	Fe		
Первинні сульфіди					
Халькопірит	$CuFeS_2$	34,6	32,4	4200	3,0 – 4,0
Вторинні сульфіди					
Халькозин	Cu_2S	79,8	–	5650	3,0 – 3,5
Ковелін	CuS	64,5	0,2	4650	2,0 – 2,5
Борніт	Cu_5FeS_4	63,3	11,0	4900	3,0
Кубаніт	$CuFe_2S_3$	23,4	41,1	4100	3,5
Енаргіт	Cu_3AsS_4	47,7	–	4550	3,5
Бляклі руди (сульфосолі)					
Тетраедрит	$Cu_{12}Sb_4S_{12}$	48,0	–	4750	3,0 – 4,0
Тенантит	$Cu_{12}As_4S_{13}$	48,0	–	4750	3,5
Оксиди					
Куприт	Cu_2O	88,8	–	6000	3,5 – 4,0
Тенорит	CuO	79,9	–	6100	3,5 – 4,0
Карбонати					
Малахіт	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	57,4	–	4000	3,5 – 4,0
Азурит	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55,3	–	3800	3,5 – 4,0
Силікати					
Хризокола	$CuSiO_3 \cdot nH_2O$	до 45,0	–	2150	2,0 – 4,0
Сульфати					
Халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	31,8	–	2300	3,0
Брошантит	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	34,8	–	3850	3,5 – 4,0
Мінерали заліза					
Пірит	FeS_2	–	46,5	5150	6,0 – 6,5
Марказит	FeS_2	–	46,5	4750	5,0 – 6,0
Піротин	Fe_7S_8 - FeS	–	60,5	4650	4,0
Арсенопірит	$FeAsS$	–	31,5	6050	5,5 – 6,0

Найбільш розповсюдженим сульфідним мінералом у сульфідних рудах є пірит FeS_2. Крім піриту в мідно-колчеданних рудах зустрічаються марказит FeS_2 (поліморфна форма піриту), піротин – склади від Fe_7S_8 до Fe_7S й арсенопірит $FeAsS$.

Породні мінерали залежно від генезису родовища можуть бути представлені різними співвідношеннями кварцу, польових шпатів, серицитових і хлоритових сланців, в охристо-глинистого матеріалу, кальциту та деяких інших мінералів [1, 12 – 16, 24, 29 – 31].

Залежно від мінерального складу, крупності мінералів, характеру вкраплення цінних мінералів і мінералів пустої породи, форми ру-

дного тіла та його генезису промислові родовища міді поділяють на 6 генетичних груп: магматичні, карбонатитові, скарнові, гідротермальні, колчеданні й стратиформні.

Магматичні родовища представлені мідно-нікелевими й мідно-ванадієвими комплексними рудами, які крім міді (вміст 1 – 2 %) містять нікель, залізо, ванадій, титан, фосфор, кобальт, золото, платину, розсіяні елементи. Нерудні мінерали представлені плагіоклазом і піроксеном.

Карбонатитові мідні руди є досить рідкісними. Крім міді, у них міститься магнетит, а породи представлені карбонатами, олівіном, апатитом.

Скарнові мідні руди – комплексні, у них присутні молібден, кобальт, бісмут, селен, телур, залізо, свинець, стибій, арсен, нікель, олово, вольфрам. Сульфідні мінерали в цих рудах мають нерівномірне вкраплення та асоційовані з епідотом, кварцом, кальцитом.

До *гідротермальних* належать родовища *мідно-порфірові*, *кварц-сульфідні* та *самородної міді*.

Мідно-порфірові руди займають перше місце за запасами і видобутком міді (близько 40 % світового видобутку міді). Висока промислова цінність цих руд визначається великими розмірами рудних тіл, неглибоким їх заляганням, рівномірним розподілом металу. Вміст міді в мідно-порфірових рудах коливається в межах 0,4 – 1,2 %. Рудні мінерали – малахіт, азурит, куприт, брошантит, хризокола, халькозин, пірит. Іноді в рудах присутні магнетит, сфалерит, борніт, галеніт, гематит.

У *кварц-сульфідних* або *жильних* рудах рудні мінерали представлені магнетитом, халькопіритом й іноді молібденітом, а нерудні – кальцитом, кварцом, серицитом і хлоритом, а також іноді баритом і флюоритом. Для цих руд характерна жильна, прожилкова і вкраплена текстура. Залягають вони на глибини 30 – 40 м, вміст окиснених руд не перевищує 5 % усіх кварц-сульфідних руд. Кварц-сульфідні руди мають другорядне значення.

Родовища *самородної міді* звичайно утворюються в зоні окиснення деяких мідно-сульфідних родовищ разом із окисненими мінералами міді – купритом, малахітом й азуритом. Самородна мідь може також зустрічатися в мідистих піщаниках і сланцях. Загальні ресурси руд Волинського родовища самородної міді із середнім вмістом міді 1 % оцінюються в 28 млн т металу.

Мідно-колчеданні руди характеризуються розмаїтістю форм, розмірів і типів взаємовідношень рудних і породних мінералів. Головний рудний мінерал – пірит, є також халькопірит, сфалерит, іноді пі-

ротин, галеніт, борніт, халькозин, арсенопірит. Нерудні мінерали – серицит, хлорит, кварц, а також барит, кальцит і сидерит. Відповідно до мінерального складу колчеданні руди підрозділяються на мідні й мідно-цинкові, поліметалічні та сірчані. У сірчано-колчеданних рудах головне значення має сірка, а мідь, свинець, цинк – другорядне.

Стратиформні родовища представлені *мідистими піщаниками і сланцями*. Мідисті піщаники і сланці є другим крупним джерелом одержання міді (близько 30 % усіх запасів міді) після руд мідно-порфірового типу. Основним мідним мінералом цих руд є халькозин, а також борніт і халькопірит, іноді присутні ковелін, самородна мідь. У вигляді домішок можуть бути присутніми свинець, цинк, срібло, кобальт та ін.

Як зазначалося, за текстурними особливостями мідні руди підрозділяються на *суцільні* або *масивні* та *вкраплені*.

Суцільні сульфідні мідно-піритні руди, звичайно багатіші за вкраплені, характеризуються високим вмістом сірки (до 90 – 95 %), яка представлена піритом у зростках із сульфідами міді й цинку. Співвідношення міді, цинку й сірки в суцільних мідно-колчеданних рудах становить 1:1:20. Мінерали породи суцільних мідно-піритних руд знаходяться у вигляді окремих включень і прожилків, їх вміст не перевищує 30 %.

Основні запаси міді зосереджені у *вкраплених рудах*. Найбільш розповсюдженими є мідно-порфірові руди та мідисті піщаники. Мідно-порфірові руди містять халькопірит і пірит, а як цінні супутні компоненти – молібден і золото. Мідисті піщаники, як правило, мають незначний вміст піриту, а мідні мінерали в них часто представлені халькозином і борнітом, що дозволяє при їхньому збагаченні отримувати концентрати з високим вмістом міді. У мідистих піщаниках срібло зв’язане з халькозином і меншою мірою з борнітом.

Залежно від вмісту міді руди підрозділяються на *багаті* (вміст міді більше 2 %), *середні* (вміст міді 0,8 – 2 %), *бідні* (вміст міді 0,3 – 0,8 %) і *забалансові* (вміст міді менше 0,3 %). Мідь у таких рудах представлена головним чином халькопіритом. У зонах вторинного збагачення родовищ цих руд значна частина міді може бути представлена вторинними сульфідами – ковеліном, халькозином, борнітом і сульфосолями – енаргітом, тетраедритом і тенантитом. Досить часто руди містять у промислових кількостях благородні метали, які зв’язані в основному з піритом і халькопіритом, рідше – з піротином.

Вимоги до отриманих при збагаченні мідних і піритних концентратів визначають залежно від типу руди і прийнятого методу їхньої металургійної переробки. Технічні вимоги до мідних концентратів наведені в табл. 6.4.

Таблиця 6.4. – Технічні вимоги до мідних концентратів за ОСТ 48-77-74

Марка	Вміст, %			Марка	Вміст, %		
	Cu, не менше	Домішки, не більше			Cu, не менше	Домішки, не більше	
		Zn	Pb			Zn	Pb
КМ-0	40	2	2,5	КМ-5	20	10	8,0
КМ-1	35	2	3,0	КМ-6	18	11	9,0
КМ-2	30	3	4,5	КМ-7	15	11	9,0
КМ-3	25	5	5,0	ППМ	12	11	9,0
КМ-4	23	10	7,0				

Примітки: *1. Вміст молібдену в мідному концентраті не повинен перевищувати 0,12 %, вологи не більше 13 % (без сушки).*
2. Вміст золота і срібла не нормується.
3. ППМ - мідний промпродукт.

Технічні вимоги до піритних концентратів, які отримують при збагаченні мідно-піритних руд, наведені в табл. 6.5. Такі піритні концентрати є сировиною для сірчанокислотної або інших галузей хімічної промисловості, а золотовмісний піритний концентрат – джерелом додаткового одержання золота.

Таблиця 6.5. – Технічні вимоги до піритних концентратів за ГОСТ 444-75

Марка	Вміст, %		
	S, не менше	Домішки, не більше	
		Pb і Zn	W_t^r
КСФ-0	50	Не нормується	3
КСФ-1	48	1	3
КСФ-2	45	1	3
КСФ-3	42	1	3
КСФ-4	38	1	3

Реагентні режими і схеми флотаційного збагачення мідних руд, які забезпечують отримання кондиційних концентратів, залежать від їхнього речовинного складу і визначаються, у першу чергу, співвідношенням мінеральних форм міді й заліза, вмістом піриту і ступенем його активації, ступенем окиснення сульфідів міді, складом породи, кількістю розчинних солей і шламів та інших факторів, що визначають поверхневі властивості й флотованість мінералів, які розділяються при селективної флотації.

Сульфідні мінерали міді добре флотують сульфгідрильними збирачами у досить широкому діапазоні *pH*, тому що вони володіють високою здатністю до сорбції, яка залежить від ступеня окиснення сульфідної поверхні та вмісту міді. За флотованістю ксантогенатами мідні мінерали можна розташувати в такій послідовності: халькопірит – борніт – ковелін – халькозин.

Свіжеоголена і чиста сульфідна поверхня мідних мінералів володіє певною гідрофобністю, що сприяє закріпленню на ній збирача. Однак, окиснення поверхні сульфідних мінералів відбувається швидко, особливо при подрібненні. При окисненні флотованість сульфідів різко знижується в результаті утворення на поверхні мінералів важкорозчинних окисних сполук, які перешкоджають сорбції збирача.

Найбільш розповсюдженими сульфгідрильними збирачами при флотації сульфідних мінералів міді є ксантогенати, ефективність дії яких залежить від довжини вуглеводневого радикала. Усі сульфіди міді також добре флотуються дитіофосфатами, дитіокарбоматами, меркаптанами.

Найбільш ефективними депресорами халькопіриту є ціаніди, які застосовуються при розділенні мідно-свинцевих і мідно-нікелевих концентратів. При цьому дія ціаніду як депресора залежить від *pH* середовища і типу застосованого збирача. Гірше депресуються ціанідами вторинні сульфіди міді, що пояснюється їх доброю розчинністю в ціанистих розчинах із утворенням мідно-ціанистого комплексу. Для вторинних сульфідів міді найбільш ефективними депресорами є феріціаніди $K_3Fe(CN)_6$ і $K_4Fe(CN)_6$, які застосовуються при розділенні мідно-свинцевих концентратів з підвищеним вмістом вторинних сульфідів міді – борніту, халькозину, ковеліну. Сульфід натрію Na_2S є сильним депресором усіх сульфідів міді, при цьому найбільшою стійкістю до його депресуючої дії володіє халькозин (депресується при $pH > 7$), найменшою – халькопірит (депресується при $pH > 5{,}5$). Депресія сульфідних мідних мінералів сірчаним натрієм відбувається в результаті витиснення (десорбції) ксантогенату з поверхні мідних мінералів сульфід-йонами, що використовується при розділенні мідно-молібденових концентратів.

Солі хромової кислоти, діоксид сірки SO_2, сірчаниста кислота H_2SO_3, сульфіти (Na_2SO_3) і тіосульфати ($Na_2S_2O_3$) практично не депресують халькопірит, тому вони широко застосовуються при розділенні мідно-свинцевих і мідно-цинкових концентратів.

При флотації сульфідів міді вапно виявляє свою депресуючу дію при більш високій концентрації, ніж при флотації піриту, що використовується для їхнього розділення.

Пірит, як і всі сульфідні мінерали, швидко окиснюється, при

цьому на його поверхні залежно від *pH* утворюються гідроксид заліза, карбонати заліза та інші сполуки. При значеннях *pH* > 7 на поверхні піриту утворюється плівка $Fe(OH)_3$, яка характеризується низькою розчинністю і не тільки перешкоджає закріпленню збирача, але й може витиснути його з поверхні мінералу. Найбільш ефективно пірит флотується ксантогенатами й дитіофосфатами в слабокислому або нейтральному середовищі при *pH* = 6 – 7. У лужному середовищі флотація піриту погіршується і повністю припиняється при *pH* > 8. Сорбція дитіофосфатів і дитіокарбоматів на піриті відбувається меншою мірою, ніж на халькопіриті; вони застосовуються при селективній флотації мідно-піритних руд. Найбільш розповсюдженим депресором піриту є вапно. Дія вапна пов'язана з підвищенням *pH* пульпи, утворенням на поверхні піриту плівки гідроксидів заліза, адсорбцією йонів кальцію, що приводить до цементації поверхні й запобігання адсорбції збирача. Активується пірит у кислому середовищі, коли надлишкова лужність нейтралізується подачею кислоти.

Марказит володіє більш високою флотаційною активністю і флотується тими ж збирачами і за тих же умовах, що й пірит.

Піротин – найбільш важкофлотований сульфід заліза. Піротин флотується ксантогенатами в кислому середовищі, для його активації у лужному середовищі необхідна активація мідним купоросом. Здатність піротину окиснюватися використовується при відділенні його від халькопіриту при вилученні з мідно-нікелевих руд.

Флотація є основним методом збагачення мідних руд, інші методи збагачення мають другорядне значення. Вони застосовуються головним чином для вилучення супутніх компонентів (благородних металів, олова та ін.) і підвищення комплексності використання сировини або в процесах попередньої концентрації з метою зниження собівартості переробки.

При флотаційному збагаченні мідних руд вирішуються задачі ефективного відділення сульфідних мінералів від породних, розділення сульфідів міді й заліза, підвищення комплексності використання сировини за рахунок вилучення благородних металів та інших цінних компонентів в окремі продукти або концентрати.

Рішення цих задач ускладнюється присутністю в деяких рудах первинних шламів і розчинних солей, легкофлотованих породних мінералів (слюди, сланців, графіту та ін.), активацією сульфідів заліза сполуками міді в результаті окиснення сульфідних (особливо вторинних) мідних мінералів і депресією сульфідів міді продуктами окиснення сульфідних мінералів заліза, переподрібненням сульфідів (особливо вторинних) та окиснених мінералів міді при підготовці до флотації руд з несприятливими структурними і текстурними особливостями.

Технологічні схеми переробки мідних руд залежать від їх типу, характеру вкраплення і зрощення мідних мінералів з піритом і мінералами пустої породи. Вміст міді в цих рудах невисокий – 0,4 – 2 %.

Мідні вкраплені сульфідні руди (мідисті піщаники й мідно-порфірові руди) збагачують за різними технологічними схемами – від простих, які включають основну флотацію і декілька перечисток концентрату, до складних – тристадійних з окремим промпродуктовим циклом, з роздільною флотацією пісків і шламів.

При збагаченні вкраплених руд необхідно відділити мінерали міді від піриту й мінералів пустої породи. Для депресії піриту застосовують вапно, яке подають в одну або кілька точок: рудні млини, млини подрібнення чорнового концентрату, перечисні операції. Значення *pH* в основній флотації змінюється від 8,5 до 11,5 і залежить від вмісту піриту в руді та ефективності використовуваного збирача. У перечисних операціях значення *pH* складає 11 – 12.

На більшості збагачувальних фабрик, які переробляють мідні вкраплені руди, депресори мінералів породи, як правило, не застосовують. Однак, якщо в пульпі, що надходить на флотацію, вміст тонких породних шламів значний, в основну флотацію і перечистку концентрату подають рідке скло.

Технологічні схеми переробки мідистих пісковиків і мідно-порфірових руд з невеликим вмістом піриту – найпростіші.

Технологічна схема збагачення вкраплених мідних руд (рис. 6.6) включає тристадійне дроблення в конусних дробарках до крупності 20 мм і подрібнення в дві стадії.

Підготовлена за крупністю руда (крупність 50 – 60 % класу – 0,074 мм) надходить на основну флотацію, де з руди виділяється пуста порода.

Сульфідні мінерали добре флотуються сульфгідрильними збирачами (ксантогенатами, дитіофосфатами) в лужному середовищі, що утворюється за допомогою вапна. Окиснені мінерали, якщо вони присутні в руді, також флотуються ксантогенатами й дитіофосфатами, але після їх сульфідизації сульфідом натрію Na_2S. У результаті сульфідизації окиснені мінерали покриваються плівкою сульфіду міді, після чого вони флотуються як сульфідні. Як спінювачі при флотації використовують Т-66 і Т-80. Флотація включає основну, контрольну та перечисні операції.

Чорновий концентрат подрібнюється до крупності 85 – 95 % класу –0,074 мм і надходить на перечисні операції. У результаті збагачення залежно від типу збагачуваної руди, складу мідних мінералів і мінералів пустої породи, розміру їх вкраплення одержують концент-

рат з вмістом міді від 12 до 40 % при вилученні міді в концентрат до 95 %. Зневоднення концентрату здійснюється в радіальних згущувачах, вакуум-фільтрах і барабанних сушарках до вмісту вологи 5 – 6 %.

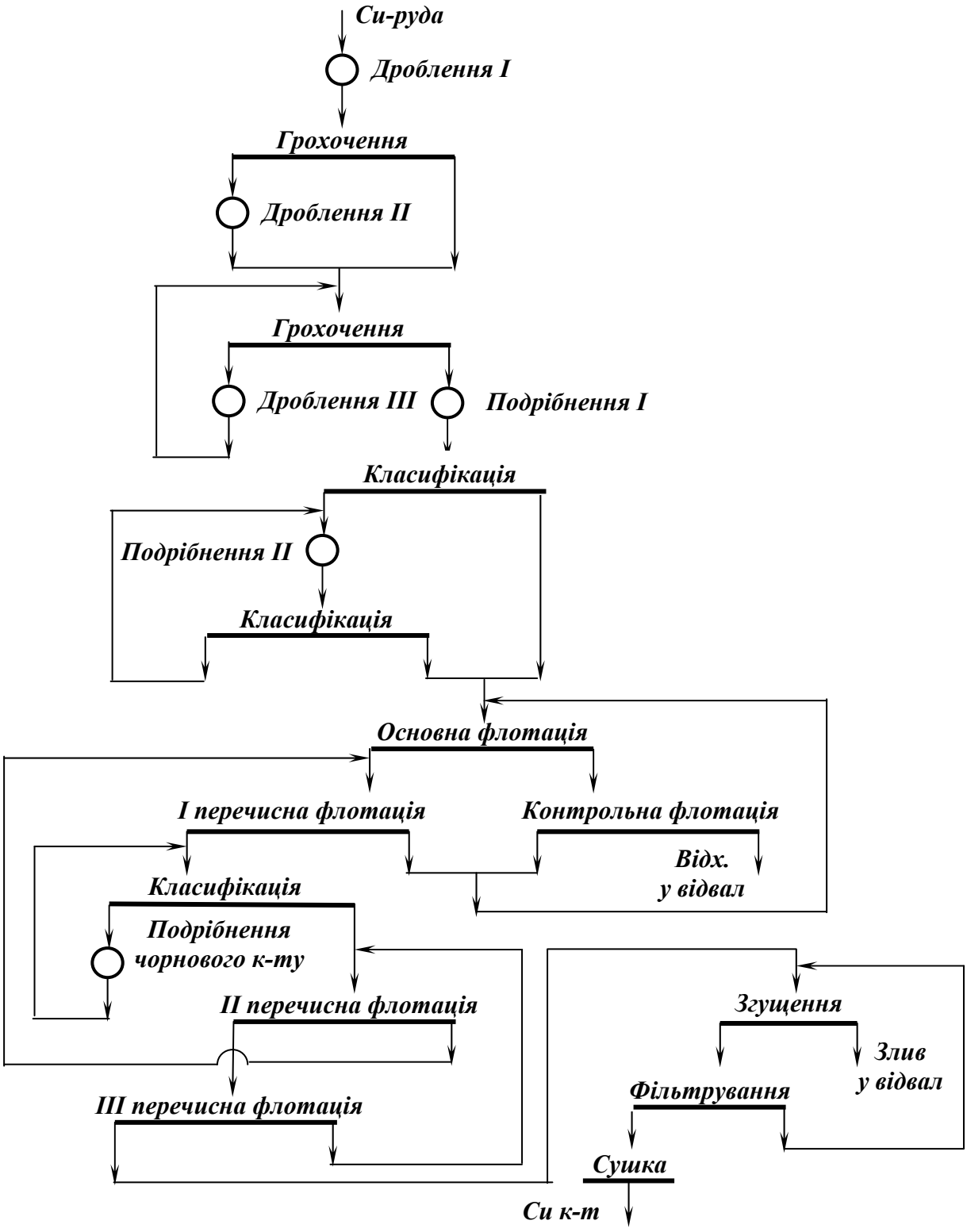


Рис. 6.6. Технологічна схема збагачення вкраплених мідних руд.

Мідно-піритні руди, крім мідних мінералів, мають підвищений вміст сульфідів заліза (FeS_2), у цьому випадку при збагаченні отри-

мують два концентрати – мідний і піритний. Такі руди збагачуються за схемами прямої селективної або колективно-селективної флотації.

За *схемою прямої селективної флотації* руда подрібнюється до крупності 80 – 85 % класу – 0,074 мм з метою максимального відділення мідних мінералів від піриту. Спочатку флотуються мідні мінерали. Основна мідна флотація здійснюється при *pH* = 11 – 12 (концентрація вільної CaO складає 0,4 – 0,8 кг/м^3) для депресії піриту. Мідний концентрат для підвищення якості перед перечисними операціями подрібнюється до крупності 90 – 95 % класу –0,074 мм. Піритний концентрат вилучається з відходів мідної флотації, які перед флотацією піриту звичайно згущуються. Як збирач при флотації піриту використовують бутиловий або аміловий ксантогенати.

Для активації піриту застосовують соду, залізний купорос або сірчану кислоту, які знижують *pH* до 5 – 7. Якщо в колчеданній руді вміст пустої породи не перевищує 10 – 15 %, то відходи мідної флотації є готовим піритним концентратом. При більш високому вмісті пустої породи піритний концентрат вилучають з відходів мідної флотації після їхнього згущення.

За *колективно-селективною схемою* (рис. 6.7) відвальні відходи отримують при крупності подрібнення до 60 – 70 % класу – 0,074 мм.

Після відділення відходів продукт спрямовується на колективну флотацію сульфідів міді й заліза при *pH* = 7,5 – 8. При такій крупності можливе відділення відвальних за вмістом міді відходів. Одержаний колективний мідно-піритний концентрат подрібнюється до 80 – 95 % класу –0,074 мм і спрямовується на мідну флотацію, яка виконується після перемішування пульпи з вапном при *pH* = 12 – 12,5 для депресії піриту. Відходи контрольної мідної флотації вкраплених руд, як правило, містять не більше 30 – 35 % сірки, і тому спрямовуються на піритну флотацію, яка проводиться після видалення надлишкового лугу до *pH* = 5 – 7. При флотації використовуються такі реагенти: збирачі – ксантогенати, дитіофосфати; спінювачі – Т-66 і Т-80; депресор піриту – вапно.

При флотації мідевмісних руд у деяких випадках виникає проблема відділення мідних мінералів від арсенопіриту. Наприклад, при переробці сульфідно-олов'яних руд мідні мінерали (халькопірит, борніт, халькозин, ковелін, малахіт), а також арсенопірит і пірит спочатку вилучають у колективний концентрат. Мідний концентрат отримують у результаті депресії піриту й арсенопіриту при перемішуванні колективного концентрату з вапном і активованим вугіллям (*pH* = 12,5 – 12,8) і тривалої аерації (до 1 – 2 год).

При збагаченні масивних мідно-колчеданних руд необхідно відділити мідні мінерали від піриту й піротину.

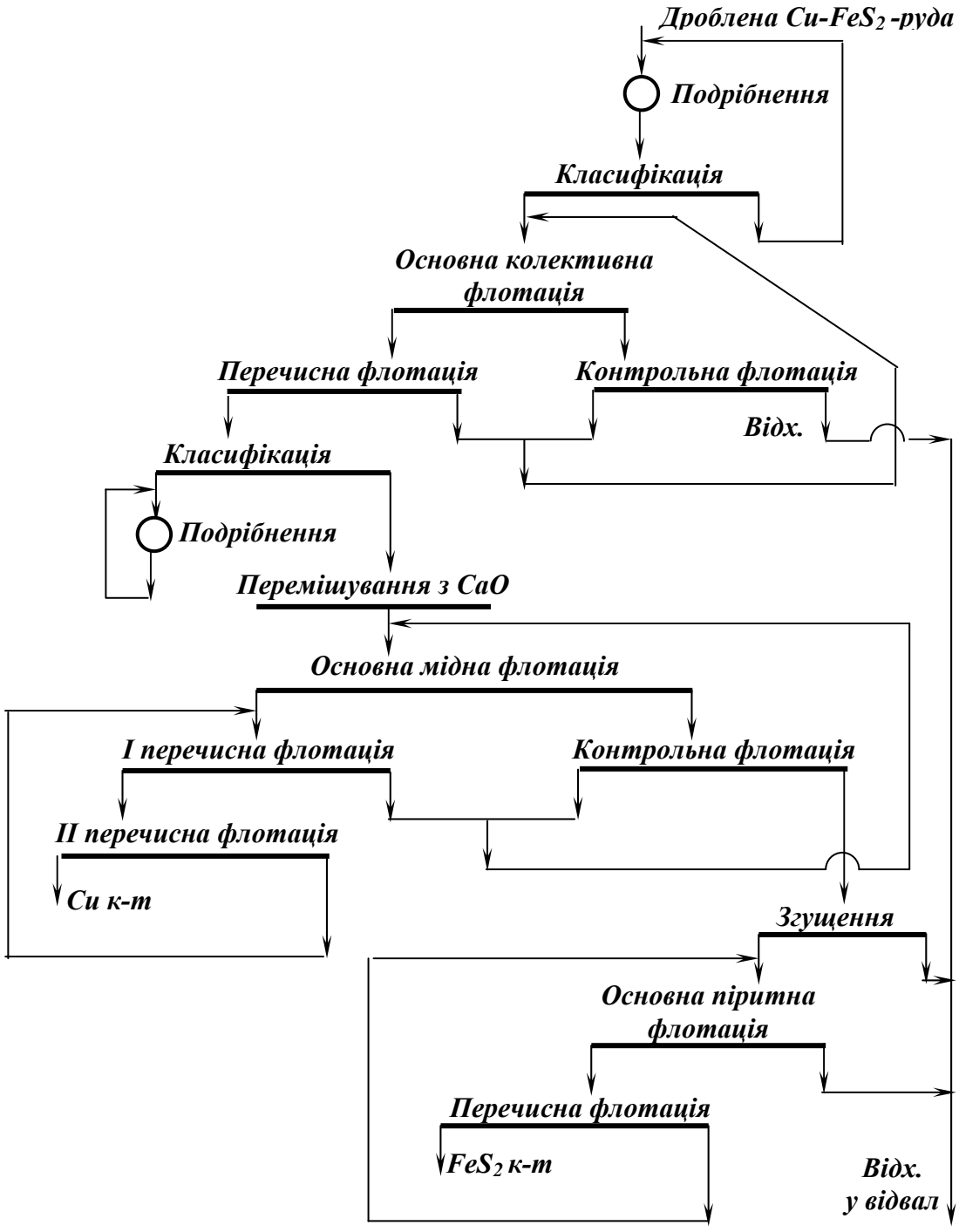


Рис. 6.7. Технологічна схема збагачення мідно-піритних руд.

Селективна флотація таких руд ускладнюється тим, що сульфіди міді й заліза мають між собою більш тонке проростання, ніж з мінералами пустої породи. При цьому флотаційні властивості сульфідів міді й активованих сульфідів заліза подібні. Наявність вторинних сульфідів міді ще більше утруднює процес розділення. Чорновий мідний концентрат отримують при подрібненні руди до крупності 70 – 80 % класу –0,074 мм. Для депресії сульфідів заліза використовують

вапно, яке подається в операції подрібнення і флотації. Як збирач використовується бутиловий ксантогенат або його суміш з бутиловим аерофлотом.

Чорновий концентрат подрібнюється до крупності 90 – 95 % класу –0,074 мм. Відходи мідної флотації – готовий піритний концентрат. При флотації використовуються такі реагенти: збирачі – ксантогенати, дитіофосфати; спінювачі – Т-66 і Т-80; депресор піриту – вапно.

Мідь характеризується високими пластичністю, хімічною стійкістю, електропровідністю і теплопровідністю. Ці властивості обумовили її широке використання в техніці. Близько 50 % міді використовується в електротехнічній промисловості для виробництва кабелів, проводів, шин та ін. Із міді виготовляють деталі холодильників, теплообмінників, вакуумної апаратури. До 40 % міді використовується у вигляді різних сплавів, основними з яких є латунь (сплави з цинком), бронза (сплави з оловом), мельхіор (сплав з нікелем). Мідь використовують у виробництві сульфату міді, мінеральних пігментів і добрив, як художній матеріал.

Невеликі домішки фосфору, арсену, стибію й алюмінію знижують теплопровідність міді, домішки бісмуту і свинцю роблять мідь ламкою, а домішка сірки – крихкою на холоді. Багато елементів, які утворюють тверді суміші з міддю, знижують її електропровідність. Хімічна активність міді слабка. При кімнатній температурі в присутності вологи і вуглекислого газу поверхня міді покривається плівкою лужного карбонату, який охороняє її від подальшого окиснення.

6.3.2. Флотація мідно-цинкових руд

Мідно-цинкові руди поділяються на *суцільні* або *колчеданні* (вміст сульфідних мінералів складає 50 – 90 %) та *вкраплені* (вміст сульфідних мінералів не перевищує 20 – 50 %). Мідно-цинкові руди зон первинного і вторинного збагачення являють собою складний комплекс сульфідів міді, цинку, заліза і мінералів вмісних порід. Сульфіди міді представлені халькопіритом, халькозином, ковеліном, борнітом, тетраедритом і тенантитом; сульфіди заліза – піритом, марказитом і піротином; сульфіди цинку – різними різновидами сфалериту. Мінерали пустої породи в рудах представлені кварцом, кальцитом, хлоритом, серицитом, тальком, гранатом, флюоритом, апатитом та ін. [1, 12 – 16, 24, 29 – 31].

Основне промислове значення в сульфідних рудах має сфалерит, в окиснених – смітсоніт і каламін, цинкові мінерали – цинкіт, вілеміт, франклініт – мають другорядне значення.

Мідно-цинкові руди можуть містити в різних кількостях (зви-

чайно невеликих) домішки галеніту, арсенопіриту, стибніту, каситериту та інших мінералів кольорових металів. Ці руди часто містять благородні метали (золото, срібло) і рідкісні елементи (кадмій, германій, індій та ін.).

Характеристика основних цинкових мінералів наведена в табл. 6.6.

Таблиця 6.6. – Характеристика основних цинкових мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Zn, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Сфалерит	ZnS	67,1	3500 – 4200	3,0 – 4,0
Смітсоніт	$ZnCO_3$	59,5	3580 – 3800	2,5
Каламін	$Zn_4[(OH)_2Si_2O_7]\cdot H_2O$	53,0	3400 – 3500	4,0 – 5,0
Цинкіт	ZnO	80,3	5700	4,0
Вілеміт	$2ZnO\cdot SiO_2$	59,1	4100	5,0 – 6,0
Франклініт	$(Zn,Mn)O\cdot Fe_2O_3$	22,1	5000 – 5200	6,0

За речовинним складом мідно-цинкові руди можна розділити на чотири підгрупи: суцільні колчеданні, вкраплені сульфідні, брекчієподібні й змішані. Чітких границь між окремими підгрупами навіть в одному родовищі не спостерігається. Усі мідно-цинкові руди характеризуються складним мінеральним складом (у них виявлено біля 130 мінералів), різноманітною текстурою (від масивної до коломорфної), структурою і ступенем метаморфізму. Один і той же мінерал може бути представлений генераціями, які розрізняються формою, розміром зерен, вмістом мікродомішок і включеннями інших мінералів.

Мідно-цинкові руди різних родовищ і навіть різних ділянок одного родовища можуть суттєво відрізнятись за речовинним складом і технологічними властивостями внаслідок розходження в генезисі й ступені метаморфізму.

Залежно від стадії метаморфізму розрізняють три технологічні типи мідно-цинкових руд. Перший із них характеризується прихованокристалічною будовою. Селективна флотація руд цього типу утруднена або практично неможлива. Для їхньої переробки рекомендується отримувати колективні мідно-цинкові концентрати з подальшою переробкою одним із піро- або гідрометалургійних способів. Другий тип руд характеризується кристалічною будовою і високим окисненням. Для переробки руд цієї групи використовують схеми прямої селективної або колективно-селективної флотації. Третій тип руд характеризується щільною будовою і сильно розвинутою тріщинуватістю в результаті динамометаморфізму. При збагаченні руд цієї групи застосовується технологія колективно-селективної флотації з використанням трьох можливих варіантів проведення колективного циклу фло-

тації: у слабокислому, слаболужному і сильнолужному середовищах.

З точки зору технології збагачення мідно-цинкові руди належать до найбільш складних типів руд. При цьому суцільні руди з вмістом сульфідів понад 70 % є більш важкозбагачуваними порівняно з вкрапленими рудами, які містять сульфідів менше 50 % .

Труднощі збагачення з одержанням мідного, цинкового й піритного концентратів обумовлюються, по-перше, складним і тісним взаємним проростанням частини сульфідів. Тому для їхнього розкриття необхідне тонке подрібнення: для вкраплених сульфідних руд необхідна крупність подрібнення складає 90 – 96 % класу –0,074 мм, а для суцільних колчеданних руд – 90 – 94 % класу –0,043 мм. При переробці суміші руд, які відрізняються фізичними властивостями і подрібнюваністю, недостатній ступінь розкриття зростків сульфідних мінералів обумовлюється багатосортністю і змінним складом перероблюваних руд.

По-друге, селективна флотація мідно-цинкових руд ускладнюється близькістю флотаційних властивостей сульфідів міді й цинку, що вимагає тонкого регулювання концентрацій реагентів у пульпі, а також неоднаковою флотованістю різних сульфідів міді й цинку. Причина неоднакової флотованості полягає у відмінностях природи поверхні різних сульфідів міді й цинку, здатності до окиснення і в різній необхідній концентрації збирача при флотації. Причина неоднакової флотованості різновидів сфалериту полягає, головним чином, у різному вмісті ізоморфних домішок заліза, кадмію, індію, галію.

Висока флотаційна активність сульфідів заліза може суттєво ускладнити селективну флотацію сульфідних мінералів, особливо при несприятливому співвідношенні в певних рудах вмісту міді й цинку (3:1, 1:6), що утруднює їхнє розділення.

Усе це робить руди важкозбагачуваними, вимагає використання складних технологічних схем із застосуванням ефективних реагентних режимів селективної флотації, які враховують особливості флотаційних властивостей розділюваних мінералів, а також введення в технологічну схему операцій протирки, промивки, підігріву пульпи тощо.

До складу мідно-цинкових руд входять такі цінні компоненти: мідь, цинк, сірка, залізо, благородні й рідкісні метали, розсіяні елементи та іноді несульфідні мінерали-супутники.

Основні задачі при збагаченні мідно-цинкових руд пов’язані з отриманням високоякісних мідних, цинкових і залізних концентратів із високим вилученням у них відповідно міді, цинку і піритної сірки.

При цьому благородні, рідкісні метали і розсіяні елементи розподіляються в концентратах (мідному, цинковому й піритному) про-

порційно їхнім виходам відповідно до характеру мінералізації, взаємозв'язку форм знаходження елементів в окремих типах руд. Мінерали-супутники виділяються в окремі концентрати. Благородні, рідкісні метали та розсіяні елементи виділяють при подальшій піро- і гідрометалургійній переробці.

Флотованість *сфалериту* залежить від речовинного складу і елементів, які можуть входити у вигляді ізоморфної домішки в його кристалічну ґратку. Вони впливають на характер взаємодії сфалериту зі збирачами, депресорами й активаторами. Найсильніше впливає на флотованість сфалериту двовалентне залізо. Однак, однозначної залежності між флотованістю сфалериту і вмістом заліза не спостерігається. Флотаційні властивості сфалериту залежать не тільки від вмісту заліза, але й від того у якій формі воно знаходиться: у вигляді ізоморфної домішки або у вигляді емульсійного вкраплення піротину. При ізоморфній формі домішки заліза флотованість сфалериту зростає зі зменшенням вмісту заліза. Якщо залізо знаходиться у вигляді піротину такого зв'язку не спостерігається.

Малозалізистий сфалерит флотується краще інших. Збільшення вмісту заліза в кристалічній ґратці сфалериту підвищує його здатність до окиснення й гідратації в результаті утворення на поверхні гідроксиду заліза. Збільшення вмісту заліза спричиняє зниження флотованості неактивованого сфалериту, що пояснюється слабою міцністю закріплення ксантогенату внаслідок доброї розчинності утворюваних ксантогенатів цинку і заліза. Неактивований свіжеоголений сфалерит має добру природну флотованість і може флотуватися в кислому середовищі тільки спінювачем. Добавки вуглеводнів (напр., гасу) підвищують флотованість такого сфалериту.

Як спінювачі на збагачувальних фабриках застосовують Т-66 і важкі масла. Основним збирачем при флотації мідно-цинкових руд є бутиловий, а іноді ізопропіловий ксантогенат при великих витратах (до 200 г/т).

Вищі ксантогенати можуть добре флотувати неактивований сфалерит. Для підвищення флотованості сфалерит перед взаємодією його зі збирачем активують. Кращими активаторами його поверхні є солі важких металів, які створюють з ксантогенатом більш важкорозчинні сполуки, ніж цинк. Практично на всіх збагачувальних фабриках для активації сфалериту застосовують мідний купорос. Активація відбувається в результаті обміну катіонів цинку кристалічної гратки сфалериту на катіони міді за схемою:

$$[ZnS]^{Zn^{2+}} + Cu^{2+} \rightarrow [ZnS]^{Cu^{2+}} + Zn^{2+}.$$

Обмін припиняється при утворенні моношару *CuS*. При цьому максимум адсорбції спостерігається при $pH \approx 6$. Попередня активація сфалериту йонами міді збільшує сорбцію збирача і суттєво підвищує міцність його закріплення.

Депресується активований сфалерит ціанідами, причому не в результаті сорбції на його поверхні, а в результаті, по-перше, дезактивації її розчиненням поверхневих ксантогенатних сполук і, по-друге, видалення активуючих йонів міді з поверхні сфалериту. Найбільш широко в практиці селективної флотації для депресії сфалериту застосовують поєднання ціанідів і цинкового купоросу, дія якого пов'язана також з розчиненням ксантогенатів, що утворилися на сфалериті, дезактивацію сфалериту зв'язуванням йонів міді в комплексну сполуку і дію гідрофільних тонкодисперсних осадів ціанідів та гідрокарбонату цинку. Як депресори застосовують також сірчистий газ, сірчисту кислоту, сульфіт і бісульфіт натрію, суміші сірчистого натрію і цинкового купоросу.

Селективну флотацію мідно-цинкових руд утруднюють комплексність їх речовинного складу, характер вкраплення корисних мінералів, близькість флотаційних властивостей мідних і цинкових мінералів. Мідно-цинкові руди збагачують за схемами прямої селективної і колективно-селективної флотації.

При флотації вкраплених мідно-цинкових руд у деяких випадках застосовується схема колективної флотації всіх сульфідів із подальшим подрібненням і розділенням колективного концентрату на мідний, цинковий і піритний. Застосування такої схеми доцільне, якщо сульфідні агрегати можна відділити від породи при грубому подрібненні, а розкриття зростків сульфідів вимагає більш тонкого подрібнення. Цю схему використовують у тих випадках, коли наявність у рудах сульфідів і вторинних сульфідів міді спричиняє активацію йонами міді сульфідів цинку й заліза та утруднює депресію сульфідів заліза при прямій селективній флотації.

У багатьох суцільних мідно-цинкових рудах зерна сульфідів міді й цинку мають менший розмір, ніж переважна частина зерен піриту. Такі руди збагачують за схемою, яка включає флотацію мідних мінералів, сфалериту й частину піриту в колективний концентрат і відділення частини піриту у відходи при подрібненні до крупності 85 – 90 % класу –0,074 мм. Отриманий колективний концентрат потім подрібнюється до 85 – 90 % класу –0,044 мм і розділяється. Відходи колективної флотації, які містять пірит, при невеликому вмісті мінералів породи є піритним концентратом, а при значному вмісті породних мінералів для одержання піритного концентрату спрямовуються на перечисну флотацію.

Окрім указаних схем, при збагаченні вкраплених і суцільних мі-

дно-цинкових руд широке розповсюдження одержала схема прямої селективної флотації з подальшим виділенням мідного, цинкового й піритного концентратів.

Колективна флотація сульфідів із вкраплених руд здійснюється при подрібненні руди до крупності 55 – 70 % класу –0,074 мм у слабокислому (*pH* = 6 – 6,5), нейтральному або слаболужному (*pH* = 7 – 8) середовищі, яке утворюється сірчаною кислотою та вапном. Як збирачі використовують етиловий і бутиловий ксантогенати, аерофлоти, як спінювачі – Т-80, соснове масло. Для повного вилучення сфалериту в колективну флотацію додають мідний купорос.

При наявності в руді двох різновидів сфалериту колективну флотацію проводять у два прийоми – спочатку флотують мідні мінерали і природно активований йонами міді сфалерит, а потім додають мідний купорос і флотують сфалерит, що має слабку природну флотованість. Концентрат другої колективної флотації спрямовують безпосередньо в цинкову флотацію.

З колективного концентрату, який отримують із вкраплених руд, перед розділенням мідних і цинкових мінералів попередньо видаляється основна частина піриту. Для цього концентрат подрібнюється до крупності 80 – 90 % класу –0,074 мм і флотується збирачем при невеликому його завантаженні. Пірит депресується вапном, яке подають при подрібненні.

Колективна флотація сульфідів із суцільних руд (рис. 6.8) здійснюється при подрібненні руди до крупності 85 – 90 % класу –0,074 мм у лужному середовищі, яке створюється для депресії вільних зерен піриту.

Як збирач застосовують бутиловий ксантогенат, поєднання бутилового ксантогенату з ізопропіловим і бутиловим аерофлотом. Для активації сфалериту застосовують мідний купорос.

Колективний концентрат перечищається в лужному середовищі, у деяких випадках колективний концентрат перед селекцією подрібнюється.

Мідні й цинкові мінерали розділяють ціанідним і безціанідним способами. Ціанідне розділення здійснюється з використанням суміші ціаніду з цинковим купоросом.

Безціанідне розділення базується на депресії сфалериту сірчистим натрієм і цинковим купоросом у лужному середовищі (при цьому депресується також пірит). Перед розділенням використовують сірчистий натрій або сірчистий натрій разом із активованим вугіллям. Десорбцію здійснюють у контактному чані або в млині, де колективний концентрат. Подрібнюється до крупності 90 % класу –0,074 мм або до крупності 90 % класу –0,044 мм.

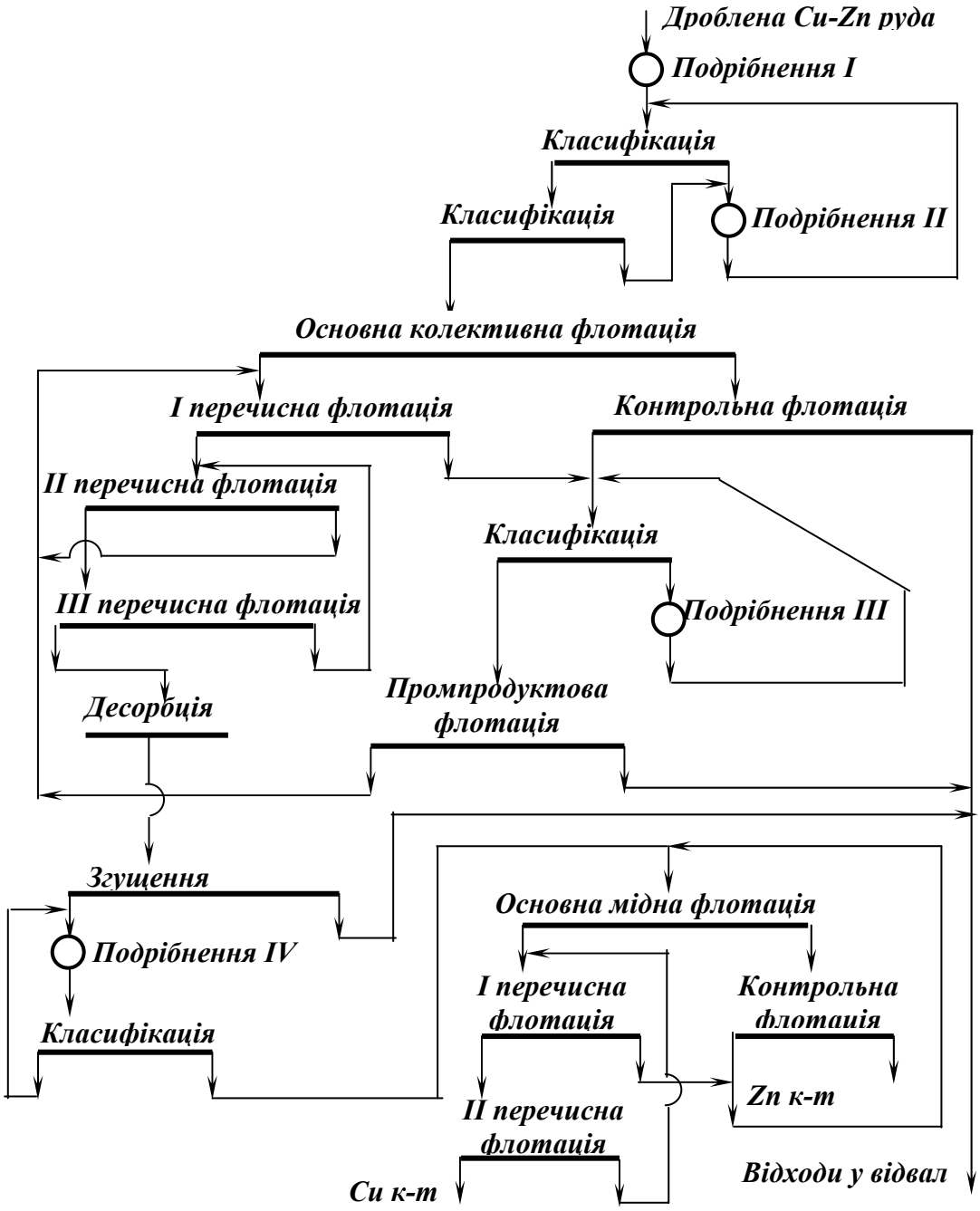


Рис. 6.8. Схема колективно-селективної флотації мідно-цинкової руди.

Мідна флотація проводиться з використанням бутилового ксантогенату і спінювача при невеликих їх витратах. При перечищенні мідного концентрату використовується сірчистий натрій, цинковий купорос і вапно, що забезпечує також депресію сфалериту й піриту. Відходи мідної флотації перемішуються з мідним купоросом для активації сфалериту і з вапном для депресії піриту. У деяких випадках при перемішуванні пульпа підігрівається до 35 – 40°C і піддається аерації для кращої депресії піриту.

Цинкова флотація проводиться з використанням бутилового ксантогенату і Т-80. Чорновий концентрат можна подрібнювати до крупності 90 % класу –0,044 мм. Його перечищення здійснюється у високолужному середовищі. У деяких випадках розділення колективного концентрату здійснюється у кілька стадій. Спочатку з використанням сірчистого натрію, цинкового купоросу і вапна в операціях подрібнення колективного концентрату депресують малоактивні сфалерит і пірит, флотують мідні мінерали та високоактивні сфалерит і пірит.

Потім пінний продукт обробляють сірчистим натрієм для десорбції збирача, згущують і перемішують з цинковим купоросом, після чого проводиться мідна флотація при pH = 7,4 – 7,8. Камерний продукт приєднується до цинкового концентрату, який був отриманий з відходів першої мідної флотації з використанням мідного купоросу і вапна. При наявності у руді високоактивного піриту колективний концентрат після десорбції збирача сірчистим натрієм і подрібнення перемішується з цинковим купоросом і надходить на мідно-піритну флотацію, яка проводиться при pH = 8 – 9. Як збирач використовується ізопропіловий ксантогенат, як спінювач – Т-80. При цьому велика частина піриту переходить у пінний продукт, тому для отримання кондиційного мідного концентрату вміст міді в колективному концентраті витримується у заданих межах. Цинковий концентрат отримують у вигляді камерного продукту.

За схемою *прямої селективної флотації* (рис. 6.9) переробляється багато вкраплених і суцільних руд. Мідну флотацію проводять по мірі розкриття зростків мідних мінералів. Крупність подрібнення перед основною мідною флотацією змінюється в широкому діапазоні від 60 до 90 % класу –0,074 мм. Цинкову флотацію проводять при тій самій крупності подрібнення, що й мідну.

У процес подрібнення подаються реагенти для флотації мідних мінералів (бутиловий дитіофосфат) і депресії сфалериту й піриту (сульфід натрію, цинковий купорос, вапно). Для депресії сфалериту й піриту застосовують різні реагентні режими, але основним є безціанідний. Для підвищення якості мідного концентрату його після основної флотації перечищають у 2 – 3 прийми (і при необхідності додатково подрібнюють).

Флотація сфалериту з відходів мідного циклу, як правило, проводиться з використанням мідного купоросу і вапна після попереднього кондиціонування з цими реагентами. Для підсилення депресії сульфідів заліза кондиціонування поєднується з аерацією.

Як збирачі використовуються різні ксантогенати, іноді й аерофлоти, як спінювачі – Т-80, соснове масло. З відходів цинкової флотації при необхідності виділяють піритний концентрат. Відходи після

згущення в гідроциклонах перемішують з сірчаною кислотою до pH = 4 – 6,5 і флотують різними ксантогенатами. Така схема застосовується при флотації мідно-цинкових вкраплених і суцільних руд, де мідні мінерали представлені в основному халькопіритом, а сфалерит не активований йонами міді.

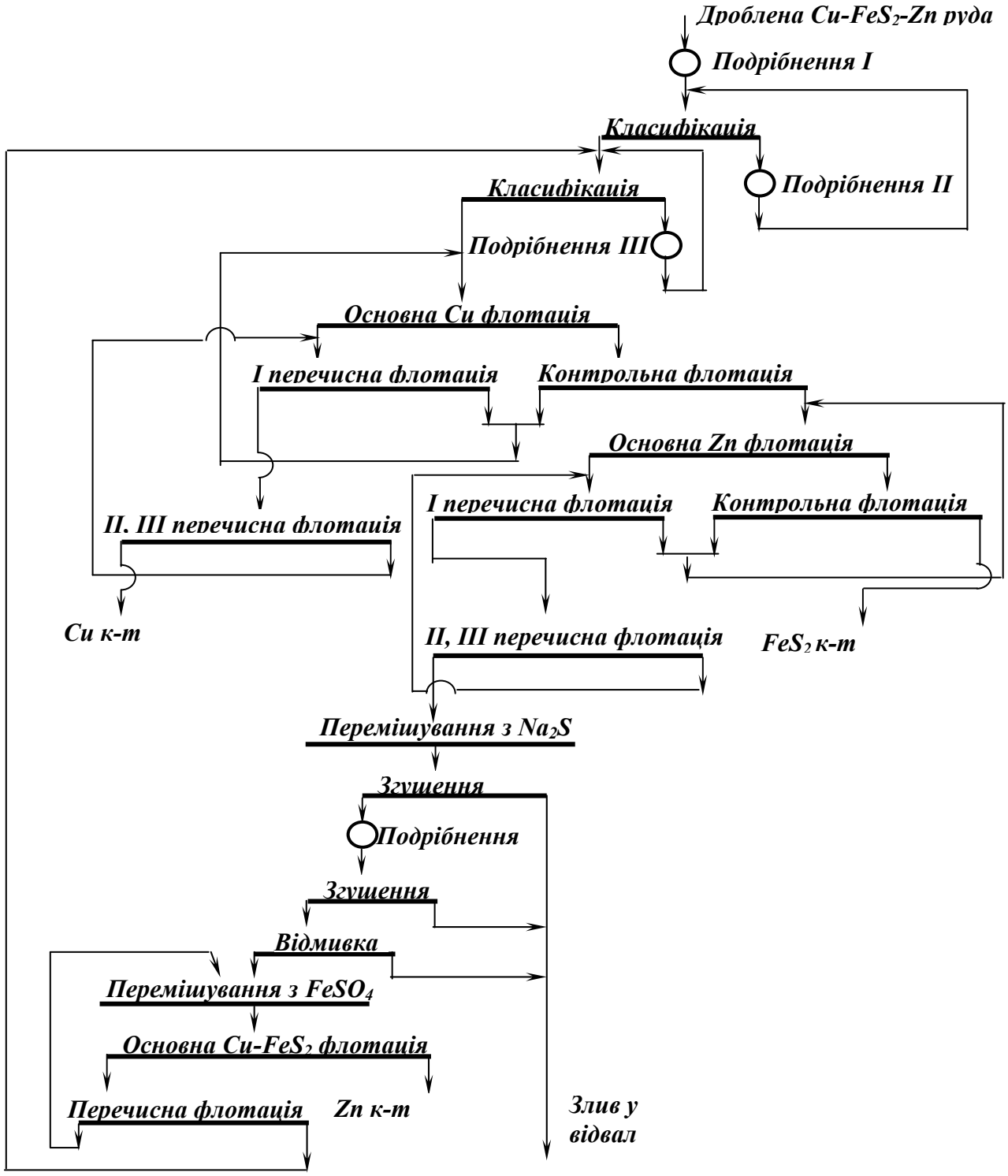


Рис. 6.9. Схема прямої селективної флотації мідно-піритно-цинкової руди.

Технічні вимоги до цинкових концентратів наведені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7. – Технічні вимоги до цинкових концентратів за ОСТ 48-31-81

Марка	Вміст, %				
	Zn, не менше	Домішки, не більше			
		Fe	SiO_2	*Cu*	*As*
КЦ-0	59	4	1,8	0,9	0,05
КЦ-1	56	5	2,0	1,0	0,05 0,1
КЦ-2	53	7	3,0	1,5	0,3
КЦ-3	50	9	4,0	2,0	0,5
КЦ-4	45	12	5,0	3,0	0,5
КЦ-5	40	13	6,0	3,0	0,6 0,5
КЦ-6	40	16	1,0	4,0	
КЦИ	40	18	6,0	3,5	

Примітки: 1. Вміст золота і срібла не нормується.

2. При підвищеному вмісті в цинковому концентраті або продукті флюору (більше 0,02 %) їхня поставка виконується за згодою сторін.

3. Вміст вологи в концентратах, які не піддаються сушці, повинен бути не більше 12,5 %; у концентратах, які містять не менше 80 % частинок класу – 0,074 мм, вологість не повинна бути більше 14 %.

4. Концентрати використовують для виробництва цинку й супутніх йому цінних компонентів.

Цинк використовують, головним чином, для оцинкування (близько 40-50%), тобто для нанесення тонким шаром (10 – 50 мкм) на поверхню заліза та його сплавів для запобігання атмосферної корозії. Цинк також застосовують для виробництва різних сплавів з міддю, алюмінієм, магнієм. Ці сплави відрізняються невисокою температурою плавлення, доброю текучістю, легко обробляються під тиском, зварюються і паяються. Цинк також використовують для рафінування чорнового свинцю, відновлення благородних металів, як відновник у хіміко-металургійних процесах. Сполуки цинку є напівпровідниками і люмінофорами.

6.3.3. Флотація мідно-нікелевих руд

Основна маса нікелю (65 %) вилучається з магматичних сульфідних мідно-нікелевих руд у вигляді сульфідних мінералів і силікатів, характеристика яких наведена в табл. 6.8. Основні мінерали в рудах цих родовищ – піротин, пентландит, халькопірит, магнетит, зустрічаються пірит, кубаніт, полідиміт, нікелін, мілерит, віоларит, а також мінерали платинової групи, галеніт, сфалерит, борніт. Вміст нікелю в сульфідних рудах коливається від 0,3 до 4 %, а співвідношення міді й нікелю в маломідистих рудах – від 0,5:1 до 0,8:1, у високомідистих –

від 2:1 до 4:1. У цих рудах, крім міді та нікелю, міститься кобальт, а також золото, платина, паладій, рутеній, селен, телур та ін. На території України нікелеві руди виявлено на Побужжі (6 родовищ) та у Придніпров'ї (4 родовища).

Таблиця 6.8. – Характеристика основних нікелевих мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Ni, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Пентландит	$(Fe, Ni)_9S_8$	31,22	4750	3,0 – 4,0
Піротин нікелистий	$Fe_6S_9 – Fe_{11}S_{12}$	0,25–14,22	4650	3,5 – 4,5
Мілерит	NiS	64,67	5400	3,0 – 3,5
Нікелін	NiAs	43,90	7850	5,0 – 5,5
Полідиміт	Ni_3S_4	57,86	4700	4,5 – 5,0
Віоларит	Ni_2FeS_4	38,94	4650	4,5 – 5,5
Гарнієрит	$Ni_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot 4H_2O$	40,68–46,60	2600	2,0 – 3,5

Залежно від текстурних особливостей сульфідні руди підрозділяються на вкраплені, брекчієподібні, суцільні, силікатні, прожилкові та прожилкові вкраплені [1, 12 – 15, 24, 29 – 31].

Вкраплені руди – найбільш розповсюджені сульфідні нікелеві руди. Сульфідні мінерали в цих рудах розподілені між серпентизованим олівіном і піроксеном. Співвідношення нікелю, міді й кобальту складає (55÷50):(28÷23):1.

Брекчієподібні руди належать до типу багатих промислових руд. Вміст брекчій у рудних тілах коливається від 2 до 25 %. Руди складаються з уламків серпентинітів, філітів і туфітів, зцементованих дрібнозернистою сульфідною масою, що складається з піротину, пентландиту і халькопіриту, вміст яких дорівнює 60 – 75 %. Співвідношення нікелю, міді й кобальту складає 56:22:1.

Суцільні сульфідні руди тісно пов'язані з брекчієподібними в нижніх частинах рудного тіла. Вони складаються переважно з піротину (60 – 80 %), пентландиту і халькопіриту. Крупність зерен пентландиту може досягати 5 – 10 мм. У процесі метаморфізму в суцільних рудах відбувається десульфідизація та окиснення первинних сульфідів, у результаті чого утворюються пірит, магнетит, сидерит, віоларит. Співвідношення нікелю, міді й кобальту складає (35÷25):(17÷14):1.

Прожилкові та прожилкові вкраплені руди мають невелике розповсюдження. Вони відрізняються тонким взаємним проростанням основних сульфідних мінералів – піротину, пентландиту і халькопіриту. Співвідношення нікелю, міді й кобальту складає 47:48:1.

Силікатні нікелеві руди являють собою сипкі та глиноподібні породи – продукт вивітрювання ультрабазитів. З силікатних руд видобувається 15 – 20 % нікелю. Ці руди характеризуються невисоким вмістом нікелю, але великими запасами. Вміст нікелю в силікатних рудах рідко перевищує 0,9 – 1,4 %. Серед силікатних руд виділяють залізисті, кременисті, магнезіальні та глиноземисті. Співвідношення нікелю й кобальту складає (20÷30):1.

Вимоги до нікелевих і мідно-нікелевих концентратів визначаються в кожному випадку залежно від співвідношення металів, їхнього загального вмісту, складу породних мінералів, наявності супутніх компонентів та інших умов. Мідно-нікелеві концентрати для плавки на файнштейн повинні містити не менше 3,5 % нікелю, а оксиду магнію, який підвищує тугоплавкість шихти, не більше 15 – 20 %.

Вміст міді в селективних мідних концентратах досягає 30 %, а вміст нікелю в нікелевих концентратах – 4 – 10,5 %. Колективні мідно-нікелеві концентрати містять 5 – 10 % міді та 7 – 12 % нікелю.

За флотаційними властивостями нікелеві мінерали (сульфіди й арсеніди) близькі до піриту й арсенопіриту. Основні сульфіди нікелю (пентландит, нікелистий піротин, мілерит) порівняно легко окиснюються розчиненим у пульпі киснем. При високій концентрації кисню в пульпі основним продуктом окиснення пентландиту є суміш гідроксидів тривалентного заліза і двовалентного нікелю, а продуктом окиснення мілериту – тільки гідроксид двовалентного нікелю. У відновному середовищі на поверхні пентландиту може утворитися суміш карбонату й гідроксиду двовалентного заліза та гідроксиду двовалентного нікелю. Утворення суміші продуктів окиснення, які відрізняються параметрами кристалічних ґраток, не може призвести до утворення щільної пасивуючої плівки окисних сполук на поверхні пентландиту і тим самим суттєво впливати на його флотованість у звичайних умовах флотації сульфгідрильними збирачами.

Піротин – основний рудний мінерал. Його властивість як носія нікелю виявляється у вигляді твердого розчину сульфіду нікелю і дрібних включень або емульсійного вкраплення пентландиту в піротині. Піротин буває сильно- і слабомагнітним. Значна частина нікелю (до 25 %) у вкраплених рудах не вилучається. До цієї категорії належить силікатний нікель, який представлений емульсійним вкрапленням пентландиту в силікатах і нікелем, ізоморфно зв’язаним із силікатами (олівіном, серпентином, піроксеном).

Піротин окиснюється киснем повітря ще швидше, ніж сульфіди нікелю. При цьому продукти окиснення утворюють на поверхні піротину щільну плівку, яка перешкоджає взаємодії мінералу як зі збирачем, так і з активатором. Утворення на поверхні піротину пасивуючої

окисної плівки є причиною незадовільної флотації звичайного і нікелистого піротинів. Крім того, піротини різної крупності й модифікації мають різну флотованість. Чим вище вміст тривалентного заліза в піротині, тим краще він флотується сульфгідрильними збирачами. Незадовільна флотованість піротину погіршується депресуючою дією катіонів кальцію і магнію, що виділяються вмісними породами в рідку фазу пульпи, а також наявністю в пульпі тонких шламових частинок природно-гідрофобних силікатних мінералів (тальку, хлориту, серициту), які можуть екранувати бульбашки повітря та утруднювати закріплення на них зерен сульфідних мінералів. Для інтенсифікації флотації піротину запропоновано декілька способів.

За одним із способів флотацію піротину проводять у кислому середовищі ($pH = 4 – 5$), яке забезпечує розчинення або руйнування на його поверхні окиснених сполук. Іншим, найбільш розповсюдженим способом інтенсифікації флотації піротину є модифікація його поверхні в результаті активуючої дії мідного купоросу. Активація піротину солями міді призводить до стабілізації його поверхні навіть в умовах аерації пульпи. Добавки ксантогенату в розчин з мідним купоросом підвищують щільність сорбції сполук міді на піротині й знижують її на поверхні піриту та халькопіриту. Ефективність активуючої дії мідного купоросу на флотацію піротину значною мірою залежить від оптимального співвідношення витрат активатора і соди, яка сприяє осадженню солей лужноземельних металів і заліза. Добавки сірчаного натрію сприяють руйнуванню окисних сполук заліза на поверхні піротину, покращують його активацію мідним купоросом і флотацію в лужному середовищі.

Основні промислові мінерали нікелю (пентландит, нікелистий піротин, мілерит) флотують з використанням бутилового, амілового та ізопропілового ксантогенатів. При цьому необхідна концентрація ксантогенатних йонів залежить від *pH* пульпи.

Наявність у мідно-нікелевих рудах легкофлотованих алюмосилікатів (тальку, серициту, хлориту, серпентину та ін.) спричиняє розубожування концентратів і підвищення їхньої тугоплавкості. Для депресії цих сполук застосовують неорганічні (рідке скло, тринатрійфосфат, пірофосфат) і органічні (крохмаль, борошно, декстрин, карбоксиметилцелюлозу та ін.) реагенти. Найбільше розповсюдження з них отримала карбоксиметилцелюлоза.

Специфічність технологічних схем збагачення мідно-нікелевих руд обумовлюється особливостями їхнього речовинного складу, необхідністю комплексного використання сировини і вилучення у відповідні продукти збагачення, крім нікелю й міді, інших цінних компонентів (платини, золота, срібла, кобальту та ін.), можливістю пода-

льшої переробки отриманих концентратів.

На збагачувальних фабриках застосовують в основному три групи схем:

– схеми флотації з одержанням колективного мідно-нікелевого концентрату;

– схеми колективної флотації сульфідів з подальшим розділенням отриманого концентрату на мідний і нікелевий;

– комбіновані магнітно-флотаційні схеми з одержанням як колективних, так і однойменних концентратів.

Найбільшого розповсюдження здобули схеми, які передбачають отримання колективного мідно-нікелевого або мідно-нікелево-піротинового концентрату.

Вкраплені мідно-нікелеві руди збагачуються за схемами колективної флотації з одержанням колективного мідно-нікелевого концентрату, який залежно від співвідношення міді й нікелю розділяють на мідний і нікелевий концентрати, або піддають плавці з отриманням файнштейну. При співвідношенні Cu:Ni<2 колективний концентрат піддається плавці з отриманням файнштейну, якщо Cu:Ni>2 колективний концентрат селективно розділяється на мідний і нікелевий концентрати.

Основні труднощі при використанні цих схем пов’язані з виділенням флотаційно активних силікатів (тальку, хлориту, серициту) і вилученням нікелистого піротину. З урахуванням швидкого окиснення піротину, що спричиняє зниження його флотованості, схеми будуються таким чином, щоб і розкриті, і зфлотовані сульфіди якомога швидше виводилися з процесу. Для цього, якщо дозволяє характер вкраплення, проводиться міжциклова флотація або флотація в циклі подрібнення, кількість і об’єм циркулюючих продуктів зводяться до мінімуму й основна флотація проводиться у відкритому циклі. Технологічна схема (рис. 6.10) у ряді випадків включає промпродуктовий цикл, концентрат якого спрямовується в останню перечисну операцію об’єднаного концентрату міжциклової і основної флотації.

Крупність подрібнення руди, що надходить у міжциклову флотацію, складає 40 – 50 % класу –0,074 мм, в основну флотацію – 60 – 80 % цього класу; промпродукти часто подрібнюються до крупності 100 % класу –0,044 мм.

Основна флотації проводиться в лужному середовищі при *pH* = 9 – 10. Лужне середовище створюється содою, але іноді регулятори середовища не застосовуються. Як збирачі використовують бутиловий або аміловий ксантогенати, а також поєднання амілового й ізопропілового ксантогенатів, бутилового ксантогенату й аерофлоту тощо. Ксантогенат часто завантажують у млин, щоб забезпечити взає-

модію збирача із щойно відкритою (свіжооголеною) неокисненою поверхнею піротину. Як спінювачі найчастіше використовуються Т-80 і соснове масло. При необхідності застосовують мідний купорос як активатор піротину.

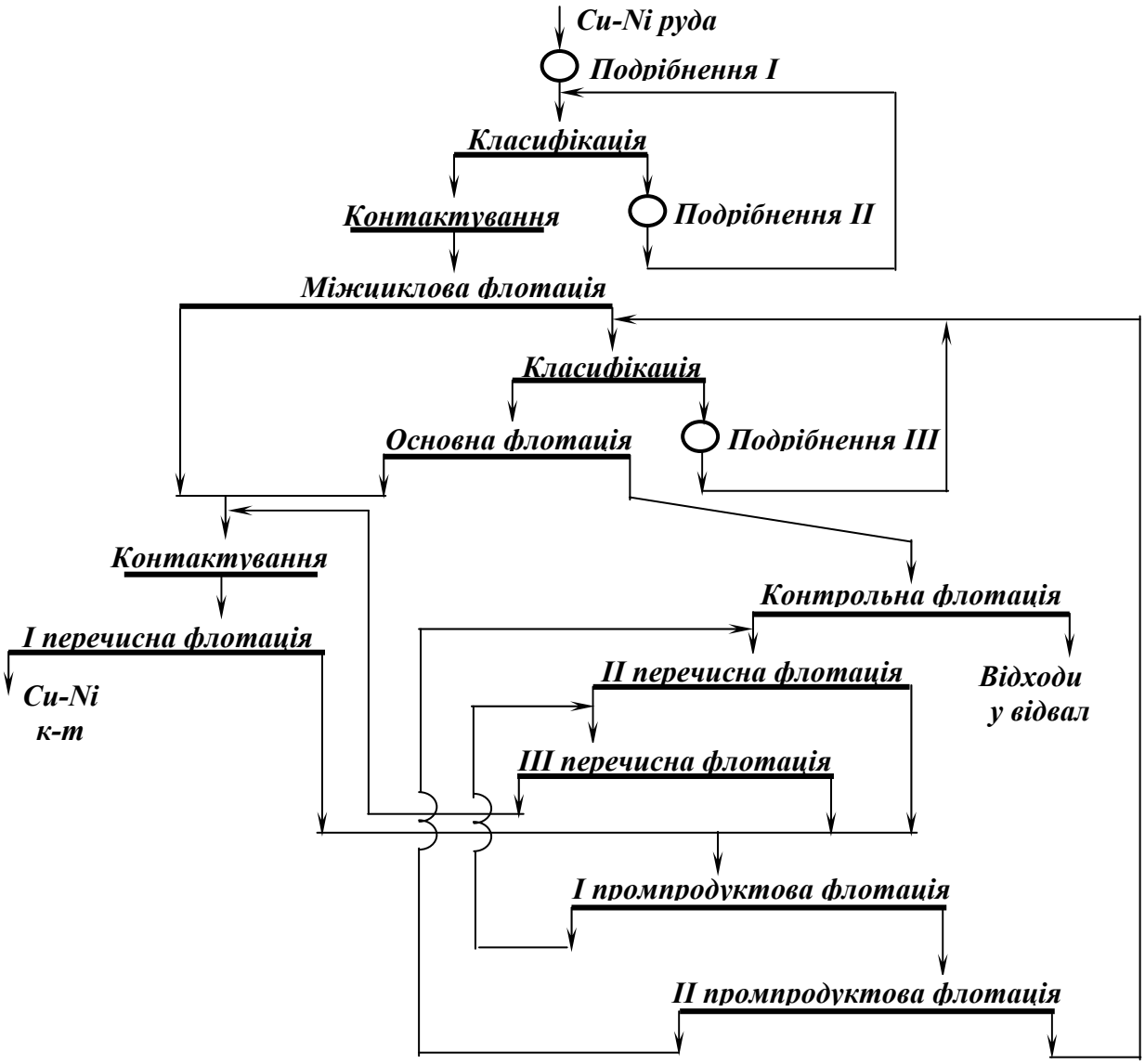


Рис. 6.10. Технологічна схема флотації вкрапленої мідно-нікелевої руди з одержанням колективного мідно-нікелевого концентрату.

Мінерали породи – флотаційно активні силікати, які депресують рідким склом, карбоксиметилцелюлозою і рідше сульфоефірами целюлози, мідноаміачними розчинами целюлози тощо. Зауважимо, що карбоксиметилцелюлоза є більш активним депресором силікатів, ніж рідке скло.

Не завжди вдається депресувати флотаційно активні силікати в лужному середовищі, тоді флотація проводиться у кислому середовищі при pH = 3,0 – 5,5. Кисле середовище створюється сірчаною кислотою або сірчистим газом. Слабокисле середовище є кращим, ніж лужне, для активації флотації піротину, яка здійснюється мідним ку-

поросом або мідноаміачним комплексом $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 \cdot H_2O$, що утворюється при змішуванні аміаку з мідним купоросом у співвідношенні 2:1. Крім того, застосовують депресори: карбоксиметилцелюлозу або карбоксиметилцелюлозу в поєднанні з рідким склом. Флотація проводиться етиловим або аміловим ксантогенатом.

Для більш повного вилучення корисних мінералів і особливо піротину застосовують схему з роздільною флотацією пісків і шламів (рис. 6.11). Роздільна флотація може проводитися як у голові процесу (після подрібнення руди до необхідної крупності), так і після основної флотації, коли застосовується флотація піскової фракції відходів.

Колективний мідно-нікелевий концентрат розділяється флотацією мідних і депресією нікелевих мінералів (рис. 6.12).

Депресія нікелевих мінералів досягається завантаженням вапна до pH = 11 – 12, декстрину, пропаркою з вапном, сумішшю вапна та ціаніду при підвищеній температурі пульпи (до 35°С) у перечисних операціях, сумішшю вапна і декстрину, вапна і сульфіту натрію. Часто колективний концентрат перед селекцією або після першого етапу мідної флотації додатково подрібнюється.

При необхідності розділення колективного концентрату колективна флотація проводиться без подачі мідного купоросу, тому що він активує нікелеві мінерали й утруднює подальшу селекцію.

У цьому випадку в колективний концентрат, який одержують у лужному середовищі, вилучають халькопірит і пентландит. Вапно застосовують для депресії піротину, який потім активується мідним купоросом і флотується у піротиновий концентрат.

Піротиновий концентрат об’єднується з нікелевим концентратом або спрямовується на металургійну переробку для вилучення з нього заліза, сірки та нікелю.

Комбіновані магнітно-флотаційні схеми переробки мідно-нікелевих руд застосовують при значному вмісті в рудах міді й нікелю, які тісно пов’язані з сильно магнітними різновидами піротину.

Комбінування методів флотації і магнітної сепарації дозволяє більш ефективно вирішувати проблеми комплексного використання мідно-нікелевих руд з одержанням мідно-нікелевих концентратів з оптимальним співвідношенням вмісту міді й нікелю в них або однойменних мідних і нікелевих концентратів, або мідних, нікелевих і піротинових концентратів.

Повнота вилучення цінних компонентів при переробці вкраплених мідно-нікелевих руд визначається не тільки вилученням сульфідів нікелю й міді, але й повнотою вилучення піротину, з яким іноді пов’язана значна частина супутніх металів і елементів (кобальту, селену, телуру, металів платинової групи, срібла, золота та ін.).

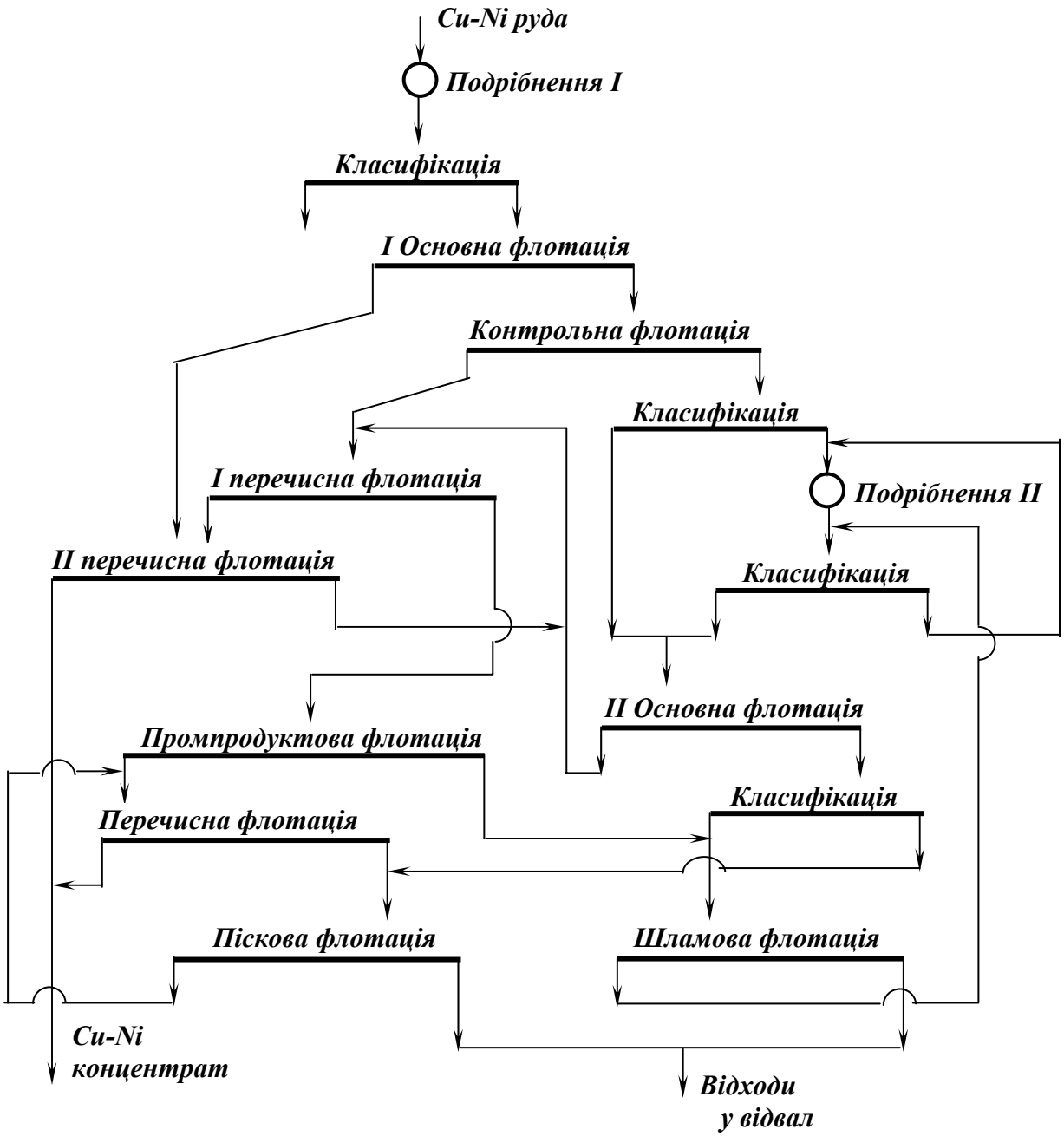


Рис. 6.11. Технологічна схема переробки вкрапленої мідно-нікелевої руди з роздільною флотацією пісків і шламів.

Суцільні руди, у яких сульфіди представлені в основному халькопіритом, пентландитом і піротином, а співвідношення міді та нікелю не перевищує одиниці, збагачуються за такими ж схемами, як і вкраплені руди.

Більшу складність становить збагачення суцільних руд, які крім халькопіриту містять такі сульфіди міді: талнахіт (модифікація халькопіриту) $Cu_9Fe_8S_{16}$, кубаніт $CuFe_2S_3$, моїхукіт $Cu_9Fe_9S_{16}$ і мають співвідношення міді та нікелю більше одиниці. Для переробки таких руд розроблена технологічна схема з попереднім збагаченням крупної руди у важких суспензіях.

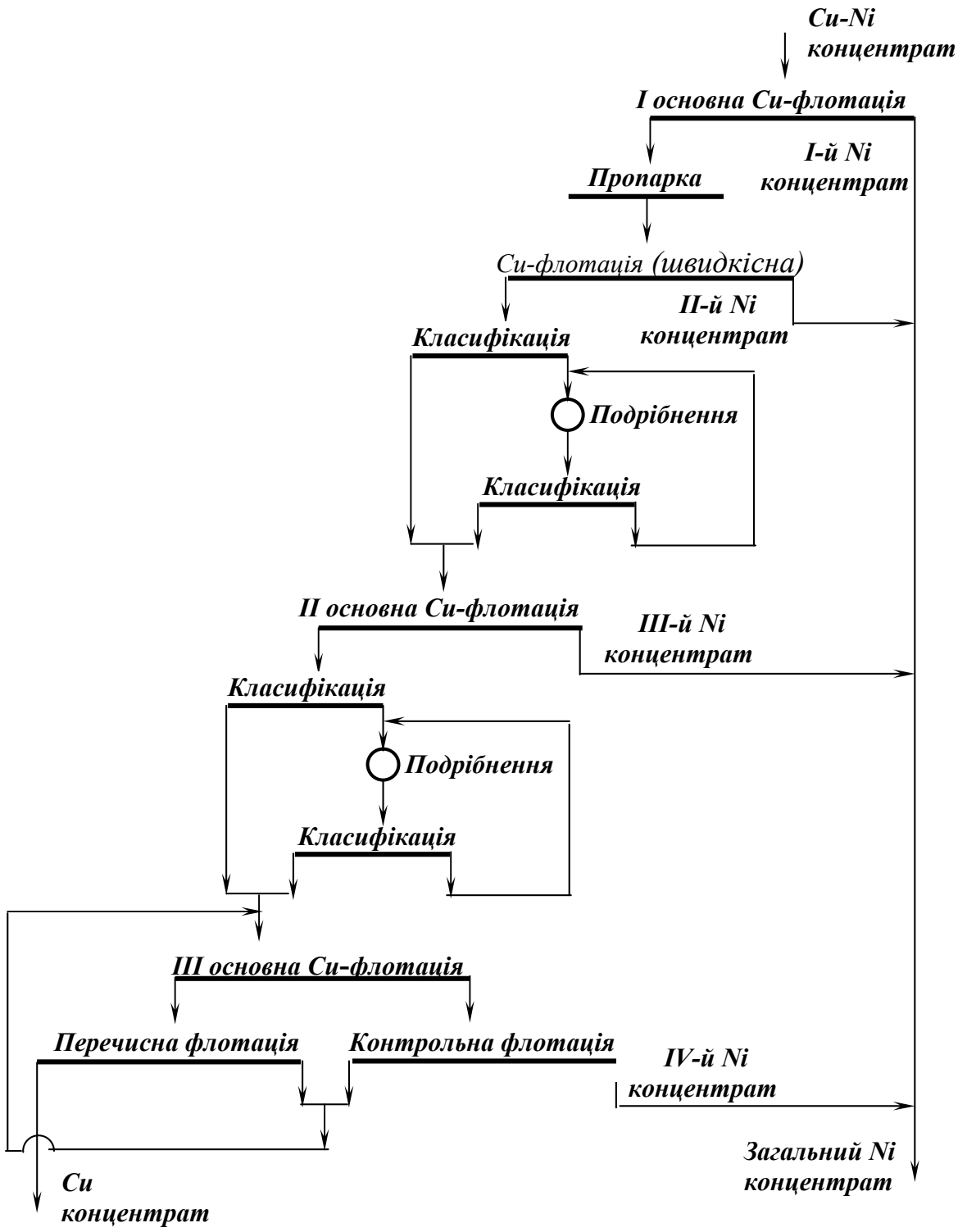


Рис. 6.12. Схема селективної флотацій мідно-нікелевих концентратів.

Руда піддається двостадійному дробленню до крупності –100 мм, після чого спрямовується на промивку й контрольне грохочення по класу 8 мм. Надрешітний продукт грохотів збагачується у важкій феросиліцієвій суспензії густиною 3000 – 3100 кг/м^3, де відбувається розділення вкрапленої руди від жильної. У цьому випадку легка фра-

кція не є відвальною, хоча основна маса важкої фракції, яка надходить на селективну флотацію, представлена матеріалом стабільного складу з чистою мінеральною поверхнею (не оброблену реагентами), що полегшує селекцію.

Важка фракція, одержана в результаті збагачення у важкій феросиліцієвій суспензії, подрібнюється до крупності 85 – 90 % класу – 0,044 мм, піддається аерації протягом 15 – 25 хв. і збагачується за схемою прямої селективної флотації з послідовним виділенням мідного, нікелевого і піротинового концентратів. Збирач – бутиловий аерофлот – завантажується у процес аерації. Як спінювач застосовують метилізобутилкарбінол, як активатор мідних мінералів – сульфіт натрію. З відходів мідної флотації після їх згущення отримують багатий нікелевий концентрат, у який вилучається основна частина пентландиту. Флотацію проводять із застосуванням бутилового ксантогенату і метилізобутилкарбінолу.

Піротин вилучається флотацією з відходів нікелевого циклу з використанням бутилового ксантогенату і метилізобутилкарбінолу, але при менших витратах, ніж при нікелевій флотації.

З легкої фракції після її подрібнення до 80 % класу –0,074 мм і флотації із застосуванням бутилового ксантогенату та спінювача Т-80 отримують колективний концентрат і відвальні відходи. Колективний концентрат після пропарки з вапном і подрібнення розділяють на мідний (пінний продукт) і бідний нікелевий концентрати.

Кобальт, елементи платинової групи, золото, срібло, які містяться у мідно-нікелевих рудах, вилучаються в основному в мідний, нікелевий і піротиновий концентрати.

Вимоги до нікелевих і мідно-нікелевих концентратів визначаються у кожному випадку залежно від співвідношення металів, їхнього загального вмісту, складу породних мінералів, наявності супутніх компонентів та інших умов. Мідно-нікелеві концентрати для плавки на файнштейн повинні містити не менше 3,5 % нікелю, а оксиду магнію, який підвищує тугоплавкість шихти, не більше 15 – 20 %.

Вміст міді в селективних мідних концентратах досягає 30 %, а вміст нікелю в нікелевих концентратах складає 4 – 10,5 %. Колективні мідно-нікелеві концентрати містять 5 – 10 % міді та 7 – 12 % нікелю.

Основну частину нікелю використовують для виробництва сплавів із залізом, хромом, міддю, які відрізняються високими механічними, антикорозійними, магнітними, електричними й термоелектричними властивостями (жароміцні й жаростійкі хромонікелеві сплави для реактивних і газотурбінних установок, а також сплави для атомних реакторів).

6.3.4. Флотація свинцевих поліметалічних руд

До свинцевих поліметалічних належать руди, які містять сульфіди свинцю, цинку, міді й заліза. Основні корисні мінерали поліметалічних руд – галеніт, сфалерит, сульфіди міді та пірит. У зонах окиснення родовищ поліметалічних руд розповсюджені церусит, англезит, окиснені мінерали міді й цинку, оксиди і карбонати заліза [1, 12 – 16, 24, 29 – 31].

В Україні поліметалічні руди виявлено в Донбасі, на Закарпатті та Передкарпатті. Характеристика найбільш розповсюджених мінералів свинцю наведена в табл. 6.9.

Таблиця 6.9. – Характеристика основних свинцевих мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Pb, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Галеніт	PbS	86,6	7500	2,0 – 3,0
Церусит	$PbCO_3$	77,5	6500	2,5 – 3,0
Англезит	$PbSO_4$	68,3	6250	2,5 – 3,0
Вульфеніт	$PbMoO_4$	55,8	6650	3,0
Піроморфіт	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	76,1	6900	3,5 – 4,0

За умовами утворення, морфології рудних тіл, речовинним складом та іншими геологічним особливостями свинцевовмісні руди можна поділити на п’ять основних геолого-промислових типів: колчеданні, метасоматичні**,** стратиморфні, жильні та скарнові. Основні запаси представлені вкрапленими рудами родовищ колчеданного і стратиморфного типів. Вмісні породи, поряд із роговиками і карбонатами, нерідко містять значну кількість бариту. Усі свинцеві поліметалічні руди є комплексними. Крім основних металів вони містять як супутники срібло, золото, кадмій, індій, талій, галій, германій, селен, телур та інші елементи.

Скарнові руди – комплексні, вони містять свинець і цинк. Співвідношення свинцю і цинку в цих рудах становить 1:1,4. Основні сульфідні мінерали в скарнових рудах – галеніт, сфалерит, піротин. Пуста порода представлена мінералами гранатової групи.

У рудах метасоматичних родовищ співвідношення свинцю і цинку дорівнює 1:0,8. Пуста порода в рудах представлена в основному кварцом і доломітом, присутні також кальцит, сидерит.

Колчеданні руди відрізняються високим вмістом піриту, комплексністю мінерального складу і тонким взаємним проростанням міне-

ралів. Колчеданні руди, як правило, поліметалічні, вони містять свинець, мідь і цинк. У рудах присутні золото, срібло, кадмій, олово, бісмут, пірит, флюорит, барит, які мають промислове значення. Співвідношення свинцю і цинку в цих рудах дорівнює 1:2,4. Пуста порода в рудах представлена кварцом і кальцитом, а у деяких родовищах баритом, хлоритом, серицитом, флюоритом.

Руди родовищ стратиформного типу відрізняються досить високим вмістом свинцю і цинку при співвідношенні 1:1. Рудні мінерали представлені галенітом і сфалеритом, у зонах окиснення присутні англезит, церусит, смітсоніт. Мінерали пустої породи в цих рудах представлені кварцом, доломітом, баритом.

У родовищах *жильного типу* співвідношення свинцю і цинку становить 1:1,5. Основні породотвірні мінерали в цих рудах – кварц, кальцит, рудні мінерали – галеніт і сфалерит.

Найважливішими зі свинцевовмісних руд промислових типів є мідно-свинцево-цинкові (поліметалічні), свинцево-цинкові й свинцеві.

Більшість свинцевих і свинцево-баритових руд належить до родовищ стратиформного типу. Для цього типу характерне тонке вкраплення рудних мінералів і високий ступінь окиснення, але чисто свинцеві руди зустрічаються рідко. Значна частина запасів свинцево-цинкових руд міститься в родовищах колчеданного типу. Руди цього типу мають важку збагачуваність внаслідок тонкого вкраплення і тісного взаємного проростання рудних і нерудних мінералів. Найбільше значення мають поліметалічні руди, характерні для родовищ скарнового, жильного і колчеданного типів. За ступенем окиснення руди підрозділяються на сульфідні, окиснені та змішані. У сульфідних рудах, крім халькопіриту, галеніту і сфалериту, часто присутні пірит, арсенопірит та ін. Нерудні мінерали представлені кварцом і кальцитом, а в деяких родовищах баритом, хлоритом, серицитом, флюоритом і скарновими породами. Срібло в рудах пов’язане з галенітом і сульфідами міді. Золото зустрічається у вільному стані або є супутнім піриту і халькопіриту. Кадмій частіше міститься у сфалериті. Руди характеризуються різноманіттям текстурно-структурних ознак, типів зростання мінералів, значним діапазоном коливань розмірів рудного вкраплення.

У результаті збагачення необхідно одержати кондиційні мідний, свинцевий, цинковий і піритний концентрати, а при наявності бариту і баритовий концентрат з максимальним вилученням у них однойменних компонентів.

Шкідливими домішками свинцевих концентратів є цинк і мідь, для цинкових концентратів – залізо. Технічні вимоги до свинцевих концентратів наведені в табл. 6.10.

Таблиця 6.10. – Технічні вимоги до свинцевих концентратів за ОСТ 48-92-75

Марка	Вміст, %			Марка	Вміст, %		
	Pb, не менше	Домішки, не більше			Pb, не менше	Домішки, не більш	
		Zn	Cu			Zn	Cu
КС-0-А	74	2,5	1,5	КС-4-А	56	7	3,3
КС-0	73	2,5	1,5	КС-4	55	8	3,5
КС-1-А	71	3	1,7	КС-5	50	10	4
КС-1	70	3	1,8	КС-6	45	11	5
КС-2-А	66	4	2	КС-7	40	13	6
КС-2	65	4	2	ППС	30	Не норм.	Не норм.
КС-3-А	61	5,5	2,5	ПСМ	20	Не норм.	20
КС-3	60	6	2,5				

Примітки: ППС - промпродукт свинцевий; ПСМ - промпродукт свинцево-мідний.

Основний промисловий мінерал свинцю – *галеніт*. Кристалічна структура і спайність галеніту такі, що при його розколюванні не відбувається розриву йонних зв'язків і свіжооголена поверхня мінералу гідрофобна. Тому він може флотуватися одним тільки спінювачем. Під дією кисню в присутності вуглекислого газу і води поверхня галеніту легко окиснюється з утворенням сульфату (при $pH \leq 6{,}7$), карбонату ($pH = 6{,}7 – 9$) або гідрокарбонату ($pH = 9 – 12$) свинцю. При невисокому ступені окиснення галеніт добре флотується ксантогенатами і дитіофосфатами при pH до 9 – 9,5. На флотаційні властивості галеніту суттєво впливають домішки, особливо мідь, тип провідності, кристалічно-хімічні й генетичні особливості мінералу.

Депресором галеніту є сірчистий натрій при великих витратах, коли сульфід-йони починають витісняти з поверхні галеніту сорбований ксантогенат і утворена суцільна сульфідна плівка не взаємодіє зі збирачем. Галеніт добре депресується також хроматом (K_2CrO_4) і біхроматом ($K_2Cr_2O_7$) калію, які володіють сильними окиснювальними властивостями. Їхня дія пов'язана не тільки з утворенням на поверхні галеніту важкорозчинного хромату свинцю, але й з окисненням мінералу і ксантогенату. Найбільш ефективна депресія хроматами відбувається при $pH = 5 – 6$. Для депресії флотованості галеніту застосовують також інші окиснювачі (манганат і перманганат калію, хлорне вапно), відновники (сульфіт і тіосульфат натрію, сірчану кислоту) або їхні сполуки з солями заліза (залізним купоросом, хлорним залізом).

Сульфіт і тіосульфат натрію разом із залізним купоросом застосовують для депресії галеніту при розділенні мідно-свинцевих концентратів. Для розділення мідно-свинцевих концентратів можна також

використовувати ціанисті сполуки, які на галеніт не діють, але добре депресують мідні мінерали.

Технологія збагачення свинцевих сульфідних руд визначається крупністю вкраплення, рівномірністю розподілу, флотаційною активністю галеніту і наявністю піриту.

Комбінований гравітаційно-флотаційний процес збагачення застосовується для руд з крупним вкрапленням галеніту, основна маса якого виділяється у голові процесу за допомогою важкосередовищної сепарації або відсадки. Комбінований процес застосовують не тільки для збагачення чисто свинцевих руд, але й для свинцево-цинкових і поліметалічних. Він дозволяє, по-перше, у голові процесу видалити до 40 % легкої фракції з відвальним вмістом металів і таким чином підвищити продуктивність флотаційного розділення, по-друге, суттєво знизити переподрібнення галеніту і, по-третє, підвищити вміст цінних металів у руді, яка спрямовується на флотацію.

Свинцеві руди у природі зустрічаються рідко, їхнє збагачення здійснюється за простими технологічними схемами, стадійність яких залежить від крупності вкраплення і рівномірності розподілу галеніту за класами крупності. Флотується звичайно галеніт у содовому середовищі при pH = 8 – 8,5 ксантогенатами або дитіофосфатами. Присутній у рудах пірит добре депресується невеликою добавкою ціаніду. Схема переробки крупнокристалічних свинцевих руд включає збагачення у важких суспензіях, відсадку для виділення штуфного (грудкового) галеніту, подрібнення і флотацію його з важкої фракції і відходів відсадки. Якщо в рудах містяться оксиди і гідроксиди заліза, у технологічну схему включають операції збагачення дрібних класів на концентраційних столах або гвинтових сепараторах і магнітну сепарацію. Тонковкраплені свинцеві мінерали з відходів гравітаційного і магнітного збагачення вилучають після попередньої сульфідизації. Для більш повного вилучення корисних мінералів застосовують схему з роздільною флотацією пісків і шламів (рис. 6.13).

Свинцево-цинкові руди відрізняються великою різноманітністю речовинного складу і вмістом свинцю і цинку. Родовища свинцево-цинкових руд можна класифікувати за такими типами:

– родовища заміщення у метаморфічних породах, які містять 6 – 15 % свинцю, 5 – 12 % цинку, а також мідь, срібло, золото;

– колчеданні родовища в ефузивних комплексах, які містять до 25 % свинцю і 2 – 22 % цинку;

– родовища заміщення у карбонатних породах, які містять 1 – 17 % свинцю, 2 – 27 % цинку і 2 – 5 % міді;

– жильні родовища, які містять до 1 – 20 % свинцю і 1,5 – 20 % цинку.

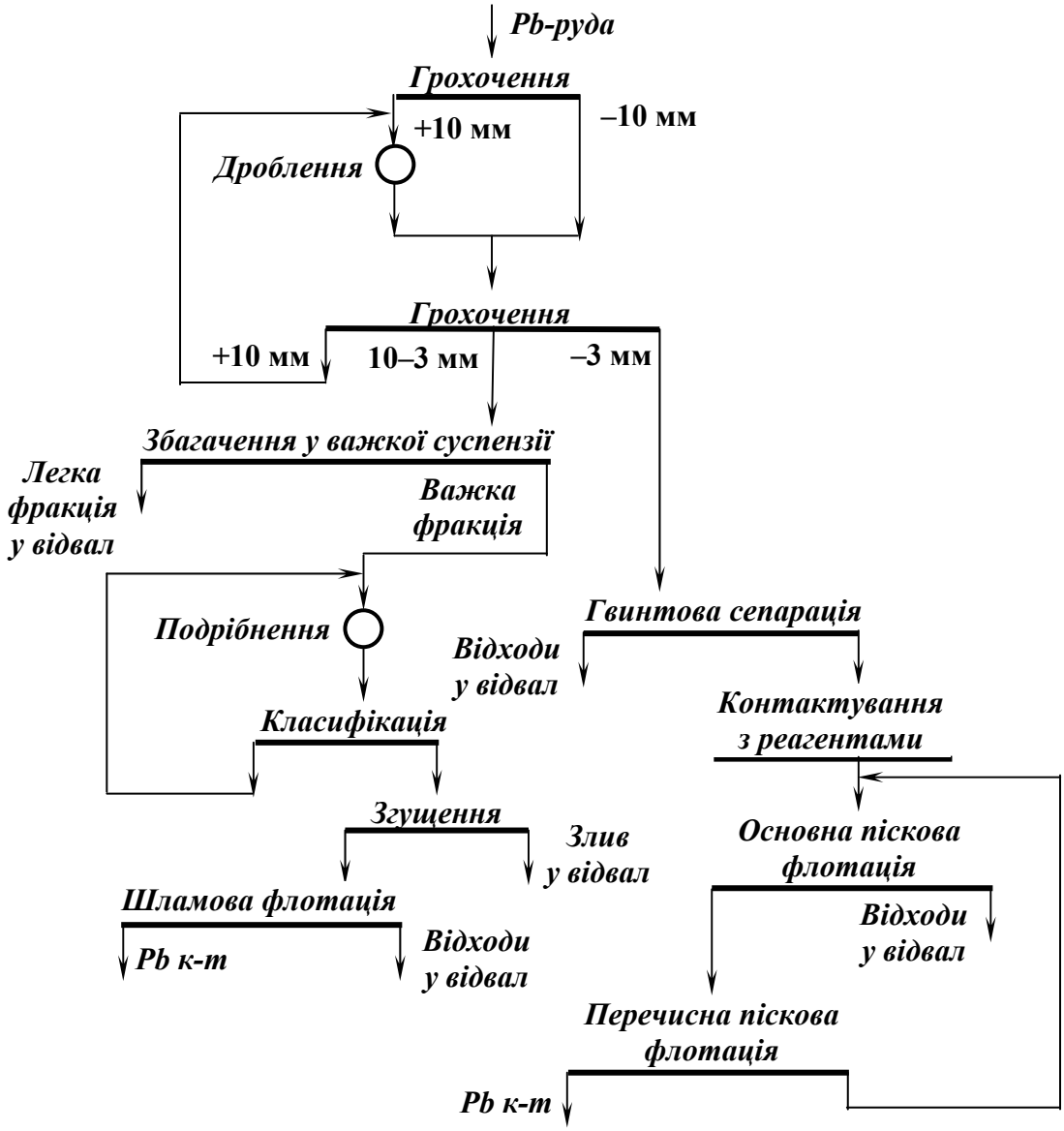


Рис. 6.13. Технологічна схема гравітаційно-флотаційного збагачення свинцевої руди.

Дроблення свинцево-цинкових руд, як правило, здійснюється за тристадійними схемами без попереднього грохочення на першій стадії і в замкненому циклі на останній стадії. Подрібнення руди на фабриках двостадійне з одним або двома прийомами класифікації.

Збагачення свинцево-цинкових руд, незважаючи на їхню різноманітність, обмежується застосуванням комбінованих гравітаційно-флотаційних і чисто флотаційних схем.

Попереднє гравітаційне збагачення свинцево-цинкових руд здійснюється у важкій суспензії. На збагачення у важкій суспензії подають руду крупністю не більше 50 – 70 і не менше 3 – 4 мм, яка обов'язково попередньо знешламлюється. Збагачення проводять у феросиліцієвій або магнетито-феросиліцієвій суспензії густиною 2600

– 2800 кг/м^3. Для збагачення у важкій суспензії використовують конусні, колісні та барабанні сепаратори.

Флотація свинцево-цинкових руд здійснюється за колективно-селективними і селективними схемами.

При застосуванні колективно-селективної схеми (рис. 6.14) руда піддається тристадійному дробленню до крупності –20 мм і грохоченню з промивкою. Після подрібнення до 40 – 45 % класу –0,074 мм у присутності соди і сірчаного натрію руда надходить у міжциклову флотацію, куди подається мідний купорос і бутиловий ксантогенат.

Відходи міжциклової флотації подрібнюються до 80 – 85 % класу –0,074 мм і спрямовуються в основну колективну флотацію з подачею мідного купоросу і ксантогенату. Контрольна колективна флотація проводиться у присутності сірчистого натрію і ксантогенату. Після двох перечисток колективний концентрат спрямовується на десорбцію сірчистим натрієм, відмивку і подрібнення. Десорбція збирача покращується в сильнолужному середовищі при температурі 85°С, при цьому знижуються витрати сірчистого натрію і підвищуються показники селективної флотації.

Після десорбції колективний концентрат подрібнюється до 80 – 85 % класу –0,044 мм з подачею у млини ціанистого натрію, цинкового купоросу і сульфіту натрію для депресії сфалериту. В основних, контрольних і перечисних операціях свинцевої флотації застосовують такі реагенти: ціанистий натрій, цинковий купорос, сульфіт натрію, ксантогенат.

Після активації мідним купоросом і подачі ксантогенату з відходів контрольної свинцевої флотації одержують цинково-піритний концентрат. Цинково-піритний концентрат спрямовується на цинкову флотацію при pH = 10,5 – 11 з подачею вапна, ксантогенату й мідного купоросу.

Ціанід натрію в цинкову флотацію додають при великому вмісті в руді піриту. Цинковий концентрат одержують після двох перечисток. Контрольна флотація проводиться з подачею мідного купоросу і ксантогенату. Після контрольної цинково-піритної флотації, у яку подаються мідний купорос і ксантогенат, отримують відвальні відходи.

Схема колективно-селективної флотації застосовується рідко, оскільки розділення колективного свинцево-цинкового концентрату спричиняє значні труднощі: активований і флотований сфалерит погано депресуються реагентами, що вимагає введення операції десорбції колективного концентрату. Тому на більшості фабрик збагачення свинцево-цинкових руд здійснюється за селективною схемою (рис. 6.15), відповідно до якої із подрібненої руди спочатку флотуються свинцеві мінерали при депресії сфалериту, а потім, після активації сфалериту мідним купоросом, проводиться цинкова флотація.

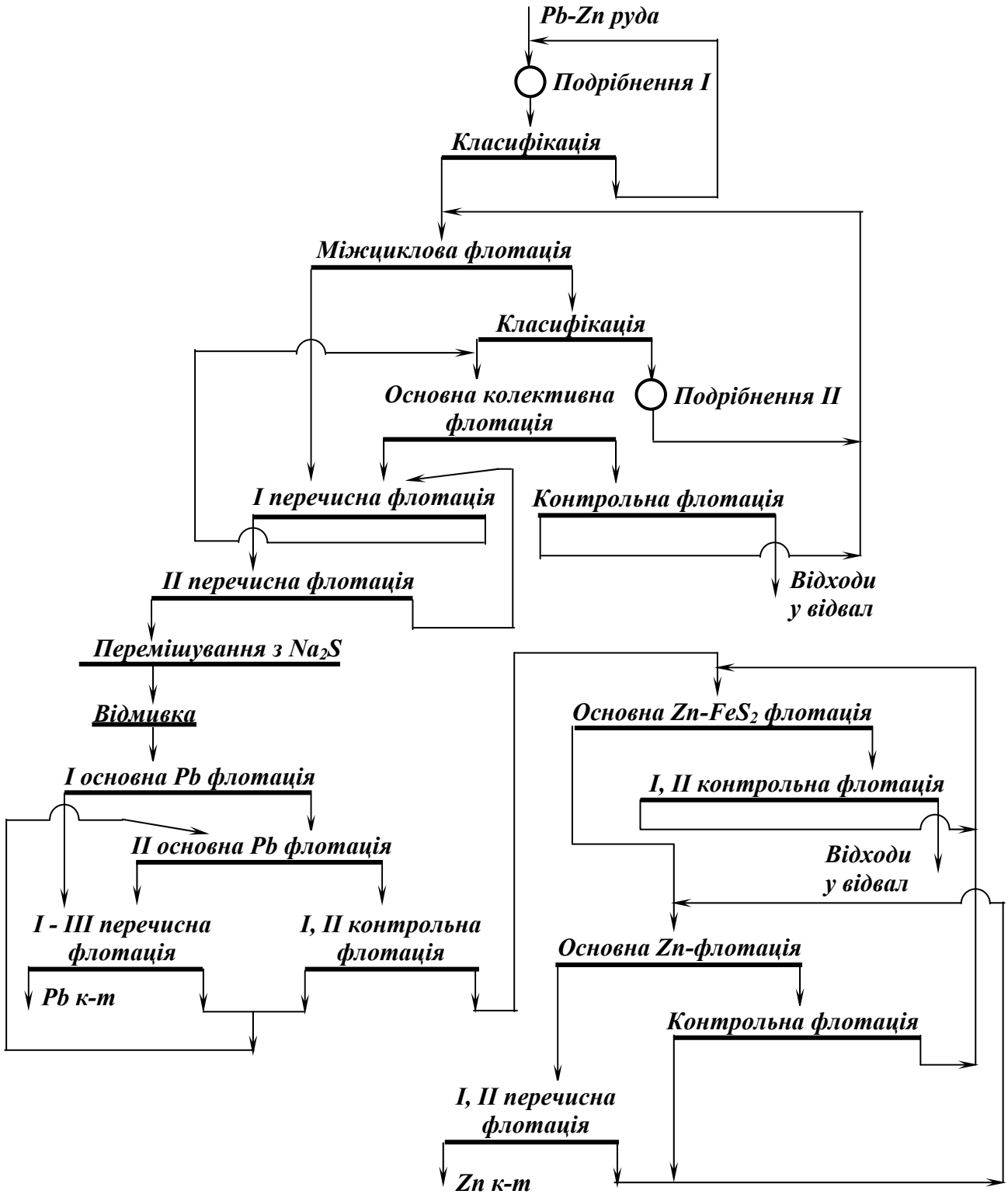


Рис. 6.14. Схема колективно-селективної флотації свинцево-цинкових руд.

Для підвищення якості цинкового концентрату флотацію сфалериту здійснюють у сильнолужному середовищі (для депресії піриту). При високому вмісті піриту в руді з відходів цинкової флотації отримують піритний концентрат.

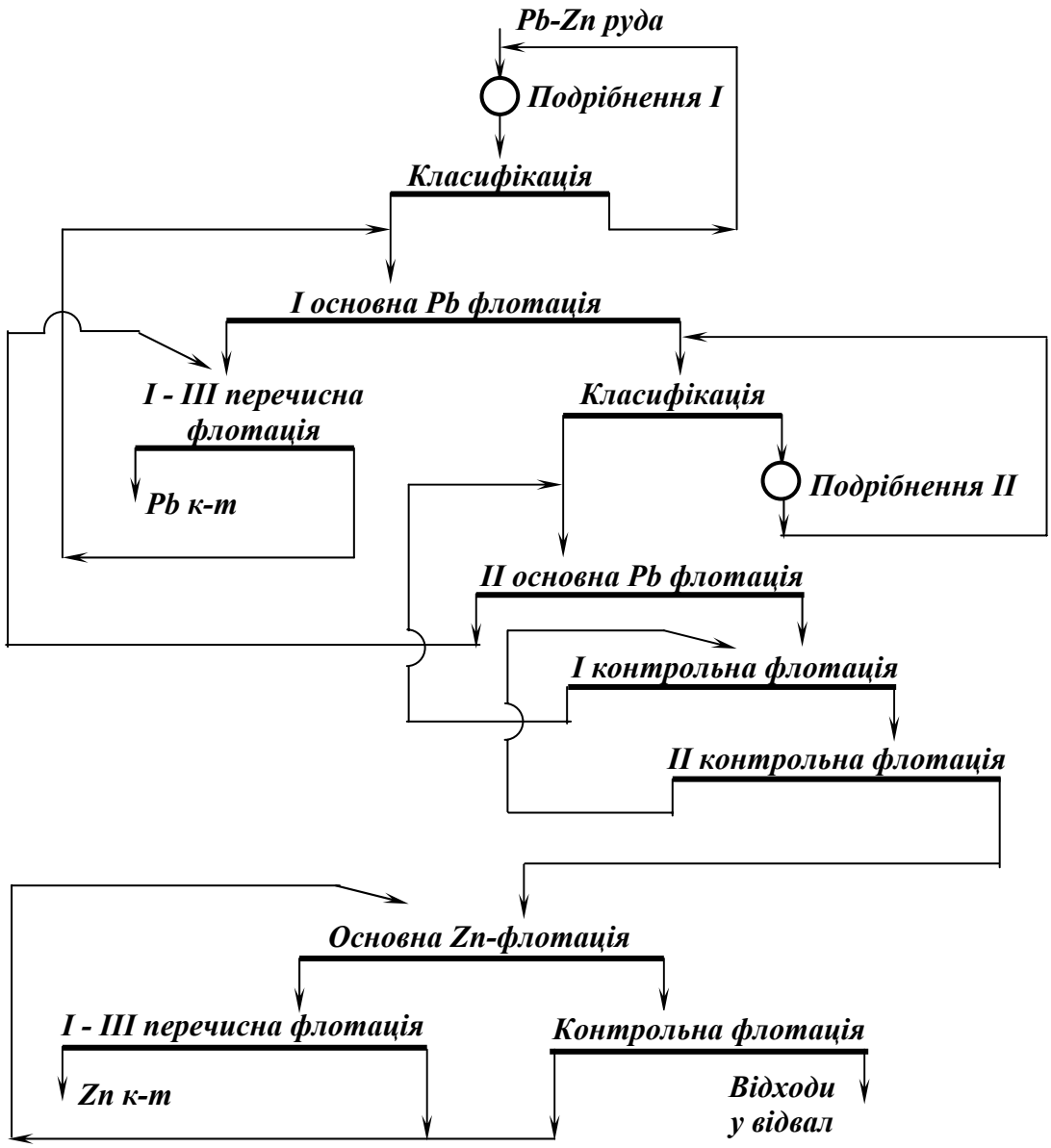


Рис. 6.15. Схема прямої селективної флотації свинцево-цинкових руд.

Крупність подрібнення свинцево-цинкових руд перед флотацією залежить від крупності й характеру вкраплення корисних мінералів. Після першої стадії подрібнення вона складає 50 – 60 % класу –0,074 мм, після другої стадії – 85 – 90 % класу –0,074 мм.

Основними збирачами при флотації свинцево-цинкових руд слугують ксантогенати (бутиловий, етиловий, ізопропіловий) і різні дітіофосфати. Як спінювач у свинцевому циклі використовується Даурофос-250, у цинковому – Т-80. Для регулювання лужності пульпи використовують соду або вапно. Вапно в основному застосовують для руд з високим вмістом піриту і піротину. Мінерали пустої породи депресуються рідким склом.

Для одержання піритного концентрату, якщо вміст піриту в руді високий, у відходах цинкової флотації знижують лужність, додають збирач і спінювач.

Мідно-свинцево-цинкові поліметалічні руди, з технологічної точки зору, найбільш важкозбагачувані. Це пояснюється тим, що вони є комплексними і містять крім свинцю і цинку, мідь і сірку. Ці елементи представлені в основному сульфідними мінералами, які володіють не тільки близькими флотаційними властивостями, але й взаємовпливають на флотованість. Флотуються вони одними й тими ж збирачами і багато реагентів діють на них однаково.

Крім основних сульфідних мінералів – галеніту, сфалериту, халькопіриту і піриту, у рудах часто присутні вторинні сульфіди міді – борніт, халькозин, ковелін, а також сульфіди заліза – піротин і марказит, які здатні змінити технологію збагачення всієї руди. У зонах окиснення поліметалічних руд присутні окиснені мінерали міді, свинцю й цинку – малахіт, азурит, церусит, англезит, смітсоніт, каламін, а також різні оксиди заліза, які роблять ці руди важкозбагачуваними.

У *поліметалічних рудах*, крім основних металів, присутні й інші цінні компоненти – сірка, кадмій, золото, срібло, індій, телур, галій, бісмут, стибій, ртуть, кобальт, барій, селен. Срібло і бісмут у рудах зв'язані в основному з галенітом; золото знаходиться у вільному стані або у вигляді тонкої домішки в піриті й халькопіриті; кадмій міститься переважно у сфалериті.

Поліметалічні руди належать до колчеданних і відрізняються високим вмістом піриту і рідше піротину (до 90 %). Для поліметалічних руд характерна мінливість хімічного й мінерального складу, а також співвідношення свинцю, цинку та міді.

Залежно від ступеня окиснення поліметалічні руди розрізняють на сульфідні (вміст окиснених сполук свинцю 10 – 15 %), змішані (вміст окиснених сполук свинцю 10 – 85 %) й окиснені (вміст окиснених сполук свинцю 40 – 85 %).

У сульфідних рудах цінні компоненти представлені в основному сульфідними мінералами – галенітом, сфалеритом, халькопіритом і піритом, присутні також бляклі руди, арсенопірит, зустрічаються магнетит, ільменіт. Мінерали пустої породи в поліметалічних рудах представлені також широко: поряд із кварцом, кальцитом і доломітом присутні барит, флюорит, апатит, мусковіт, біотит, польові шпати.

Текстура руд різноманітна: від масивної, прожилкової, прожилково-вкрапленої до брекчієподібної і плямистої, структура – дрібнокристалічна з нерівномірним вкрапленням, іноді навіть емульсійним.

Для збагачення поліметалічних руд застосовують три варіанти технологічних схем: пряму селективну флотацію, попередню колективну флотацію з подальшим розділенням колективного концентрату і колективно-селективну флотацію.

Вибір технологічної схеми збагачення руди залежить від вмісту

цінних компонентів у руді, мінерального складу, характеру й розміру вкраплення мінералів міді, свинцю, цинку і піриту, флотаційної здатності цінних мінералів і мінералів пустої породи, вимог до якості концентратів тощо.

Схеми прямої селективної флотації при збагаченні поліметалічних руд застосовують рідко, оскільки селективна флотація близьких за флотаційними властивостями сульфідів міді, свинцю й цинку, які в процесі видобування піддалися окисненню, утруднена. Ця схема може застосовуватися, якщо сульфідні мінерали по мірі флотації піддаються послідовній активації, при цьому спочатку флотуються легкофлотовані мінерали, а потім після активації важкофлотовані.

Недоліком прямої селективної флотації є великі витрати на подрібнення, тому що вся руда піддається подрібненню до крупності, необхідної для відділення цінних мінералів не тільки від мінералів пустої породи, але й один від одного. Крім того, суттєво збільшується фронт флотаційних машин, оскільки весь об'єм вихідної руди проходить через усі цикли. До недоліків можна віднести також великі витрати реагентів, що використовуються для всієї маси вихідної руди, а не для концентратів, маса яких менша.

Більш широке розповсюдження у практиці флотації поліметалічних руд одержали схеми попередньої колективної і колективно-селективної флотації.

Схема попередньої колективної флотації найбільш ефективна у тих випадках, коли при грубому подрібненні всієї руди виділяються відвальні відходи і колективний концентрат, який має невеликий вихід і вимагає більш тонкого подрібнення. Така схема доцільна для збагачення багатьох поліметалічних руд, особливо вкраплених, які характеризуються крупними включеннями сульфідів у породу і тонким взаємним проростанням їх між собою. Грубе подрібнення та отримання відвальних відходів у голові технологічного процесу дозволяє знизити питомі витрати електроенергії, води, реагентів, помольних тіл (куль, стержнів), футеровки, забезпечити підвищення продуктивності праці та інших техніко-економічних показників.

Суттєвими недоліками колективної схеми є, по-перше, труднощі в розділенні колективного концентрату без попередньої десорбції з його поверхні збирача і, по-друге, складність апаратурного оформлення вузла десорбції і відмивки збирача після його десорбції з поверхні колективного концентрату сірчистим натрієм. Крім того, не завжди забезпечується отримання високоякісних концентратів, а також у зв'язку з грубим подрібненням руди мають місце великі втрати благородних металів з відходами колективної флотації.

Схему колективно-селективної флотації (рис. 6.16) при збага-

ченні поліметалічних руд використовують найчастіше.

Дроблення руди, як правило, здійснюється за тристадійними схемами, у відкритому циклі на першій стадії і в замкненому на останній.

При наявності крупного нерівномірного або агрегатного вкраплення цінних мінералів у рудах кольорових металів для попереднього збагачення доцільно використати гравітаційні процеси. Застосування гравітаційного збагачення дозволяє в голові схеми виділити 30 – 45 % породи (легка фракція) з відвальним вмістом кольорових металів, підвищити на 20 – 30 % вміст цінних компонентів у важкій фракції, що спрямовується на подальшу переробку, і завдяки цьому підвищити комплексність і економічність переробки сировини. Важка фракція важкосередовищної сепарації після подрібнення і класифікації надходить на флотацію.

У більшості випадків спочатку проводять колективну флотацію сульфідів міді та свинцю при депресії сфалериту й піриту. З відходів мідно-свинцевої флотації після активації вилучається або один сфалерит, або сфвлерит спільно з піритом. Потім мідно-свинцевий і цинково-піритний концентрати розділяються.

Свинцево-мідна флотація проводиться в лужному середовищі (pH = 7 – 10,5) при крупності подрібненої руди 55 – 90 % класу –0,074 мм. Схема свинцево-мідного циклу включає основну, контрольну і дві-три перечисні операції. Лужне середовище утворюється доданням вапна або соди. Як збирачі використовують ксантогенати бутиловий, ізопропіловий та ін.

При наявності в руді окиснених мінералів свинцю й міді застосовують сірчистий натрій. Як спінювачі в колективній флотації застосовують Т-80, соснове масло та ін. При розділенні колективного свинцево-мідного концентрату можна застосовувати біхромати калію для депресії галеніту або ціаніди, а також суміш ціанідів з рідким склом для депресії халькопіриту.

Цинкова або цинково-піритна флотація проводиться з відходів свинцево-мідної флотації. При необхідності перед цинковою флотацією руда подрібнюється. Схема цинкового циклу включає основну, контрольну і дві-три перечисні операції. Перед флотацією проводиться кондиціонування пульпи вапном (pH = 9 – 12) і мідним купоросом. Для підсилення депресії піриту застосовується аерація, а для інтенсифікації флотації сфалериту – підігрів пульпи до 30 – 40°С.

Як збирачі використовують ксантогенати бутиловий, ізопропіловий, аміловий, аерофлоти та ін., як спінювачі – Т-80, Даурофос-250. Для депресії сульфідів заліза при перечистці іноді додається ціанід. При малому вмісті піриту сфалерит флотується без застосування вапна.

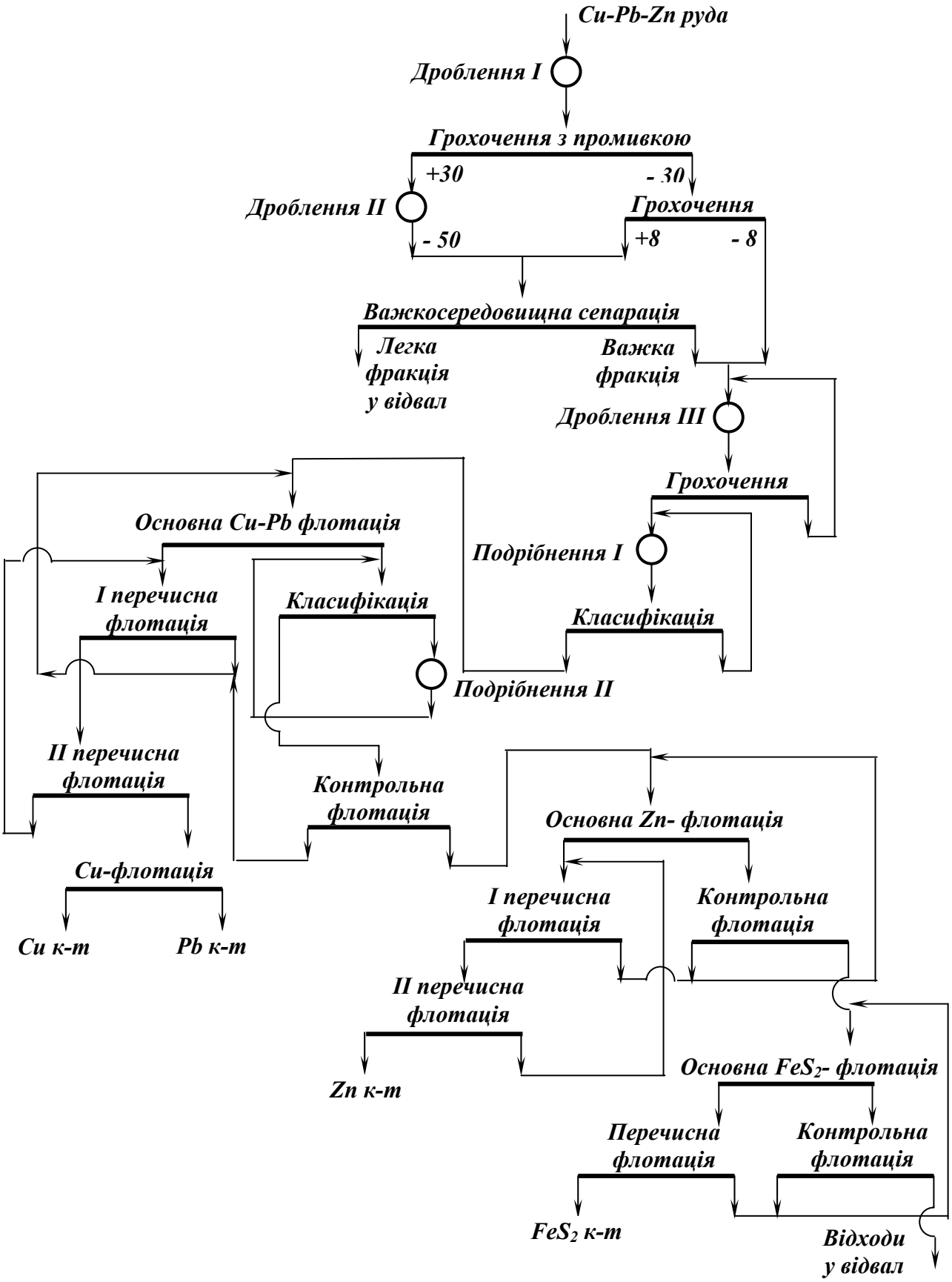


Рис. 6.16. Технологічна схема збагачення мідно-свинцево-цинкових поліметалічних руд.

Якщо в руді багато піриту він вилучається з відходів цинкової флотації. Реагентний режим піритної флотації такий же, як і при флотації мідно-піритних руд.

Свинець найбільш широко застосовується для виробництва свинцевих акумуляторів, корозійної і стійкої апаратури в агресивних середовищах. Свинець добре поглинає γ- і рентгенівське випромінювання, тому його застосовують при виготовленні засобів захисту від відповідного випромінювання і апаратури для зберігання радіоактивних речовин. Значна кількість свинцю використовується для виготовлення оболонок електричних кабелів.

Свинець утворює сплави з багатьма металами. Низьколеговані сплави свинцю містять невеликі добавки заліза, міді, стибію, олова, кадмію, кальцію, які підвищують його міцність і корозійну стійкість. Високолеговані сплави свинцю з великою кількістю цих добавок, крім міцності й корозійної стійкості, мають високу твердість і антифрикційні властивості. Легкоплавкі свинцеві сплави використовують як припої. Органічна сполука свинцю – тетраетилсвинець – застосовується як антидетонаційна добавка до моторного палива. Оксид свинцю додають у кришталь і оптичне скло для одержання матеріалів з великим показником заломлення.

6.3.5. Флотація молібденових руд

Виробництво молібдену здійснюється переважно з молібденових, мідно-молібденових і молібдено-вольфрамових руд. У первинних рудних родовищах молібден представлений чотиривалентною сульфідною сполукою – мінералом *молібденітом*, який є основним корисним мінералом молібденових руд. У зоні окиснення молібден представлений кисневими шестивалентними сполуками – повелітом, феримолібдитом, вульфенітом, молібденовими вохрами.

Характеристика основних промислових молібденових мінералів наведена в табл. 6.11.

Таблиця 6.11. – Характеристика основних молібденових мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Mo, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Молібденіт	MoS_2	59,9	4700	1,3
Повеліт	$CaMoO_4$	48,2	4500	3,5
Феримолібдит	$3MoO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 7H_2O$	39,7	4500	1,5
Вульфеніт	$PbMoO_4$	26,0	6800	3,0
Молібдит	MoO_3	66.7	4500	1.5

Генетично родовища молібдену розділяють на жильні, скарнові й штокверкові [1, 12 – 16, 24, 29 – 31].

До *жильних родовищ* належать кварц-молібденітова, кварц-вольфраміт-молібденітова і кварц-молібденіт-серицитова формації. Жильні родовища представлені простими плитоподібними пластами крутого і пологого падіння та жилами складної форми. Крім молібденіту, у цих рудах містяться вольфраміт, гюбнерит, ферберит, пірит, халькопірит та ін.

Скарнові родовища представлені пластами крутого і пологого залягання, що утворюють складні складки, а також покладами у вигляді лінз і стовпів. Руди скарнових родовищ – комплексні й можуть містити, крім молібдену, мідь, цинк, вольфрам, бісмут, олово та ін.

Для *штокверкових родовищ* характерні вкраплено-прожилкові руди, у яких знаходиться до 90 – 95 % усіх запасів промислових молібденових руд. Руди штокверкових родовищ містять сульфіди – пірит, молібденіт, халькопірит, борніт – і пронизані тонкими прожилками кварцу.

Молібденові й мідно-молібденові руди залежно від вмісту в них окиснених форм молібдену розділяються на сульфідні (менше 10 – 12 %), змішані (10 – 20 %) й окиснені (більше 20 %).

Промисловий вміст молібдену в рудах коливається у широких межах. У чисто молібденових рудах міститься 0,1 – 0,5 % молібдену і більше. У мідно-молібденових, вольфрамо-молібденових та інших рудах, у яких міститься два і більше цінних компонентів, вміст молібдену становить 0,01 % і менше.

У молібденових рудах у різних співвідношеннях з молібденом знаходяться мідь, вольфрам, сірка (пірит), меншою мірою бісмут, берилій, олово, срібло, золото, реній.

Сірка у рудах, крім молібденіту, зв’язана з міддю, піритом та іноді з піротином. Мідь може бути представлена первинними і вторинними сульфідами. Вольфрам у кварцових жилах представлений вольфрамітом, а в скарнових рудах – шеєлітом. У більшості випадків олово зустрічається у вигляді каситериту (у деяких молібдено-вольфрамових рудах), цинк і свинець – у вигляді сфалериту і галеніту (у деяких жильних і штокверкових молібденових родовищах). Основними бісмутовими мінералами у молібденових рудах є бісмутин і самородний бісмут. Значна частина золота і срібла зв’язана з сульфідами важких металів, а реній знаходиться у вигляді ізоморфної домішки переважно у молібденіті. Присутність цих компонентів суттєво підвищує цінність молібденових руд.

Нерудні мінерали у молібденових і мідно-молібденових рудах представлені в основному кварцом і різними співвідношеннями інших

мінералів, таких, як серицит, хлорит, тальк, кальцит, флюорит, польовий шпат, турмалін, апатит. Для скарнових молібденових руд характерні гранат, піроксен, слюди і деякі інші мінерали.

У процесі збагачення необхідно отримувати концентрати з вмістом молібдену 45 – 51 % (табл. 6.12).

Таблиця 6.12. – Технічні вимоги до молібденових концентратів, які одержують флотаційним (КМФ) і гідрометалургійним (КМГ) способами, за ГОСТ 212-76

Марка	Вміст, %								
	Mo, не менше	Домішки, не більше							
		SiO_2	As	Sn	P	Cu	Na_2O	WO_3	b
КМГ-В	58	0,3	0,03	0,01	0,01	0,01	0,8	2,0	0,01
КМГ-1	56	0,4	0,04	0,01	0,01	0,01	0,8	4,5	0,01
КМГ-2	54	0,7	0,07	0,01	0,02	0,02	1,0	5,0	0,01
КМФ-В	52	4,0	0,03	0,02	0,02	0,40	не нормується		
КМФ-1	51	5,0	0,04	0,02	0,02	0,40	«		
КМФ-2	48	7,0	0,05	0,04	0,03	0,70	«		
КМФ-3	47	9,0	0,06	0,05	0,05	1,00	«		
КМФ-4	45	11,0	0,07	0,07	0,05	2,00	«		

Примітка: За узгодженням між постачальником і споживачем допускається поставка гідрометалургійних концентратів марок КМГ-1 та КМГ-2 для виробництва феромолібдену з вмістом вольфрамового ангідриду не більше 3,5 %.

Вимоги до якості отриманих при збагаченні молібденових концентратів визначаються залежно від типу руди і галузі застосування концентрату (для виробництва феромолібдену, дисульфіду молібдену, технічного триоксиду молібдену і солей молібдену).

Промислове значення мають чотири молібденових мінерали: молібденіт, повеліт, ферімолібдит, вульфеніт, але близько 98 % світового видобутку здійснюється за рахунок молібденіту.

Молібденіт – найбільш розповсюджений молібденовий мінерал. Він характеризується складною кристалічною ґраткою, його кристали мають шарувату структуру, у якій кожний атом молібдену оточений шістьма атомами сірки по вершинах тригональної призми з відстанню між ними $2{,}35 \cdot 10^{-10}$ м, тобто кожний шар з атомів молібдену розташований паралельно між двома шарами атомів сірки. У шарі діють сильні атомні сили, а між шарами – слабкі молекулярні сили. Тому молібден володіє досконалим розщепленням і належить до мінералів з аполярною поверхнею кристалів.

При подрібненні молібденіт розщеплюється у вигляді лусочок або листоподібних частинок. Частинки молібденіту важко змочують-

ся водою, але легко взаємодіють з вуглеводневими маслами. Тому типові збирачі для молібденіту – аполярні вуглеводневі реагенти (гас, трансформаторне масло, машинні масла та ін.). При цьому встановлено, що фракції, які володіють більш високою температурою кипіння, мають більший кут змочування на поверхні молібденіту. Внаслідок високої природної гідрофобності молібденіту, яка суттєво відрізняється від гідрофобності супутніх мінералів, при флотації його аполярними збирачами в слаболужному середовищі (pH = 8 – 8,5) досягається високе вилучення молібденіту (95 %), незважаючи на низький вміст у вихідній руді. Молібденіт не окиснюється і може флотуватись одним спінювачем.

Збирачами для молібденіту можуть бути також ксантогенати і дітіофосфати. Максимальна адсорбція цих аніонних збирачів на молібденіті спостерігається при pH = 6 – 7. Попередня обробка молібденіту аполярним реагентом зменшує адсорбцію аніонних збирачів. Аніонні збирачі десорбуються з поверхні молібденіту йонами OH^-, HS^- і S^{2-} при їх високій концентрації.

Депресорами молібденіту є крохмаль, декстрин та інші органічні колоїди. Флотаційна здатність молібденіту повністю депресується після високотемпературного окисного випалювання.

Повеліт – продукт окиснення молібденіту. Він зустрічається у зоні окиснення разом із молібденітом, часто у вигляді поверхневої плівки на ньому. У вольфрамо-молібденових родовищах повеліт супроводжує шеєліт і молібдошеєліт.

Повеліт флотується жирними кислотами та їх солями в лужному середовищі. Як регулятори флотації застосовуються сода і рідке скло. При високому вмісті повеліту його вилучають з відходів сульфідної флотації.

Наявність в руді кальцієвих мінералів (флюорит, кальцит, апатит та ін.), які також добре флотуються жирними кислотами, утруднює отримання багатих повелітових концентратів. З вольфрамо-молібденових руд повеліт вилучається разом із шеєлітом у вигляді колективного концентрату, який розділяється гідрометалургійними способами.

Феримолібдит зустрічається у верхніх горизонтах зони окиснення молібденових родовищ. Він є продуктом окиснення молібденіту в присутності залізовмісних оксидів і гідрооксидів. Феримолібдит відкладається у тріщинах і зонах вилуговування.

Внаслідок вмісту в кристалічній ґратці феримолібдиту оксидів заліза і його тісного зв’язку з лімонітом і залізистими вохрами цей мінерал вилучається флотацією важче, ніж повеліт. При флотації феримолібдиту жирними кислотами у содовому середовищі отримують концентрати з вмістом молібдену менше 1 %, які потім перероб-

ються гідрометалургійними способами.

Вульфеніт добре вилучається гравітаційним методом, оскільки має велику густину – 6800 кг/м^3. У рудах зустрічається в зонах окиснення свинцево-цинкових і молібденових родовищ.

Молібденові та мідно-молібденові руди збагачуються тільки флотацією. При наявності у цих рудах інших цінних мінералів (вольфраміту, каситериту, монациту та ін.) застосовуються гравітація, магнітна сепарація. Первинна флотація сульфідів молібдену й міді із руд не є проблемною, але доведення чорнових концентратів і розділення колективних мідно-молібденових продуктів вимагають багатьох технологічних процесів: збагачувальних, хімічних, металургійних. При наявності в руді або в колективних концентратах окиснених форм молібдену процес розділення ще більше ускладнюється.

Молібденові сульфідні руди належать до найбільш легкофлотованих. Легка флотованість молібденіту обумовлена його кристалічною будовою, яка визначає слабку гідратованість мінеральної поверхні. Луската будова молібденіту також сприяє його флотації.

Легка флотованість молібденіту і його луската будова дозволяють флотувати його у крупних частинках, але м'якість молібденіту і здатність до розмазування по поверхні частинок пустої породи створюють небезпеку переподрібнення корисного мінералу і зниження якості концентрату внаслідок переходу в нього пустої породи.

Перша стадія основної флотації здійснюється після грубого подрібнення при крупності 0,1 – 0,2 мм, а остання перечисна або контрольна флотація після декількох стадій подрібнення при крупності –0,044 мм. Концентрат основної флотації часто перечищається 3 – 6 разів.

Як збирачі молібденіту застосовують аполярні реагенти – гас, трансформаторне масло, інші вуглеводневі масла, а також ксантогенати. Перевагу ж надають аполярним реагентам, тому що вони проявляють збиральні властивості тільки по відношенню до молібденіту, тоді як ксантогенати – до всіх сульфідів. Як спінювачі використовуються соснове масло, ксиленол та ін.

Молібденіт флотується у лужному середовищі (pH = 7,5 – 8), яке створюється содою. При підвищеному вмісті сульфідів міді й заліза їх депресують сульфідом натрію, який подається у цикл додаткового подрібнення концентрату, і ціанідами, які подаються у перечисні операції. При підвищеному вмісті шламів застосовують рідке скло.

Вміст молібдену в рудах жильних родовищ становить 0,2 – 0,5 %, у вкраплених – 0,05 – 0,08 %. Молібденові руди містять невелику кількість сульфідів важких металів, молібденіт у них тісно асоціює з кварцом і вкраплений нерівномірно, що вимагає застосування багатостадійних схем подрібнення і флотації. Відповідно до техноло-

гічної схеми молібденова руда після тристадійного дроблення у конусних дробарках і подрібнення до крупності 40 – 45 % класу –0,074 мм спрямовується на основну молібденову флотацію (рис. 6.17).

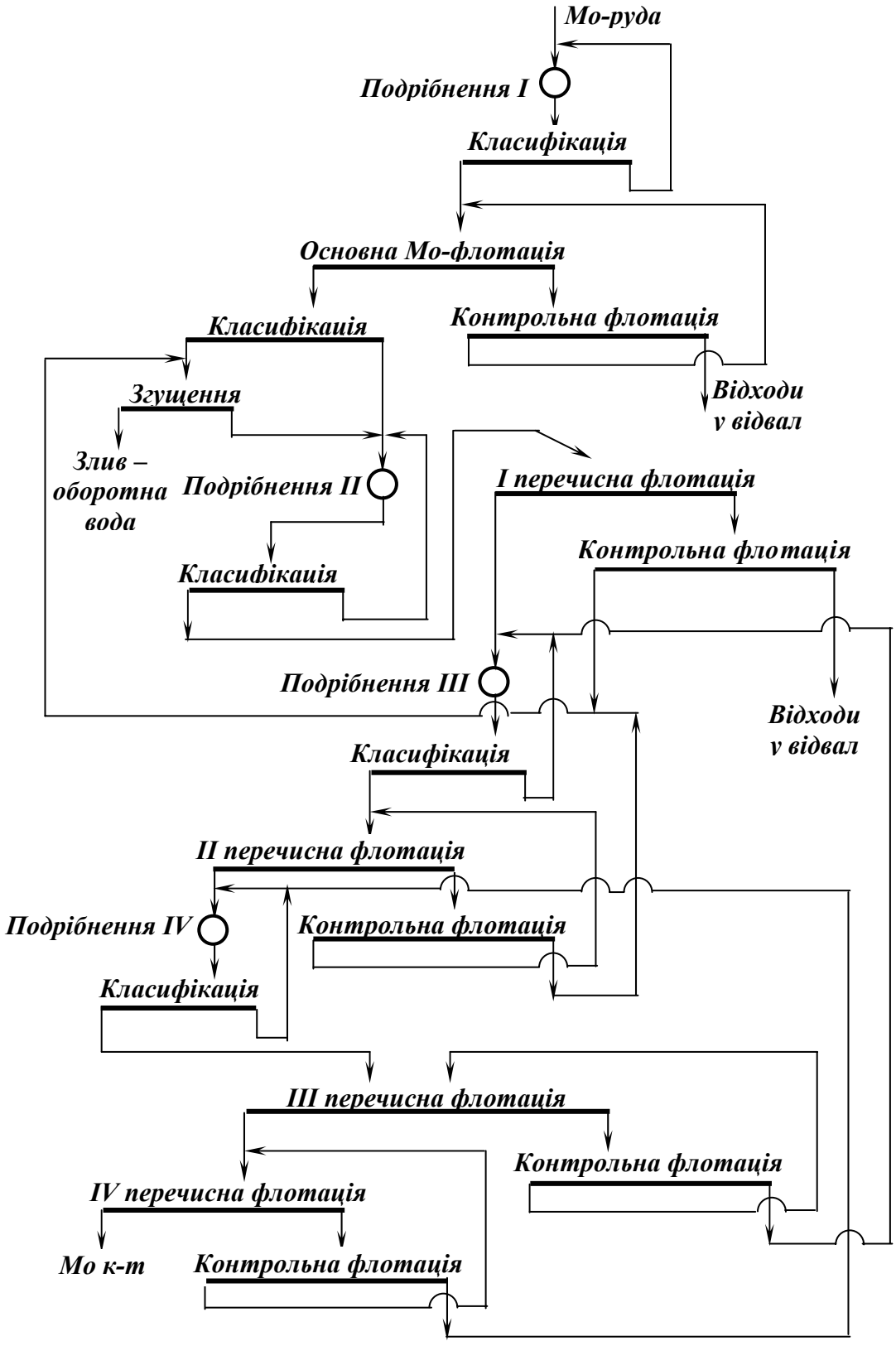


Рис. 6.17. Схема збагачення молібденової сульфідної руди.

У циклі основної молібденової флотації виділяють відвальні відходи й отримують чорновий концентрат, який надходить у доводочні операції. Доводочні операції включають три стадії подрібнення і чотири перечисних операції. Особливістю схеми є включення контрольних операції у всі перечисні цикли. Флотація молібденіту здійснюється аполярними реагентами, а депресія породи – рідким склом. У зв'язку з малим вмістом молібдену в рудах передбачається значна кількість перечисних операцій.

Мідно-молібденові руди містять 0,2 – 2 % міді та 0,008 – 0,1 % молібдену. Ці руди переробляються звичайно за схемою колективної флотації з подальшим розділенням колективного концентрату на мідний і молібденовий, іноді отримують і піритний концентрат (рис. 6.18). Найбільше значення мають порфірові мідно-молібденові руди, які характеризуються як крупним вкрапленням молібденіту й піриту, так і наявністю тонковкраплених мінералів молібдену, міді та піриту.

До таких руд доцільно застосовувати стадійні схеми збагачення з виділенням колективного мідно-молібденового концентрату при грубому подрібненні руди до 45 – 55 % класу –0,074 мм. Колективний концентрат після класифікації і подрібнення пісків класифікації до 90 – 95 % класу –0,074 мм піддають перечищенню.

Основна мідно-молібденова флотація протікає інтенсивно і закінчується за 10 – 12 хв. Застосовані реагенти забезпечують ефективне вилучення вільних сульфідних мінералів, їхніх агрегатів і зростків з породою.

Як збирач сульфідів міді й молібдену в колективному циклі застосовують ксантогенати і дитіофосфати одночасно з аполярними реагентами, з яких найчастіше застосовують паливні масла і гас, що подаються у вигляді емульсії.

Як спінювачі використовують спиртові реагенти (Т-66, Т-80), дія яких майже не змінюється у присутності аполярних збирачів.

Підвищенню вилучення міді й молібдену в колективний концентрат при флотації сприяє використання депресорів пустої породи (рідкого скла, гексаметафосфату натрію та ін.).

Застосування цих реагентів підвищує селективність не тільки колективної флотації, але й операцій перечистки колективного концентрату. Активація флотації молібденіту в перечисних операціях у ряді випадків досягається невеликими добавками мідного купоросу.

Колективну мідно-молібденову флотацію і доводку колективних мідно-молібденових концентратів проводять у лужному середовищі (pH = 8,5 – 11,5), яке створюється вапном.

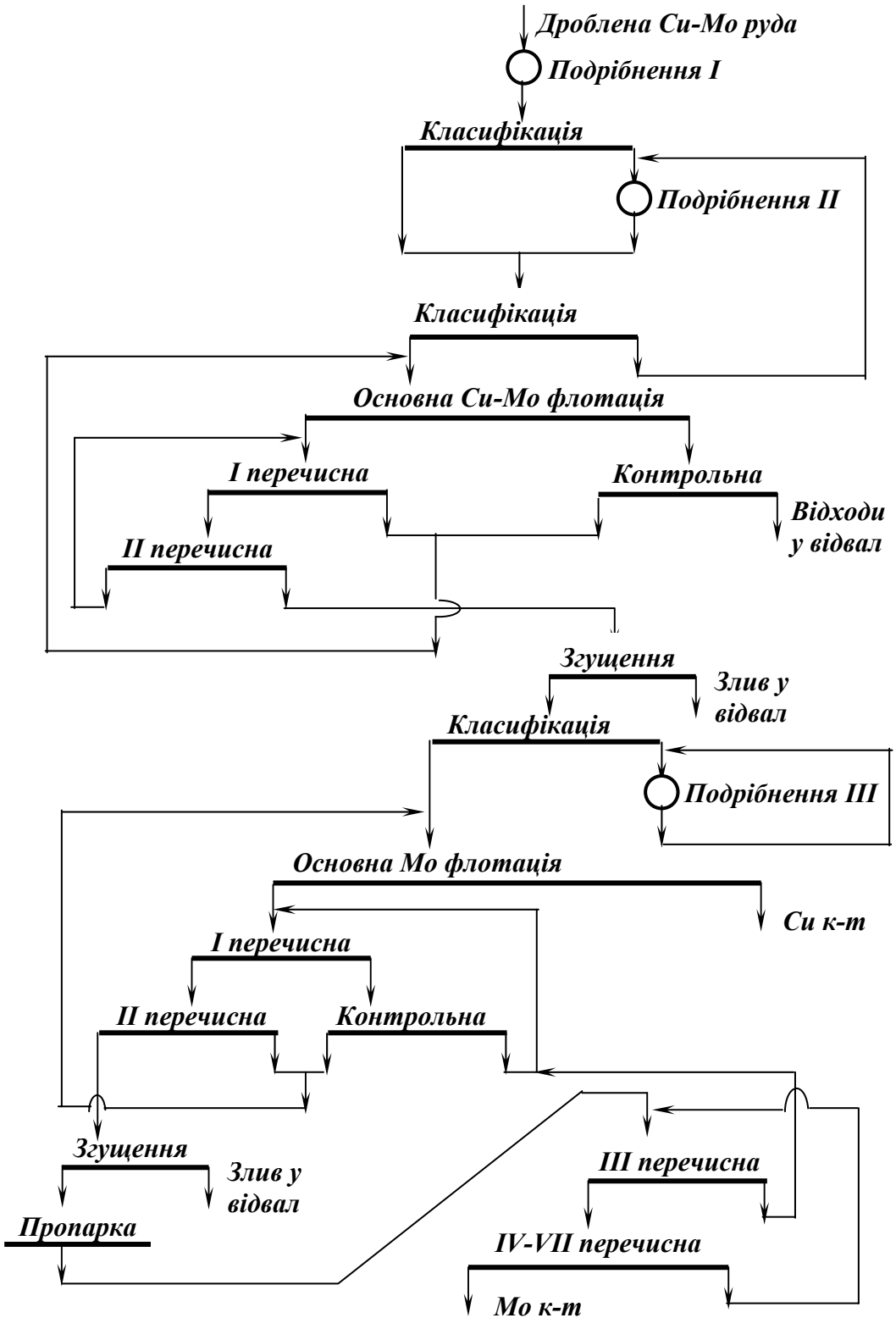


Рис. 6.18. Схема збагачення мідно-молібденової руди.

У випадку переробки важкофлотованих руд отримують некондиційний молібденовий продукт (промпродукт) при достатньо високому вилученні в нього молібдену. Цей промпродукт спрямовують у гідрометалургійну переробку або для доведення до кондиційного стану на доводочних фабриках.

Розділення мідно-молібденових концентратів є основною проблемою при збагаченні мідно-молібденових руд.

Розділення мідно-молібденових концентратів здійснюється депресією мідних мінералів і флотацією молібденіту або навпаки. Розділення колективного концентрату здійснюють після його згущення з подальшою репульпацією. Згущення дозволяє видалити частину реагентів, що сприяє незалежній і стабільній роботі циклу доводки молібденового концентрату.

У промисловій практиці розповсюджені такі методи розділення колективних мідно-молібденових концентратів:

– вилучення молібденіту при депресії сульфідів міді й піриту методом «парової» флотації з сірчистим натрієм, який при великих витратах десорбує збирач з поверхні сульфідів міді та піриту і не впливає на флотованість молібденіту;

– флотація молібденіту і депресія сульфідів міді й піриту після окиснювальної пропарки колективного концентрату (протягом 40 – 60 хв.) у вапняному середовищі при густині пульпи 55 – 65 % твердого. Пропарка у вапняному середовищі сприяє руйнуванню і зняттю з поверхні сульфідів міді й піриту плівки збирача, та окисненню поверхні цих сульфідів. Іноді для інтенсифікації пропарки у процес додатково подається повітря;

– флотація молібденіту і депресія сульфідів міді й піриту після низькотемпературного окиснювального випалу колективного концентрату при температурі 260 – 330°С. У процесі випалу окиснюється поверхня сульфідів міді й заліза, руйнується плівка збирачів на всіх сульфідах (у тому числі плівка аполярного реагенту на поверхні молібденіту) без окиснення самої поверхні. Після випалу проводиться репульпація концентрату з подальшою флотацією молібденіту нейтральними маслами;

– депресія сульфідів міді й заліза гідросульфідом натрію, сульфідом або гідросульфідом амонію та флотація молібденіту;

– флотація молібденіту і депресія сульфідів міді й заліза фериціанідами або ціанідом натрію в слаболужному середовищі разом із сульфатом цинку;

– депресія сульфідів міді й заліза за допомогою окиснювачів – перекису водню, гіпохлориду натрію та ін.;

– депресія молібденіту органічними колоїдами (крохмаль, декстрин) і флотація сульфідів міді. Колективний концентрат перед флотацією сульфідів міді згущується для видалення у злив аполярних реагентів, залишок яких та їхня наявність на поверхні молібденіту утруднюють депресію молібденіту крохмалем або декстрином.

Для розділення складних за речовинним складом мідно-

молібденових концентратів застосовують поєднання двох-трьох і більше з названих методів.

Для одержання високоякісних молібденових концентратів кількість перечисних операцій коливається від 5 до 14 залежно від типу руди. Перечисні операції поєднуються з іншими технологічними операціями, такими, як подрібнення, термічна обробка тощо.

Молібден найбільш широко використовується як добавка при виробництві легованих, нержавіючих, жаростійких та інших сталей і сплавів.

У сталеливарній промисловості молібден використовують у вигляді триоксиду молібдену, феромолібдену або молібдату кальцію. Вміст молібдену в спеціальних сталях складає 0,2 – 1,2 %, а в інструментальних сталях і сталях для виробництва постійних магнітів – до 8 %. Крім сплавів із залізом, одержують різні сплави молібдену з титаном, хромом, ванадієм, вольфрамом, нікелем, кобальтом та іншими кольоровими металами. Добавка молібдену до сплавів покращує їхню структуру, механічні (опір розриву й удару, твердість), антикорозійні та інші властивості, а також підвищує їхню тугоплавкість.

6.3.6. Флотація золотовмісних руд

Родовища золота поділяються на корінні, розсипні й конгломерати. Золото в рудах і розсипах знаходиться в основному в самородному вигляді, що являє собою твердий розчин золота, у якому також містяться домішки срібла, міді, заліза, свинцю, бісмуту, платини, ртуті (до 50 %). Залежно від крупності самородне золото класифікують на тонкодисперсне (менше 1 – 5 мкм), пилоподібне (5 – 50 мкм), дрібне (0,05 – 2 мм) і крупне (більше 2 мм). Природні сполуки золота калаверит, кренерит, петцит, сильваніт мають другорядне значення (табл. 6.13).

Таблиця 6.13. – Характеристика основних золотовмісних мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст, %		Густина, кг/м^3	Твердість
		Au	Ag		
Золото (самородне)	Au	99,7	–	19000	2,5
Калаверит	$(Au, Ag)Te_2$	39,5	3,1	9000	2,5
Кренерит	$(Au, Ag)Te_2$	39,5	3,1	8 350	2,0
Петцит	$(Au, Ag)_2Te$	25,4	41,8	9000	3,0
Сильваніт	$(Au, Ag)Te_4$	24,2	13,3	8100	2,5

Протягом останніх років в Україні відкрито багато золоторудних об’єктів: у Карпатській золотоносній провінції, у межах Українського щита, у Донецькому регіоні [8].

Мінеральний склад корінних руд складний. Основним мінералом цих руд є кварц, вміст його коливається від 10 до 98 %. Окрім кварцу, у рудах присутні сульфіди заліза (пірит, марказит), міді (халькопірит), арсену (арсенопірит), свинцю, цинку, бісмуту, срібла. Несульфідні мінерали представлені оксидами, карбонатами, баритом, турмаліном, каолінітом, гематитом, магнетитом, вуглистими сланцями, графітом [1, 13 – 15, 24, 29 – 31].

За речовинним складом і умовами утворення ендогенні родовища поділяються на дві великі групи: золото-сульфідно-кварцові й сульфідні.

Головний жильний мінерал золото-сульфідно-кварцових руд – кварц. У різних кількостях присутні карбонати кальцію і заліза, барит, хлорит, серицит, турмалін. Вміст рудних мінералів складає від 1,5 до 20 %. Серед рудних мінералів переважають пірит, рідше арсенопірит, їм підпорядковані піротин, сульфіди міді й свинцю, цинку, бісмуту, срібла, оксиди заліза, самородні срібло, бісмут. Золото в цих рудах розподілено нерівномірно, а крупність його – від дрібної до крупної і самородків. Вміст золота коливається від 10 до 1000 г/т.

Мінеральний склад сульфідних руд порівняно простий. У рудах переважають пірит і арсенопірит, у меншій кількості присутні сульфіди (іноді й телуриди) міді, свинцю, бісмуту. Крім самородного, у деяких рудах золото представлено різними телуридами. Розподіл золота в рудах досить рівномірний. Золото в сульфідних рудах – тонкодисперсне, а вміст його рідко перевищує 1 –2 г/т. З цих руд золото вилучається разом із мідними, свинцевими, цинковими й піритними концентратами. Залежно від речовинного складу сульфідні золотовмісні руди поділяються на золото-піритні, золото-арсенові, золото-мідні, золото-стибієві, золото-уранові та золото-поліметалічні.

Серед золотовмісних розсипів найбільшу промислову цінність мають алювіальні (руслові, долинні, терасові) та древні поховані. Вміст золота в них коливається від 100 мг/м^3 до десятків г/м^3. За формою зерна золота поділяються на грудкоподібні, сферичні, плоскі й пластинчасті; крупність зерен золота в промислових розсипах складає від 0,1 до 4 мм.

Мінеральний склад важкої фракції розсипів (густина більше 3500 кг/м^3) представлений каситеритом, вольфрамітом, шеєлітом, рутилом, сфеном, топазом, цирконом. Вміст цих мінералів, а також гранулометричний склад золота та особливості форми його зерен є основними факторами, які впливають на технологію первинного збагачення і доводки.

Золотоносні конгломерати складаються із зцементованої гальки з домішкою піску, гравію і валунів. Цементом у конгломератах є ок-

сиди заліза, карбонати і глинистий матеріал. Цемент складає 70 – 80 % об'єму конгломерату. У конгломераті зерна золота мають овальну й округлу форми. Вміст золота в конгломераті становить 5 – 20 г/т. У конгломератах може міститься до 0,06 % урану.

Розсипи і конгломерати переробляють за гравітаційними схемами. Після гравітаційного збагачення флотація застосовується для підвищення вилучення тонких зерен золота. Корінні руди збагачуються в основному за комбінованими схемами із застосуванням флотації.

При збагаченні золотовмісних руд основна задача флотації полягає в отриманні відвальних відходів і концентрації золота в продукті, який у подальшому переробляється металургійними методами.

Флотація вільного дрібного золота базується на його здатності до сорбції сульфгідрильних збирачів. Флотація проводиться при *pH* = 7 – 9 різними ксантогенатами, дитіофосфатами та їхніми сумішами. При адсорбції ксантогенату на поверхні частинки золота утворюється важкорозчинний ксантогенат золота *AuROCSS*.

Депресують флотацію золота ціаніди, сірчаний натрій, сульфіт і тіосульфат натрію, луги, рідке скло, мідний купорос і деякі органічні сполуки (крохмаль, поліакриламід). Найбільш сильний депресор золота – сірчистий натрій, при введенні якого відбувається десорбція ксантогенату з поверхні золота та утворення на ній сульфіду Au_2S, що не флотується без збирача.

Золото із золотоносних пісків флотується рідко. Це пов'язано з тим, що вміст у цих пісках золота флотаційних класів крупності низький і, отже, процес флотаційного вилучення золота з пісків неекономічний. Крім того, флотація золота має ряд особливостей, які обмежують її застосування: по-перше, внаслідок високої густини частинки золота крупніше 0,15 мм флотуються погано; по-друге, флотованість частинок золота залежить від їхньої форми і структури. Добре флотуються частинки золота пластинчастої форми, а у флотаційні відходи переходять частинки округлої форми. Ці особливості обумовлюють високі вимоги до технологічного режиму флотації, тобто до вмісту твердого в пульпі, розміру повітряних бульбашок, ступеня аерації, турбулентності в зоні флотації тощо. Тому краще застосовувати пневматичні й пневмомеханічні флотаційні машині, у яких утворюються більш оптимальні умови флотації частинок золота, ніж у машинах механічного типу. Ці особливості, крім того, впливають на вибір схеми флотації з мінімальною кількістю перечисних операцій, або взагалі без них. В основній флотації намагаються отримати остаточний концентрат, тому що важкофлотовані частинки золота, які перейшли у концентрат основної флотації, можуть втрачатися з відходами перечисток.

Поведінка золотовмісних мінералів у процесах збагачення залежить від їхнього складу і характеру вкраплення. Крупновкраплені мінерали, крупне і дрібне самородне золото добре вилучаються гравітаційними процесами, але погано флотуються і повільно ціануються. Пилоподібне і частково дрібне золото добре флотується, але гірше вилучається гравітаційними процесами; добре ціанується, якщо не зв'язане з телуридами. Тонкодисперсне золото погано вилучається і гравітаційними процесами, і флотацією, якщо воно не зв'язане з мінералами-носіями. Таке золото вилучається тільки гідрометалургійною обробкою. Золото, яке тісно зв'язане з сульфідами, добре вилучається процесами, передбаченими для вилучення сульфідів (флотацією, відсадкою, концентрацією на столах тощо). Виділення золота з сульфідних продуктів здійснюється після руйнування самих сульфідів випалом або біохімічним способом.

Схеми і режими переробки руд залежать від їхнього мінерального складу, зруйнованості, наявності або відсутності домішок, які ускладнюють вилучення золота, а також від розмірів частинок золота.

З *малосульфідних корінних руд* залежно від крупності золото вилучається по одно- або двостадійній гравітаційно-флотаційній схемі в поєднанні з амальгамацією або ціануванням. Якщо в руді міститься крупне золото, то після першої стадії подрібнення застосовується гравітаційне збагачення, наприклад, у відсаджувальних машинах (рис. 6.19). Така схема дозволяє з використанням гравітаційних процесів вилучити до 80 % золота.

При ціануванні відходів гравітаційного збагачення вилучення підвищується до 95 %. Однак, ціанування неприйнятне для руд, у яких містяться вуглисті речовини, а також сульфіди міді та стибію. Крім того, ціануванням не вилучається золото, що тонко вкраплене в сульфідні мінерали. У цьому випадку більш доцільною є флотація золота разом із сульфідними мінералами. При дрібному і нерівномірному вкрапленні сульфідів і золота кращі результати можна одержати при збагаченні стадійними флотаційними схемами. Однак у випадку одержання відходів з вмістом золота вище відвального їх піддають гравітаційному збагаченню в гідроциклонах або у відсаджувальних машинах з поверненням піскової фракції чи концентрату в голову процесу або в самостійний цикл на ціанування.

У *золото-піритних рудах* тонкодисперсне золото зв'язане з піритом, спільно з яким його виділяють флотацією. Для одержання відходів з відвальним вмістом золота подовжують фронт контрольної флотації з отриманням у кожній контрольній операції після однієї перечисної готового концентрату, який спрямовують на ціанування. Якщо тонковкраплене в піриті золото не вилучається ціануванням,

флотаційний концентрат перед ціануванням випалюють при температурі 650 – 700°С з отриманням пористого огарку, що забезпечує розкриття зерен золота. Іноді для зменшення втрат золота з відвальними відходами застосовують їхнє ціанування.

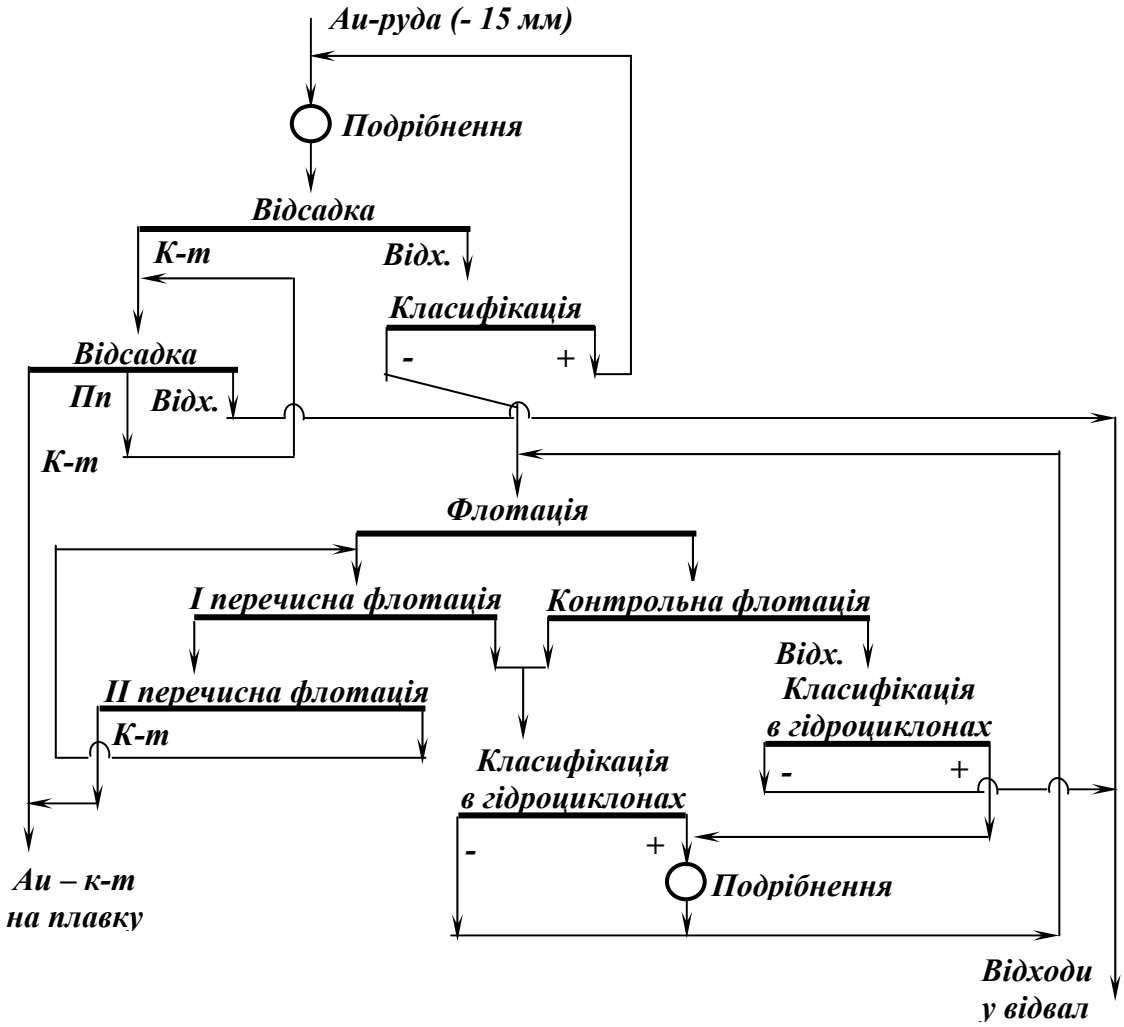


Рис. 6.19. Схема переробки малосульфідної золотовмісної руди.

Однак, якщо в руді є вільне золото, при випалі воно поглинається легкоплавкими компонентами руди і при подальшому ціануванні не вилучається. У цьому випадку застосовується схема (рис. 6.20), у якій ціануванню піддається гравітаційний концентрат з розчиненням вільного золота. Відходи ціанування спрямовують на сульфідну флотацію з подальшим випалом і ціануванням концентрату.

У *сульфідних золото-мідних рудах* золото знаходиться не тільки у вільному стані, але й тонко вкраплене в сульфіди (в основному в халькопірит). У рудах, крім сульфідів міді, присутні пірит, арсенопірит, піротин, які також містять золото, але в меншій кількості, ніж халькопірит.

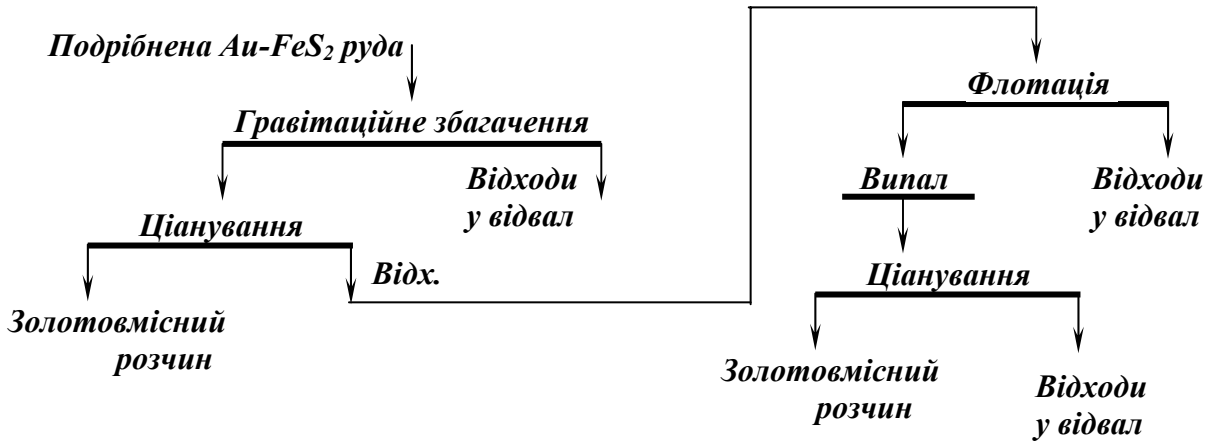


Рис. 6.20. Схема збагачення золото-піритної руди.

Такі руди після видалення з них вільного золота гравітаційними процесами (відсадкою, збагаченням на шлюзах) і подрібнення до крупності 70 % класу – 0,2 мм спрямовують на І колективну флотацію, куди подаються ксантогенат і соснове масло (рис. 6.21).

Після подрібнення відходів флотації до крупності 95 % класу – 0,2 мм з них відсадкою вилучається вільне золото, а злив класифікації надходить на ІІ колективну флотацію, яка також проводиться з ксантогенатом і сосновим маслом.

Колективний концентрат після перечисних операцій спрямовують на мідну флотацію, де відбувається депресія піриту вапном, але при зниженій лужності, оскільки в сильнолужному середовищі золото депресується. Золото-мідний концентрат, одержаний після зневоднення і сушки, спрямовують на мідеплавильний завод. Благородні метали при електролітичному переділі чорнової міді, що утворюється при плавці, переходять в електролітичні шлами, з яких благородні метали вилучаються на спеціальних заводах. Піритний концентрат спрямовується на ціанування для вилучення золота, що міститься в ньому.

Загальне вилучення золота за такою схемою становить 90–91 %.

Золото-арсенові руди є найважчим об’єктом збагачення, оскільки вони можуть містити до 10 % арсену у вигляді арсенопіриту зі значною кількістю тонкого золота, майже емульсійного вкраплення. Крім арсенопіриту, у рудах звичайно міститься халькопірит. Ці руди важкозбагачувані внаслідок наявності в них вуглистих сланців.

Збагачення золото-арсенових руд здійснюється за комбінованою гравітаційно-флотаційною схемою (рис. 6.22).

Після виділення з вихідної руди відсадкою з перечищенням на концентраційних столах гравітаційного концентрату відходи гравітаційного циклу спрямовують на флотацію з виділенням колективного концентрату.

Особливу складність при флотації сульфідів становлять вуглисті речовини, які переходять у концентрат і суттєво підвищують їх вихід, але знижують вміст золота.

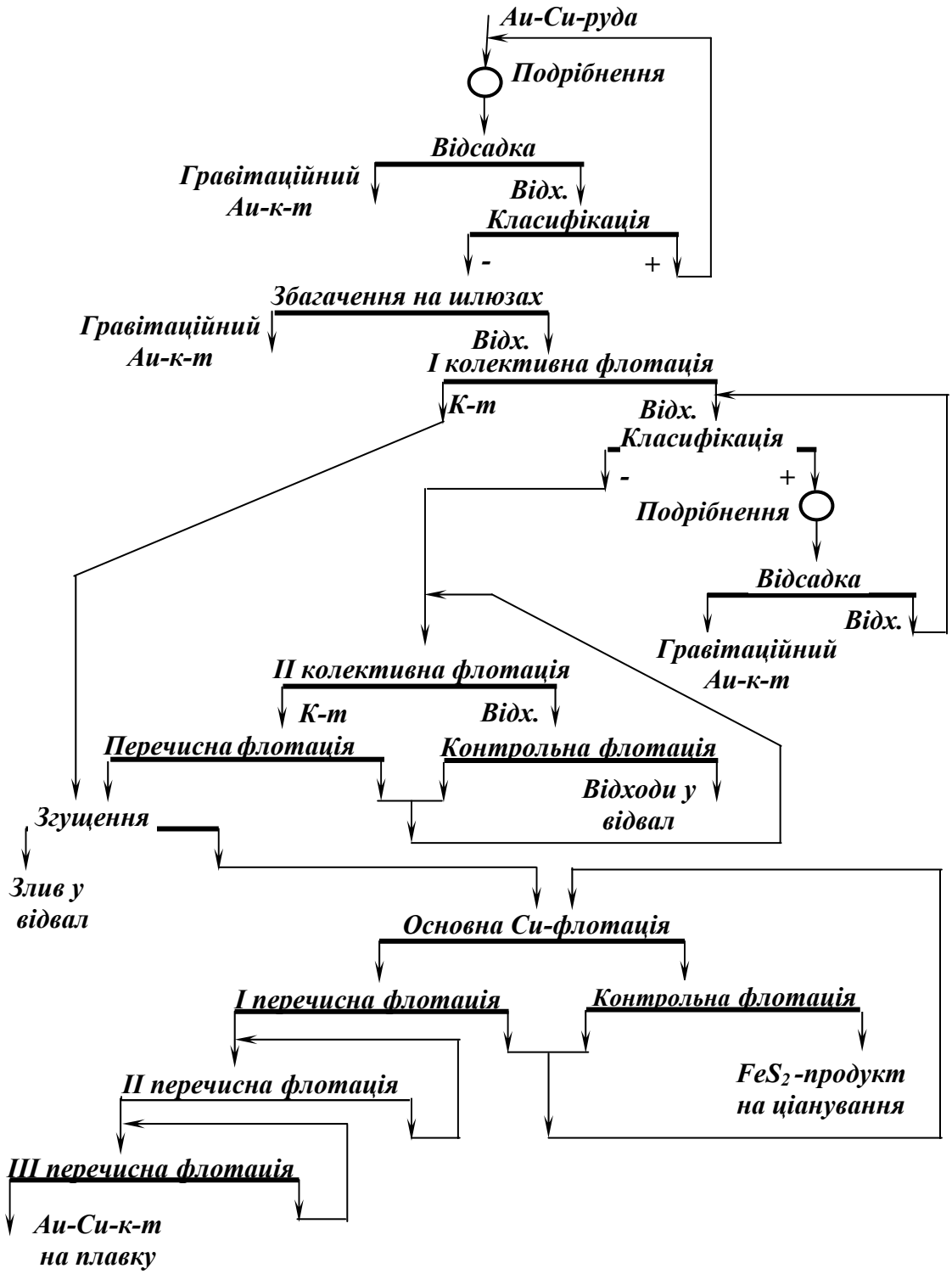


Рис. 6.21.Схема переробки золото-мідної руди.

Крім того, ці концентрати у подальшому не можуть перероблятися ціануванням, тому що вуглисті сланці є сорбентом золотоціанистого комплексу. У цьому випадку вуглистий концентрат з колективного концентрату виділяють з додаванням вапна, спінювача Т-66 і гасу, а відходи флотації вуглистих сланців з додаванням мідного купо-

росу розділяють на золото-піритний і золото-арсеновий концентрати.

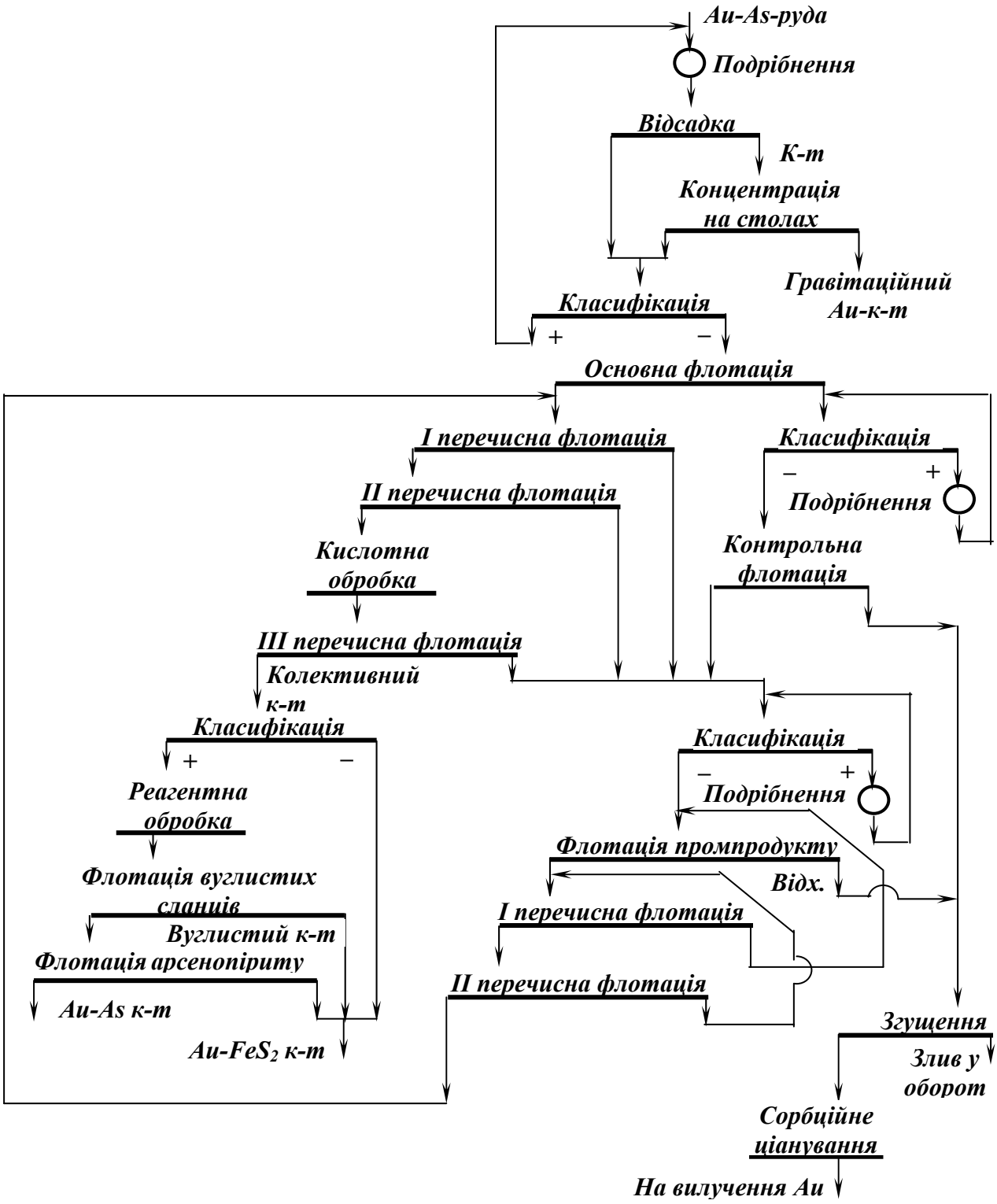


Рис. 6.22. Схема переробки вуглистої золото-арсенової руди.

У *поліметалічних рудах* золото знаходиться в тонкодисперсному стані в сульфідних мінералах, у піриті й халькопіриті, рідше в галеніті й сфалериті і, крім того, може перебувати у вільному стані.

Технологія вилучення золота із поліметалічних руд складається з уловлювання вільного золота в циклі подрібнення і більш повного

його вилучення з концентратами, у яких воно зв'язане з основними цінними компонентами.

Відсаджувальні машини встановлюють у відділенні подрібнення поряд із млинами і класифікаторами. Концентрат відсаджувальних машин класифікується в гідроциклонах, злив яких спрямовується у відвал, а піски після подрібнення – на концентраційні столи, де одержують золотовмісний продукт. Вилучення золота в гравітаційному циклі складає до 70 %. Відходи відсадки і первинної концентрації на столах спрямовують на подрібнення і флотацію основних компонентів, з якими вилучається й золото. Після селективної флотації вилучення золота в мідний концентрат складає 30 %, у свинцевий – 5–6 %.

Золото, головним чином, використовують у сфері товарного виробництва – виконує функцію грошей, у ювелірній справі. Сплави золота з іншими металами широко використовують у техніці. Сплави з міддю (лігатура) використовуються для виготовлення монет, медалей, ювелірних виробив. Ці сплави відрізняються м'якістю і пластичністю, вони менш ковкі, але більш тверді, ніж чисте золото. Сплави золота з платиною використовують в електротехнічній промисловості й у виробництві хімічно стійкої апаратури. В електротехніці застосовуються також сплави золота зі сріблом. Золото також використовують у медицині у вигляді лікувальних зависей у маслі та колоїдних розчинів.

6.4. Флотація окиснених і змішаних руд кольорових металів

Окиснені й змішані (сульфідно-окиснені) руди є важким об'єктом збагачення, що обумовлено такими причинами:

– корисні мінерали у цих рудах представлені карбонатами, сульфатами, гідратами, силікатами, фосфатами, сульфатами (у змішаних рудах) та іншими сполуками, які мають різну флотованість. Тому складно підібрати універсальний реагентний режим, який забезпечував би ефективне вилучення всіх мінеральних форм кожного металу в однойменні концентрати;

– асоціація корисних мінералів з пустою породою (особливо з гідроксидами заліза) іноді настільки тісна, що виключає розкриття частини мінералів при економічно й технологічно прийнятному ступені подрібнення;

– окиснені та змішані руди, як правило, сильно зруйновані, вивітрені й збагачені залізом, що є причиною вмісту в них розчинних солей і вохристо-глинистих шламів, які негативно впливають на флотацію.

При флотації окиснених і змішаних руд кольорових металів можна застосовувати такі методи:

– попередню сульфідизацію (із застосуванням сульфідизаторів Na_2S, $(NH_4)_2S$ та ін.) і послідовну флотацію збирачами, які використовуються для флотації сульфідів. Цей метод застосовується найчастіше;

– безпосередню флотацію із застосуванням карбоксильних збирачів. Цей метод забезпечує високе вилучення корисних мінералів, але не отримав широкого розповсюдження внаслідок малої селективності карбоксильних збирачів;

– флотацію із застосуванням ксантогенатів вищих спиртів при високій витраті реагентів. Висока вартість реагентів і відсутність будь-яких переваг цього методу порівняно з першим стримує його впровадження;

– комбінований, який полягає в обробці подрібненої руди розчином сірчаної кислоти для вилуговування міді, цементації міді залізом і подальшої флотації цементної міді спільно з нерозчиненими сульфідами. Таке поєднання гідрометалургії з флотацією забезпечує високе вилучення міді з окиснених важкозбагачуваних руд;

– безпосередню флотацію із застосуванням меркаптанів. Цей метод не одержав поширення, оскільки меркаптани мають неприємний запах.

6.4.1. Флотація окиснених і змішаних мідних руд

Мідні змішані й окиснені руди переробляються флотаційними, комбінованими і гідрометалургійними методами. Основні мінерали цих руд – малахіт, азурит, брошантит, хризокола, куприт, тенорит (див. табл. 6.3).

Окиснені мідні мінерали (малахіт, азурит і куприт), які мають практичне значення, добре флотуються сульфгідрильними збирачами, але обов'язково після попередньої сульфідизації сірчистим натрієм. При цьому важливе значення мають витрати сірчистого натрію, величина *pH*, тривалість сульфідизації і перемішування з ксантогенатом. Тривалість перемішування з сірчистим натрієм і ксантогенатом не перевищує 30 с, тому що при більшій тривалості відбувається відшаровування пухкої новоутвореної сульфідної плівки. Витрати сірчистого натрію при сульфідизації складають 200 – 1000 г/т руди. При підвищених витратах сірчистого натрію, коли вся поверхня окисненого мінералу покривається сульфідною плівкою, сорбція ксантогенату повністю припиняється і відбувається депресія флотації мінералу. Оптимальним для сульфідизації малахіту й азуриту є $pH = 8 – 10$, коли в пульпі присутні в основному H_2S і HS^-, які утворюються при дисоціації Na_2S. Малахіт та азурит флотуються також жирними кислотами та їхніми милами, менш активно – алкілсульфатами.

Поганою флотованістю відрізняється хризокола. Реагентні режими її флотаційного вилучення складні та малоефективні. Флотується хризокола, наприклад, ксантогенатами при *pH* = 9,5 після термоактивації парою при 500°С. Силікати міді можуть вилучатися також сегрегаційним методом, відповідно до якого руду крупністю 1,65 мм змішують з *NaCl* (1 % за масою) і коксом або вугіллям (1,2 % за масою) та нагрівають протягом 30 хв. при 800°С. Мідь при цьому осаджується тонкою плівкою на коксі або вугіллі, які подрібнюються до 0,15 мм і флотуються разом із міддю аміловим ксантогенатом при *pH* = 11,5 – 12. Цим способом з руди, яка містить 1 – 2 % міді, отримують мідний концентрат, що містить 60 – 70 % міді, при вилученні її до 95 % . Як правило, руди, які містять силікатні мінерали міді, переробляються вилуговуванням або комбінованим способом – гідрометалургію і флотацію [1, 12 – 16, 24, 29 – 31].

Флотація з попередньою сульфідизацією.

Флотацію звичайно проводять ксантогенатами після попередньої сульфідизації. Сульфідизація здійснюється за допомогою сірчистого або гідросірчистого натрію при нормальній температурі протягом 0,5 – 1 хв. Витрата сульфідизатора не повинна бути залишковою, тому що у цьому випадку сульфідизація проходить на більшу глибину мінерального зерна з утворенням видимої сульфідної плівки і на поверхні мінералів сорбція ксантогенату не відбувається. З іншого боку, з часом сульфідні плівки відшаровуються та окиснюються. Збирач у процес подається порційно після введення сульфідизатора.

Окиснені мідні мінерали флотуються або разом із сульфідними, або після флотації сульфідних. У першому випадку сульфідизатор завантажується одночасно з живленням флотації і у камери флотомашин. Якщо спочатку флотуються сульфідні мінерали, то з живленням флотації іноді також подають невелику кількість сірчистого натрію для зв’язування в об’ємі йонів важких металів. Витрата сульфідизатора при флотації змішаних і окиснених руд складає 0,3 – 2 кг/т. Як збирач найчастіше застосовують бутиловий і аміловий ксантогенати, іноді в поєднанні з аерофлотами і машинним маслом. Значення *pH* при флотації цих руд знаходиться у межах 9 – 11.

При флотації змішаних сульфідно-окиснених руд спочатку флотують сульфіди при невеликих витратах сірчистого натрію, необхідних для зв’язування йонів важких металів в об’ємі пульпи, а потім виконується сульфідизація і флотація окиснених мінералів. У ряді випадків застосовують спільну флотацію оксидів і сульфідів.

При застосуванні попередньої сульфідизації схеми флотації окиснених руд практично не відрізняються від схем флотації сульфідних руд.

Комбінований метод.

При переробці змішаних і окиснених руд найбільше розповсюдження одержав комбінований метод В. Я. Мостовича [3, 11, 20,36]. Метод включає:

– вилуговування окисненої міді сірчаною кислотою за реакціями:

тенорит $CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O;$

брошантит $Cu_4SO_4(OH)_6 + 3H_2SO_4 \rightarrow 4CuSO_4 + 6H_2O;$

азурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CuSO_4 + 3H_2O + 2CO_2;$

малахіт $Cu_3(CO_3)(OH)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O + CO_2;$

хризокола $CuSiO_3 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2SiO_3 + 2H_2O;$

– осадження (цементацію) міді, яка перейшла у розчин, металічним залізом:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu;$$

– флотацію цементної міді.

Збагачення окиснених мідних руд здійснюється за наведеною на рис. 6.23 схемою.

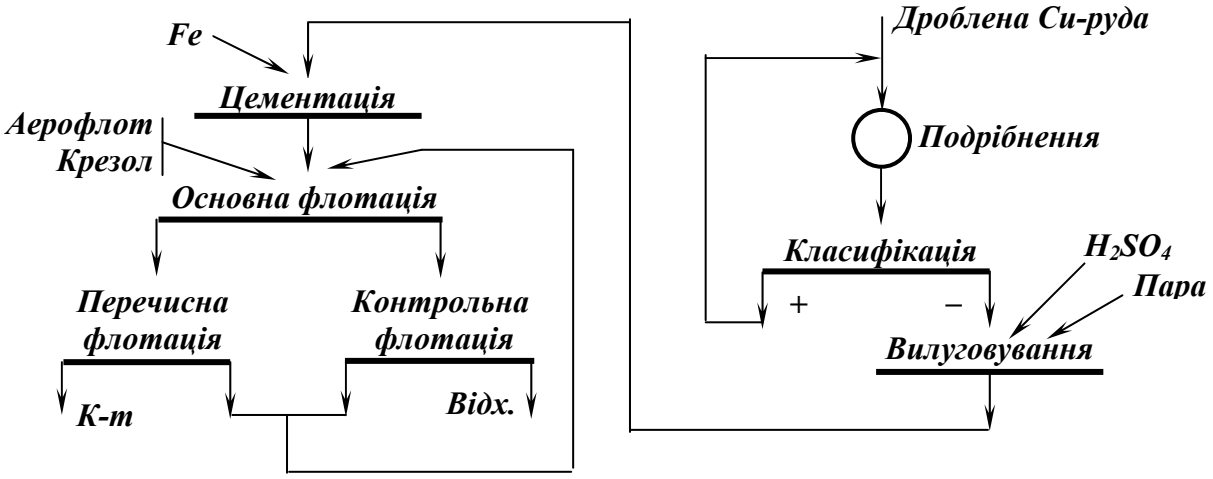


Рис. 6.23. Схема комбінованого процесу флотаційно-гідрометалургійної переробки окиснених і змішаних мідних руд.

Відповідно до схеми руда перед вилуговуванням подрібнюється до крупності 50 % класу –0,074 мм. Окиснені мінерали розчиняються у слабих розчинах сірчаної кислоти (0,5-3%) з утворенням сірчанокислої міді. Витрата сірчаної кислоти (від кількох кілограмів до 40 кг/т) для вилуговування визначається складом руди. Сульфідні мінерали, присутні у руді, розчиняються слабо. З окиснених мінералів найбільш швидко розчиняються малахіт і азурит, мідь із фосфатів і алюмосилікатів розчиняються повільно і неповно. Тривалість вилуговування складає від 10 до 60 хв. При підвищенні концентрації сірчаної кислоти збільшується не тільки швидкість і повнота розчинення мідних мі-

нералів, але й мінералів пустої породи, що спричиняє збільшення втрат сірчаної кислоти на їхнє розчинення. При високому вмісті в руді карбонатів (вапняку, доломіту та ін.) витрати кислоти будуть настільки високими, що процес стає економічно недоцільним.

Карбонатні мінерали добре розчиняються при звичайній температурі, але при обробці упорних руд вилуговування необхідно проводити з підігрівом пульпи до температури 45 – 70°С (напр., парою).

Як осадник при цементації міді можна застосовувати подрібнене до 0,074 – 0,100 мм губчате залізо, чавунну стружку або скрап. Витрати осадника складають до 20 кг/т, тривалість цементації – 5 – 20 хв.

Внаслідок того, що цементна мідь швидко окиснюється, перемішування в чанах здійснюється без аерації. Окиснена цементна мідь легко переходить у розчин під дією кислоти, але щоб уникнути цього процес цементації виконується з підвищеною швидкістю, що досягається достатньою кількістю заліза і великою поверхнею його частинок. Цементна мідь флотується легко, як збирачі для цементної міді застосовують бутиловий та ізопропіловий аерофлот.

В окиснених упорних рудах поряд із силікатами, фосфатами та іншими важкофлотованими мінералами містяться сульфіди й легкофлотовані окиснені мінерали. У цьому випадку спочатку флотують сульфіди й легкофлотовані окиснені мінерали (після сульфідизації). Також сульфіди можна вилучати з відходів флотації цементної міді або після вилуговування окиснених мінералів.

Процес сегрегації.

Процес сегрегації – ще один метод комбінованої переробки упорних окиснених мідних руд. Він полягає у відновлювальному випалі мідної руди в присутності коксу, кухонної солі або хлористого кальцію (1 – 3 % від маси руди) протягом 1 год. при температурі 700 – 800°С. У результаті мідь відновлюється до металу з одночасним укрупненням відновлених частинок. Отриманий огарок охолоджують без доступу повітря і після подрібнення флотують у кислому середовищі ксантогенатами з добавками спінювача.

6.4.2. Флотація окиснених цинкових руд

В окиснених рудах промислове значення мають смітсоніт і каламін, інші цинкові мінерали (цинкіт, вілеміт, франклініт) мають другорядне значення [1, 12 – 16, 24, 29 – 31, 36].

Окиснені цинкові мінерали (перш за все, смітсоніт і каламін) погано піддаються сульфідизації. Крім того, ці мінерали присутні в зоні окиснення руд кольорових металів, де є не тільки звичайні залізовмісні мінерали, але й розчинні солі, які нівелюють флотаційні властиво-

сті окиснених мінералів та суттєво ускладнюють їхню селективну флотацію.

Найбільш перспективними методами вилучення окиснених цинкових мінералів із руд є методи Девіса-Андреєвої і Рея.

Метод Девіса-Андреєвої полягає у попередній сульфідизації знешламленої густої пульпи (R =1 м^3/т) сірчистим натрієм при температурі 50 – 70°С протягом 20 – 25 хв., активації її мідним купоросом, розведеним холодною водою, і флотації ксантогенатами і дитіофосфатами при низьких значеннях pH = 7 – 7,5. Недоліками методу Девіса-Андреєвої, які обмежують його застосування, є незастосовність для флотації руд з високим вмістом заліза, недостатня ефективність процесу щодо силікатів цинку, а також необхідність підігріву пульпи до 50 – 70°С.

Метод Рея передбачає флотацію окиснених цинкових мінералів катіонними збирачами (первинними аліфатичними амінами, які містять 12 – 18 атомів вуглецю) при pH = 10,5 – 11,5 після перемішування пульпи з сірчистим натрієм при звичайній температурі. На флотацію негативно впливають шлами і глинисті матеріали, які поглинають амін, тому перед флотацією пульпу знешламлюють. У деяких випадках перед сульфідизацією пульпа перемішується з содою і рідким склом. Завантаження сульфідизатора і збирача може бути порційним і одноразовим. Флотація проводиться при pH = 10 – 11,5. Метод Рея позбавлений недоліків, притаманних методу Девіса-Андреєвої, і забезпечує більш високі й стабільні технологічні показники.

Витрати сірчистого натрію в обох випадках складають 3 – 6 кг/т, витрати збирача – 150 – 300 г/т. Як спінювач використовується соснове масло. Пуста порода депресується рідким склом або карбоксиметилцелюлозою (300 – 400 г/т).

Флотація окисненого цинку здійснюється успішно тільки на знешламленій пульпі.

У загальному випадку вилучення окиснених цинкових мінералів у концентрат, що містить 38 – 43 % цинку, визначається можливістю механічного відділення корисних мінералів від пустої породи і можливістю запобігання шкідливого впливу розчинних солей і шламів.

При одночасній присутності у рудах сульфідних і окиснених мінералів свинцю і цинку застосовують схему, яка передбачає такі цикли: флотацію сульфідів (колективну або селективну із застосуванням ціаніду й сірчистого натрію), флотацію окиснених мінералів свинцю, флотацію мінералів цинку. Послідовність процесу може бути дещо змінена залежно від особливостей руди. Однак, така схема має недоліки – великі витрати реагентів; необхідність ретельного контролю реагентного режиму внаслідок різких коливань речовинного складу

цих руд; великі та неминучі втрати корисних мінералів зі шламами; недостатньо високі технологічні показники.

6.4.3. Флотація окиснених поліметалічних руд

Окиснені й змішані поліметалічні руди характеризуються більш складним мінеральним і хімічним складом, ніж сульфідні, збільшеним вмістом глинистих мінералів і шламів, які суттєво ускладнюють технологію збагачення.

У змішаних і окиснених поліметалічних рудах, крім сульфідних мінералів (галеніту, сфалериту, халькопіриту і піриту), міститься значна кількість окиснених мінералів міді, свинцю й цинку – малахіт, азурит, церусит, англезит, смітсоніт, каламін, а також різних оксидів заліза, які роблять ці руди важкозбагачуваними [1, 12 – 16, 24, 29 – 31].

Мінерали пустої породи в поліметалічних рудах представлені також дуже широко: поряд із кварцом, кальцитом і доломітом присутні барит, флюорит, апатит, мусковіт, біотит, польові шпати.

Змішані поліметалічні руди характеризуються вмістом окиснених сполук свинцю на рівні 10 – 85 %, а окиснені – на рівні 40 – 85 %.

Окиснені мінерали свинцю (перш за все, церусит і англезит) погано флотуються сульфгідрильними збирачами. Таким чином, вони флотуються ксантогенатами тільки після сульфідизації їхньої поверхні сульфідом натрію. Оптимальне значення *pH* для сульфідизації церуситу становить 8,5 – 9,3, для сульфідизації англезиту – 7,5 – 8,2. За здатністю до сульфідизації і подальшої флотації окиснені мінерали свинцю можна поділити на такі групи: мінерали, які легко сульфідизуються і легко флотуються, – церусит, англезит і вульфеніт; мінерали, які погано сульфідизуються і слабо флотуються, – міметезит і піроморфіт; мінерал, який не сульфідизується і не флотується, – плюмбоярозит. Але якщо плюмбоярозит зустрічається в окисненій свинцево-мідній руді, то після вилуговування окисленої міді він переходить в англезит, який флотується звичайним способом після сульфідизації.

Для окиснених свинцевих мінералів можна застосовувати флотації жирнокислотними збирачами – олеїновою кислотою, олеатом натрію, нафтеновими кислотами, таловим маслом. Однак, використання цих збирачів обмежується рудами, що не містять доломіту, вапняків, оксидів заліза, які також добре флотуються оксигідрильними збирачами, а їхня депресія рідким склом часто неефективна.

Більш широке розповсюдження мають змішані сульфідно-окиснені руди, які містять 15 – 80 % свинцю у вигляді окиснених мінералів (в основному у вигляді церуситу й англезиту). Ці руди залежно

від співвідношення між сульфідними й окисненими мінералами збагачуються за схемами двох типів: роздільної або спільної флотацій.

За схемою роздільної флотації збагачують руди, у яких співвідношення сульфідних і окиснених форм свинцю складає 1:1. За такою схемою при невеликих витратах сірчистого натрію і збирача флотують галеніт, а потім після сульфідизації сірчистим натрієм – окиснені свинцеві мінерали. При цьому велика концентрація сірчистого натрію в пульпі погіршує процес сульфідизації і свинцеві мінерали можуть навіть депресуватися, а селективність флотації різко знижуватися. Тому застосовується порційна подача сірчистого натрію, яка забезпечує утворення на поверхні окиснених мінералів стійкої сульфідної плівки. Однак, при порційній подачі сірчистого натрію слід ураховувати різну здатність мінералів до сульфідизації і швидке окиснення сірчистих і гідросірчистих йонів до сульфат-йонів при інтенсивній аерації пульпи у флотаційних камерах.

У практиці збагачення змішаних свинцевих руд найбільше розповсюдження одержала схема спільної флотації галеніту й окиснених свинцевих мінералів після сульфідизації останніх. Часто у свинцевих рудах одним із основних супутніх мінералів є барит. Якщо вміст бариту має промислове значення, руда збагачується з одержанням двох концентратів: свинцевого і баритового (рис. 6.24).

Свинцево-баритові руди найчастіше характеризуються тонким і нерівномірним вкрапленням. Технологічна схема передбачає дво-, тристадійне дроблення і тристадійне подрібнення. Перша стадія подрібнення здійснюється до крупності 45 – 50 % класу –0,074 мм. Подрібнений матеріал спрямовують на першу основну свинцеву флотацію, яка проводиться з подачею сірчистого натрію для сульфідизації окиснених мінералів свинцю, збирача (суміші бутилового й етилового ксантогенатів), дитіофосфату і спінювача Т-66.

Крупність подрібнення у другій і третій стадіях складає 75 – 80 % (II стадія) і 100 % (III стадія) класу –0,074 мм.

Дитіофосфат у свинцеву флотацію додається з метою підвищення вилучення окиснених мінералів свинцю. Депресія піриту і підвищення якості свинцевого концентрату досягаються подачею ціанистого натрію в першу перечисну свинцеву флотацію.

Відходи контрольної свинцевої флотації останньої стадії спрямовують на баритову флотацію, яка проводиться в присутності збирача – суміші олеїнової кислоти й алкілсульфату. Мінерали пустої породи депресуються рідким склом, яке подається в основну і перечисну флотацію.

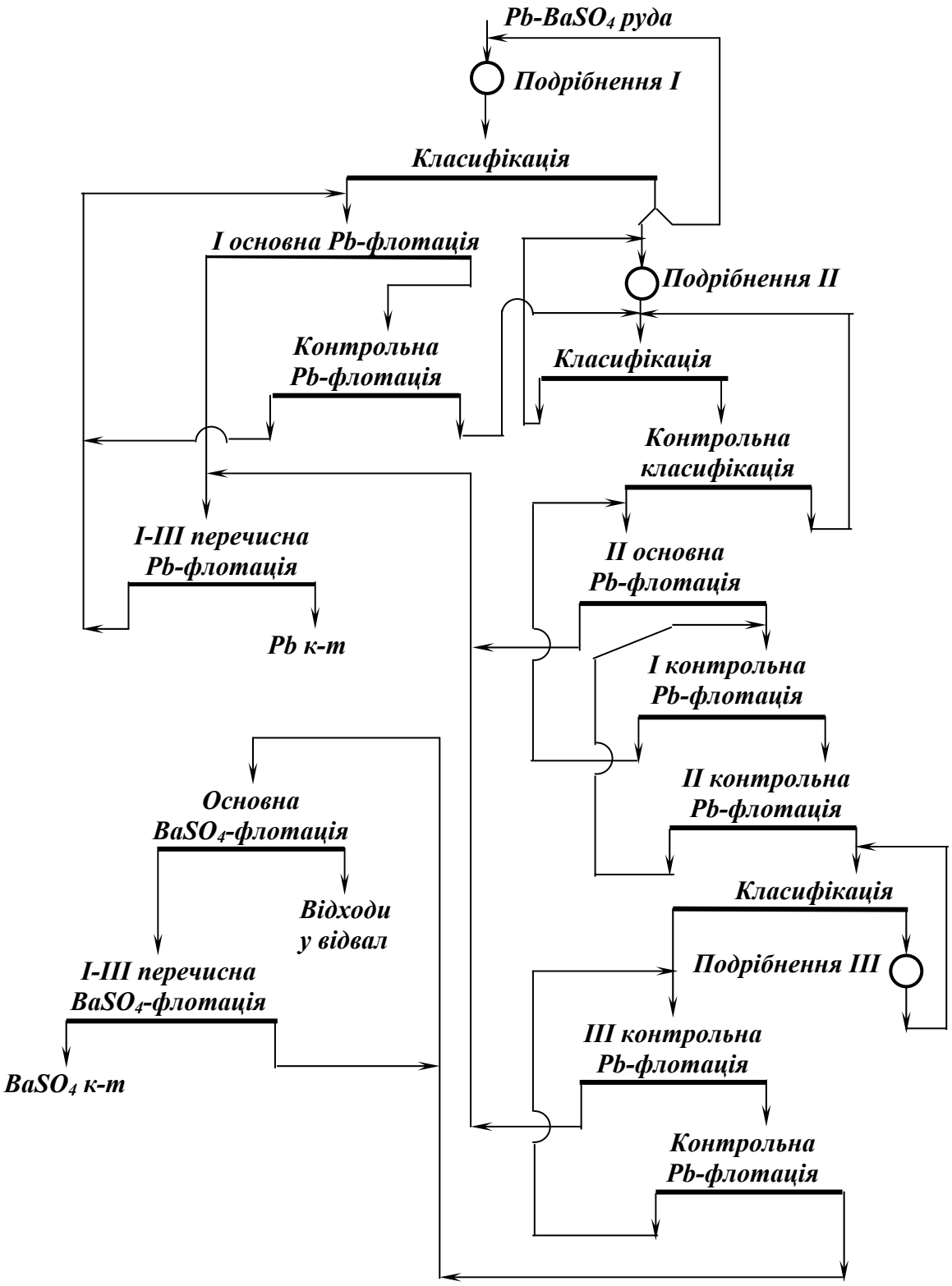


Рис. 6.24. Технологічна схема флотації змішаних свинцево-баритових руд.

Змішані й окиснені свинцево-цинкові руди відрізняються великою різноманітністю мінерального складу, співвідношенням сульфідних мінералів, вмістом свинцю і цинку в окиснених формах. Крім окиснених мінералів свинцю й цинку, у змішаних і окиснених свин-

цево-цинкових рудах містяться галеніт і сфалерит, а також сульфіди й оксиди міді, карбонати, оксиди й гідрооксиди заліза і марганцю, барит. Нерудні мінерали представлені кварцом, силікатами, кальцитом, доломітом.

Окиснені свинцеві мінерали флотуються сульфгідрильними збирачами після попередньої сульфідизації сірчистим натрієм. Сульфідизація проводиться при звичайній температурі в контактних чанах або безпосередньо у флотомашинах, при необхідності тривалого часу перемішування пульпи з сульфідизатором, який завантажується у млини.

З окиснених свинцевих мінералів кращою флотованістю володіє церусит, англезит і вульфеніт флотуються важче, найбільш важкофлотований мінерал свинцю – плюмбоярозит.

Результати свинцевої флотації залежать не тільки від складу окиснених свинцевих мінералів, але й від речовинного складу руди. Найлегше збагачуються руди, у яких порода представлена силікатними мінералами, важче – руди з карбонатною породою, найбільші труднощі представляють руди, що містять значну кількість гідроксидів заліза, з якими зв’язана основна частина свинцю. Тому, якщо можливо, застосовується попереднє гравітаційне збагачення у важких суспензіях, відсадкою, гвинтовою сепарацією, яке дозволяє виділити частину породи у відвальні відходи перед флотацією.

При збагаченні змішаних і окиснених свинцево-цинкових руд разом із сірчистим натрієм використовують рідке скло, яке диспергує шлами і депресує флотацію породних мінералів.

Застосовується флотація окиснених мінералів свинцю спільно з галенітом і після вилучення галеніту. Подальша сульфідизація та окиснена флотація (флотація окиснених мінералів) дозволяють уникнути депресуючої дії сірчистого натрію на галеніт. При нерівномірному вкрапленні мінералів проводиться спільна стадійна флотація. Сульфідизатор завантажується у кожну стадію флотації.

При наявності у рудах сфалериту застосовують такі схеми:

– колективну флотацію галеніту й окиснених свинцевих мінералів при депресії сфалериту цинковим купоросом, ціанідом і сірчистим натрієм, а потім флотацію сфалериту після активації мідним купоросом;

– пряму селективну флотацію з послідовним виділенням галеніту, окиснених свинцевих мінералів і сфалериту;

– пряму селективну флотацію галеніту, сфалериту, при необхідності – піриту, окиснених свинцевих мінералів.

Окиснені цинкові мінерали флотуються після вилучення сульфідів і окиснених свинцевих мінералів. Для флотації окиснених цинкових мінералів розроблені два методи Девіса-Андреєвої і Рея (див. 6.4.2).

6.5. Флотація солей лужноземельних металів

6.5.1. Флотація шеєлітових руд

Виділяють 4 промислові типи родовищ вольфрамових руд: жильні, штокверкові, скарнові й розсипні.

Основними промисловими мінералами вольфраму є вольфраміт, гюбнерит, ферберит і шеєліт. Характеристика основних промислових вольфрамових мінералів наведена в табл. 6.14.

Таблиця 6.14. – Характеристика основних вольфрамових мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст WO_3, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Вольфраміт	(Fe, Mn)WO_4	76,5	7250	4,5 – 5,5
Гюбнерит	$MnWO_4$	76,6	7100	5,0
Ферберит	$FeWO_4$	76,3	7500	5,0
Шеєліт	$CaWO_4$	80,6	6000	4,5 – 5,0

Родовища *жильного* типу характеризуються високим вмістом *WO_3* (0,5 – 2 %) і відіграють важливу роль у запасах і видобутку вольфраму. У цих родовищах вольфрам представлений вольфрамітом, гюбнеритом, ферберитом і рідше шеєлітом. Вольфрамові мінерали залягають у кварцових жилах невеликої товщини (0,3 – 1 м). Найчастіше зустрічаються кварц-вольфрамітові й кварц-каситерито-вольфрамітові жили. Супутніми мінералами є пірит, халькопірит, мінерали молібдену, олова, арсену, бісмуту й золота [1, 12–15, 24, 29–31, 36, 37].

Штокверкові родовища зустрічаються рідко, мають низький вміст *WO_3*, але характеризуються великими розмірами і мають суттєві запаси. Вольфрамові мінерали (вольфраміт, гюбнерит, шеєліт) дрібно вкраплені в гранітні породи.

Скарнові родовища представлені головним чином шеєлітом і молібденітом. Родовища цього типу відіграють важливу роль у запасах і видобутку вольфраму. Скарнові родовища контактного типу пов’язані з зонами контакту гранітних порід із вапняками, для них характерні поклади шеєлітового скарну. Поряд із шеєлітом часто присутні мінерали молібдену.

Розсипні родовища відіграють невелику роль у запасах вольфраму, але велику в його видобутку. Вольфраміт і шеєліт – стійкі мінерали, вони накопичуються при вивітрюванні жильних родовищ і утворюють розсипи. Вольфрамітові розсипи містять каситерит. Промисловий вміст *WO_3* у них значно нижче (0,03 – 0,1 % *WO_3*), ніж у ко-

рінних рудах, але їх розробка більш проста й економічно вигідна.

Залежно від мінерального складу родовища вольфраму поділяють на вольфрамітові та шеєлітові. Вольфрамітові руди збагачують за гравітаційними схемами, шеєлітові – за флотаційними.

Якість вольфрамових концентратів залежить від властивостей збагачуваної руди і вимог, які ставляться до них при використанні в різних галузях промисловості. Для одержання високоякісних вольфрамових концентратів найбільш сприятливі крупновкраплені вольфрамові руди, особливо вольфрамові розсипи. Найважче отримувати високоякісні концентрати зі складних поліметалічних руд при наявності тонкого вкраплення корисних мінералів. З шеєлітових тонковкраплених руд також важко виділити високоякісні флотаційні концентрати при наявності в рудах кальцієвмісних мінералів: кальциту, флюориту, апатиту, бариту та ін.

Шкідливими домішками у вольфрамових концентратах є фосфор, сірка, арсен, стибій, мідь та ін. Технічні вимоги до вольфрамових концентратів наведені в табл. 6.15.

Таблиця 6.15. – Технічні вимоги до вольфрамових концентратів за ГОСТ 213-83

Марка	Вміст, %									
	WO_3, не менше	Домішки, не більше								
		MnO	SiO_2	*P*	*S*	*As*	*Sn*	*Cu*	*Mo*	*CaO*
КВГ-1	65	18	5	0,05	0,7	0,1	0,15	0,1	0,1	-
КВГ-2	60	15	5	0,05	0,8	0,1	0,2	0,15	0,2	-
КШШ	65	1	1,5	0,02	0,45	0,1	0,1	0,05	0,5	-
КШ	60	2	10	0,04	0,6	0,05	0,08	0,1	1,0	-
КМШ-1	65	0,1	1,2	0,03	0,3	0,02	0,01	0,1	3,0	-
КМШ-2	60	0,1	5	0,04	0,3	0,04	0,02	0,1	3,0	-
КМШ-3	55	4	10	0,04	0,6	0,2	0,2	0,1	3,0	-
КВГ(Т)	60	-	5	0,10	1,0	0,1	1,0	0,1	0,06	2,5
КВГ(К)	65	-	5	0,10	0,7	0,08	1,0	0,4	0,01	2,0
КВП(К)	67	15	3	0,05	0,05	0,07	0,9	0,05	0,01	1,7
КШ(Т)	55	-	-	0,30	1,5	0,1	0,2	0,2	0,04	-

Примітки: 1. КВГ – концентрати вольфраміто-гюбнеритові; КШШ – концентрат штучний шеєлітовий; КШ – концентрат шеєлітовий; КМШ – концентрат молібдено-шеєлітовий.

2. У концентраті марки КВГ-1, який постачається для виробництва твердих сплавів, вміст молібдену не повинен перевищувати 0,04 %.

3. Вологість концентратів, які призначені для тривалого зберігання, не повинна перевищувати 1 % у вольфраміто-гюбнеритових концентратах усіх марок і 4 % у шеєлітових концентратах усіх марок.

Шеєлітові концентрати вищих сортів характеризуються вмістом WO_3 не менше 60 % і найменшим вмістом шкідливих домішок. Шеєлітові концентрати більш низьких сортів мають вміст WO_3 не менше 55 % і більш високий вміст шкідливих домішок.

При флотації вольфрамових руд виникає ряд важких технологічних проблем, які вимагають правильного рішення залежно від речовинного складу й асоціації окремих мінералів.

Шеєліт – легкофлотований мінерал, який легко ошламлюється. Флотація шеєліту з кальцієвмісними мінералами (кальцит, флюорит, апатит та ін.) здійснюється аніонними жирнокислотними збирачами, які забезпечують їхню добру флотованість завдяки активній взаємодії олеатних катіонів з катіонами кальцію у складі шеєліту та інших кальцієвмісних мінералів. Відділення шеєліту від кальцієвмісних мінералів можливе тільки за умови застосування таких регуляторів, як рідке скло, сода, кремнефлуористий натрій та ін.

Вміст фосфору, який входить до складу апатиту, у шеєлітових концентратах не повинен перевищувати сотих часток відсотка, тому апатит, а також барит обов'язково мають видалятися з концентрату. Найбільш ефективно депресується флотація кальцієвмісних мінералів (кальциту, флюориту, частково апатиту) за методом Петрова – пропарка пульпи з рідким склом. Але апатит депресується за методом Петрова найбільш важко, тому в подальшому його видаляють з шеєлітового концентрату вилуговуванням розчином соляної кислоти.

При сортуванні шеєлітових руд застосовують люмінесцентні сепаратори. Шеєліт при опроміненні ультрафіолетом світиться яскраво-блакитно, що дозволяє відділити грудки шеєліту від грудок породи.

У процесі флотації *вольфраміту, гюбнериту, ферберитy* важко відділити від них оксиди й гідроксиди заліза, турмалін та інші мінерали, що містять у кристалічній ґратці катіони заліза, які нівелюють їхні флотаційні властивості та властивості мінералів вольфраму. Тому флотація вольфраміту широкого розповсюдження не одержала. Вольфрамітові руди збагачують гравітаційними процесами – відсадкою, концентрацією на столах і шлюзах, гвинтовою сепарацією – внаслідок великого розходження між густиною цінних і породних мінералів.

Для *шеєлітових руд* основний метод збагачення – флотація, а гравітаційні процеси можна використовувати або для попереднього збагачення, або для перечищення продуктів флотації.

Відповідно до технологічної схеми (рис. 6.25) дроблена руда подрібнюється в кульових млинах, що працюють у замкненому циклі з гідроциклонами, до крупності 40 – 50 % класу –0,074 мм. Злив гідро-

циклонів надходить на флотацію, яка здійснюється у дві стадії: спочатку отримують чорновий концентрат (основна флотація), а потім доводять його до кондиційного (доводочна флотація).

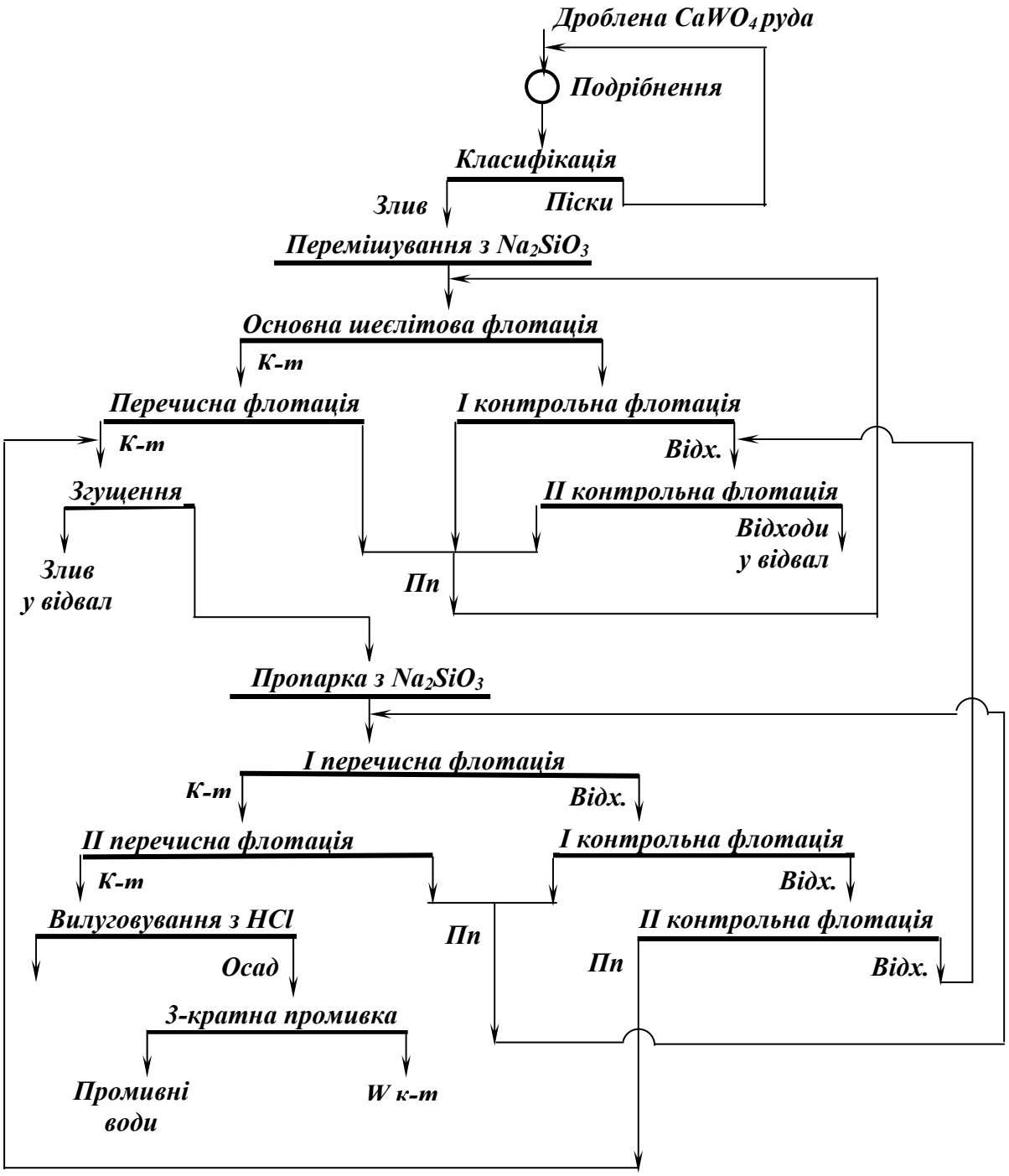


Рис. 6.25. Технологічна схема флотації шеєлітової руди.

Мінерали групи шеєліту добре флотуються жирно-кислотними збирачами (олеїновою кислотою, олеатом натрію, емульсіями і сумішами жирних кислот, жирно-кислотною фракцією талового масла та ін.) у лужному середовищі, яке створюється содою (pH = 9 – 10). При наявності сульфідів шеєлітова флотація здійснюється із відходів сульфідної флотації. Для депресії силікатів перед введенням збирача у

пульпу подається рідке скло. У чорновий концентрат разом із шеєлітом переходять й інші кальцієвмісні мінерали (кальцит, флюорит, апатит, гранат, барит), тому основні труднощі шеєлітової флотації полягають у відділенні шеєліту від цих мінералів. Ці мінерали видаляють у перечисних операціях і вилуговуванням.

Регуляторами при флотації шеєліту слугують сода, іноді їдкий натр і рідке скло як диспергатор і депресор гранату, кварцу, кальциту та інших породних мінералів. Недостатні витрати рідкого скла перед основною флотацією спричиняють не тільки небажане збільшення виходу чорнового концентрату, але й певне зниження вилучення шеєліту. Надмірна витрата соди викликає підвищення флотованості кальциту.

Цикл доводки складається з основної, двох-трьох перечисних і контрольної операцій. Доводка чорнового концентрату здійснюється за методом Петрова. Чорновий концентрат згущують до 50 – 60 % твердого і пропарюють у 2,5 – 4 %-ному розчині рідкого скла при температурі 80 – 90°C протягом 50 – 60 хв. У процесі пропарки збирач десорбується з поверхні частинок кальцієвих мінералів і не десорбується з частинок шеєліту. Після пропарки продукт розбавляють свіжою водою, знижують температуру пульпи до 20 – 35°C, а вміст твердого у ній до 25 – 30 % і перечищають декілька разів без реагентів. При цьому основна маса кальциту і флотаційно активних силікатів депресуються, а 90 – 95 % шеєліту переходить у пінний продукт, який містить 40 – 45 % WO_3 і придатний до гідрометалургійної переробки. Для підвищення якості концентрату до вмісту WO_3 50 – 65 % його ще раз пропарюють і два-три рази перечищають. В операціях доводки апатит і флюорит депресуються недостатньо ефективно, тому при значному вмісті апатиту шеєлітові концентрати обробляють соляною кислотою.

Деякі скарнові шеєлітові руди збагачують за гравітаційно-флотаційними схемами.

У *шеєліто-молібденових рудах* вміст молібдену в більшості випадків має промислове значення. Якщо молібден знаходиться у формі молібденіту, його звичайно виділяють флотацією гасом до виділення шеєліту. При низькому вмісті молібденіту в руді його доцільно флотувати в колективний шеєліто-молібденовий концентрат олеїновою кислотою і гасом.

З колективного концентрату молібденіт можна флотувати з підкисленої соляною кислотою до pH = 1,5 – 2 пульпи. Молібденіт відразу ж спливає з олеїновою кислотою на бульбашках вуглекислого газу, який виділяється при розкладанні кальциту. Шеєліт та інші мінерали при pH = 1,5 – 2 не флотуються, тому що збирач з їхньої поверхні десорбований, утворені олеати кальцію зруйновані, а олеїнова кислота

не дисоційована. Флотація молібденіту забезпечується також наявністю в пульпі гасу, який застосовувався у колективній флотації і додавався перед флотацією молібденіту.

Схема флотації руди, яка містить шеєліт, молібденіт і мідні сульфіди, наведена на рис. 6.26.

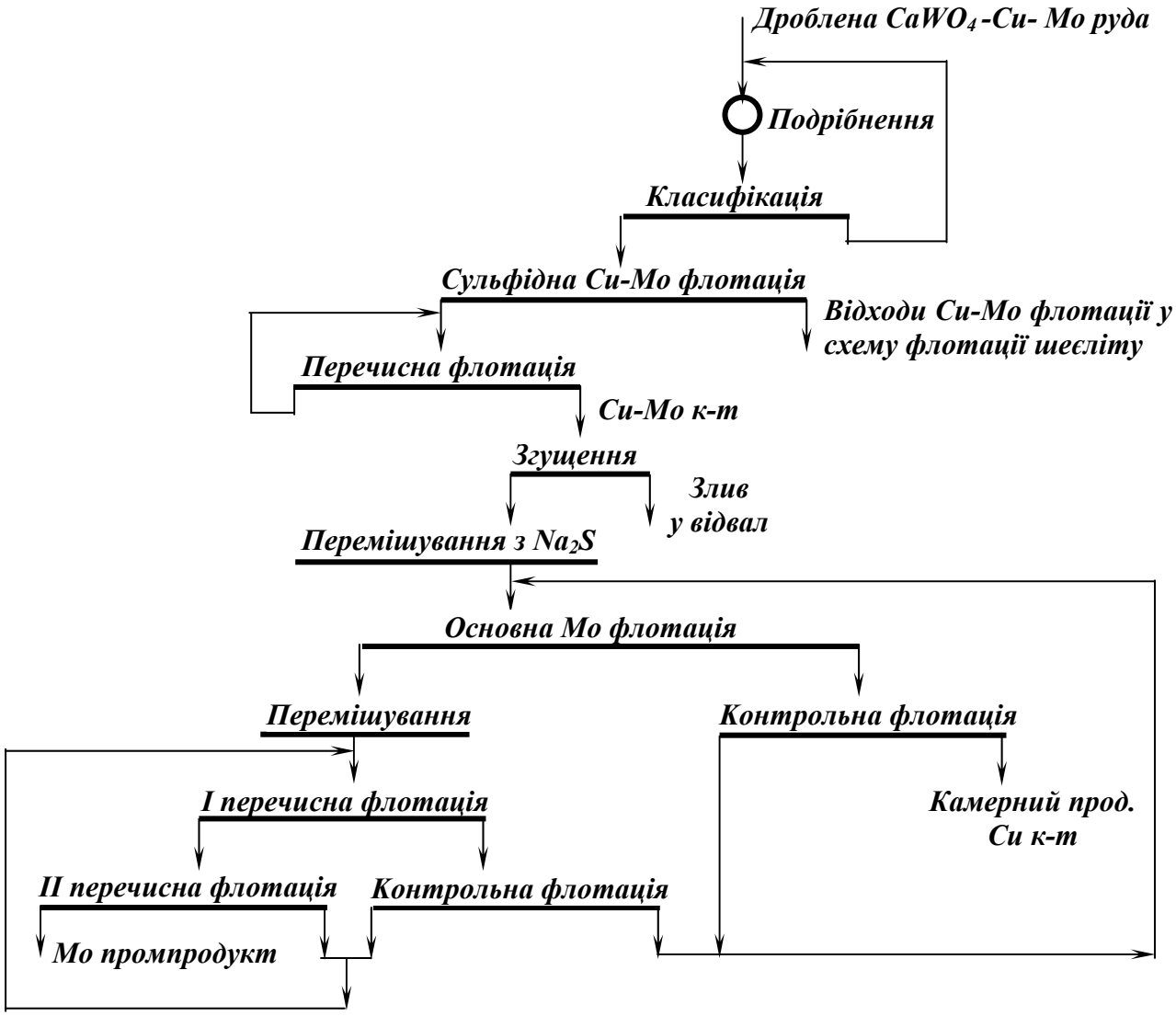


Рис. 6.26. Цикл колективної сульфідної мідно-молібденової флотації схеми переробки складних шеєлітових руд.

Відповідно до схеми подрібнена руда піддається колективній сульфідній мідно-молібденовій флотації з використанням бутилового ксантогенату, гасу й терпінеолу. Мідно-молібденовий концентрат після перечистки і згущення перемішується з сірчистим натрієм і з нього виділяється молібденовий промпродукт (після декількох перечисток). Для одержання кондиційного молібденового концентрату молібденовий промпродукт переробляють за наведеною на рис. 6.18 схемою. Мідний концентрат отримують у вигляді камерного продукту.

Відходи мідно-молібденової флотації є вихідним матеріалом для

флотації шеєліту за схемою, яка наведена на рис. 6.17. Після перемішування з олеїновою кислотою, гасом і рідким склом пульпа надходить на основну шеєлітову флотацію, відходи якої після контрольної операції є відвальними, а концентрат перечищають, згущують, пропарюють з рідким склом (за методом Петрова) для відділення шеєліту від супутніх кальцієвмісних мінералів і флотують з нього шеєліт. Отриманий шеєлітовий концентрат вилуговують для видалення фосфору.

При збагаченні вольфраміто-шеєліто-молібденових руд із крупним і тонким вкрапленням цінних мінералів застосовують гравітаційно-флотаційні схеми, за якими руду після дроблення і подрібнення піддають грохоченню.

Клас 2 – 10 мм збагачують у відсаджувальних машинах, відходи відсадки подрібнюють до –2 мм і разом із класом –2 мм вихідної руди збагачують на концентраційних столах.

Вольфраміто-шеєлітовий концентрат відсадки і концентраційних столів піддають доводці магнітною сепарацією (шеєліт виділяється у немагнітну фракцію), а відходи гравітації подрібнюють і з них флотують молібденіт та інші сульфіди. При вмісті в колективному гравітаційному концентраті вольфраміту, шеєліту і каситериту спочатку магнітною сепарацією виділяють вольфраміт, а шеєліто-каситеритовий концентрат розділяють флотогравітацією або електричною сепарацією, тому що каситерит є добрим провідником, а шеєліт – поганим.

Значна кількість вольфраму використовується для виробництва швидкорізальних спеціальних сталей, які зберігають високу твердість і зносостійкість при температурах до 650°C. Найбільш високоякісні інструментальні тверді сплави створюються з карбіду вольфраму методами порошкової металургії, вони зберігають високу твердість при нагріванні до 1100°C, що дозволяє суттєво підвищити швидкість різання.

Жароміцні й зносостійкі сплави вольфраму з кобальтом і хромом застосовують для покриття деталей машин, що сильно зношуються (клапани авіадвигунів, лопаті турбін). Сплави вольфраму з молібденом, танталом, ніобієм застосовують як жароміцні матеріали в авіаційній і ракетній техніці.

Сплави вольфраму з нікелем і міддю застосовують у радіотерапії для захисту від γ-промінів, а також для виготовлення контейнерів, призначених для збереження радіоактивних ізотопів.

Чистий вольфрам (дріт, стрічки та ін.) застосовується у виробництві електроламп, радіоелектроніці, рентгенотехніці. Вольфрамовий дріт і прутки слугують електронагрівачами у високотемпературних печах.

Деякі хімічні сполуки вольфраму застосовують у текстильній промисловості для обважнення тканин, виготовлення вогнетривких і водостійких тканин та ін.

6.5.2. Флотація апатитових руд

Родовища фосфатної сировини за мінералого-петрографічними ознаками поділяють на апатитові й фосфоритові.

Апатитові й апатитвмісні родовища за умовами утворення поділяють на ендогенні, екзогенні та метаморфізовані. Серед ендогенних розрізняють магматичні, карбонатитові, пегматитові, контактово-метасоматичні, гідротермальні й вулкано-осадові родовища, які об'єднують у декілька рудних формацій. Вони пов'язані з магматичними гірськими породами центральних інтрузій апатитових нефелінових сієнітів, ультраосновних лужних порід, лужних габроїдів, лужних і нефелінових сієнітів. До екзогенних належать родовища вивітрювання. Метаморфізовані родовища приурочені до апатит-кварц-діопсидової та апатит-доломітової формацій. Найбільше промислове значення відіграють магматичні й карбонатитові родовища. В Україні апатитові руди є в Запорізькій, Харківській, Чернігівській та Івано-Франківській областях.

До складу апатитових руд входять такі основні мінерали, як апатит $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH)$, нефелін $KNa_3[AlSiO_4]_4$, сфен $CaTiO[SiO_4]$, егірин-авгіт $NaFe[Si_2O_6]-Ca(Mg,F,Al)(Si_2O_6)$, титаномагнетит $(Fe,Ti)Fe_2O_4$.

Усі мінерали апатитових руд є полярними несульфідними мінералами, їхні флотаційні властивості близькі якісно, але відрізняються кількісно. Чітко виражений йонний характер зв'язків у кристалічній ґратці цих мінералів обумовлює їхню високу хімічну активність щодо збирачів аніонного типу і одночасно високу природну гідрофільність.

Апатитові руди майже всіх родовищ є продуктом вторинних змін рядових руд у тектонічно зруйнованих зонах. У цих рудах апатит, як правило, незмінний. Але нефелін під дією різних гідротермальних процесів сильно зруйнований і утворює скупчення тонколускатих глиноподібних мінералів, які при дробленні й подрібненні дають велику кількість високодисперсних шламів, що шкодять флотації. За вмістом P_2O_5 апатитові руди розділяють на багаті (більше 18 %), бідні (5 – 8 %) й убогі (3 – 5 %). У комплексних рудах апатит може бути присутнім як головний компонент (або один з головних), як другорядний або як супутня домішка. Видобуток апатитових руд здійснюється як відкритим, так і підземним способом. До легкозбагачуваних на-

лежать апатит-силікатні руди (апатит-нефелінові, апатит-егіринові та ін.), до важкозбагачуваних – карбонатні та руди кори вивітрювання [12, 14, 18, 36, 37].

Технологічна схема збагачення апатиту (рис. 6.27) включає три стадії дроблення в конусних дробарках у відкритому циклі з попереднім грохоченням у кожній стадії.

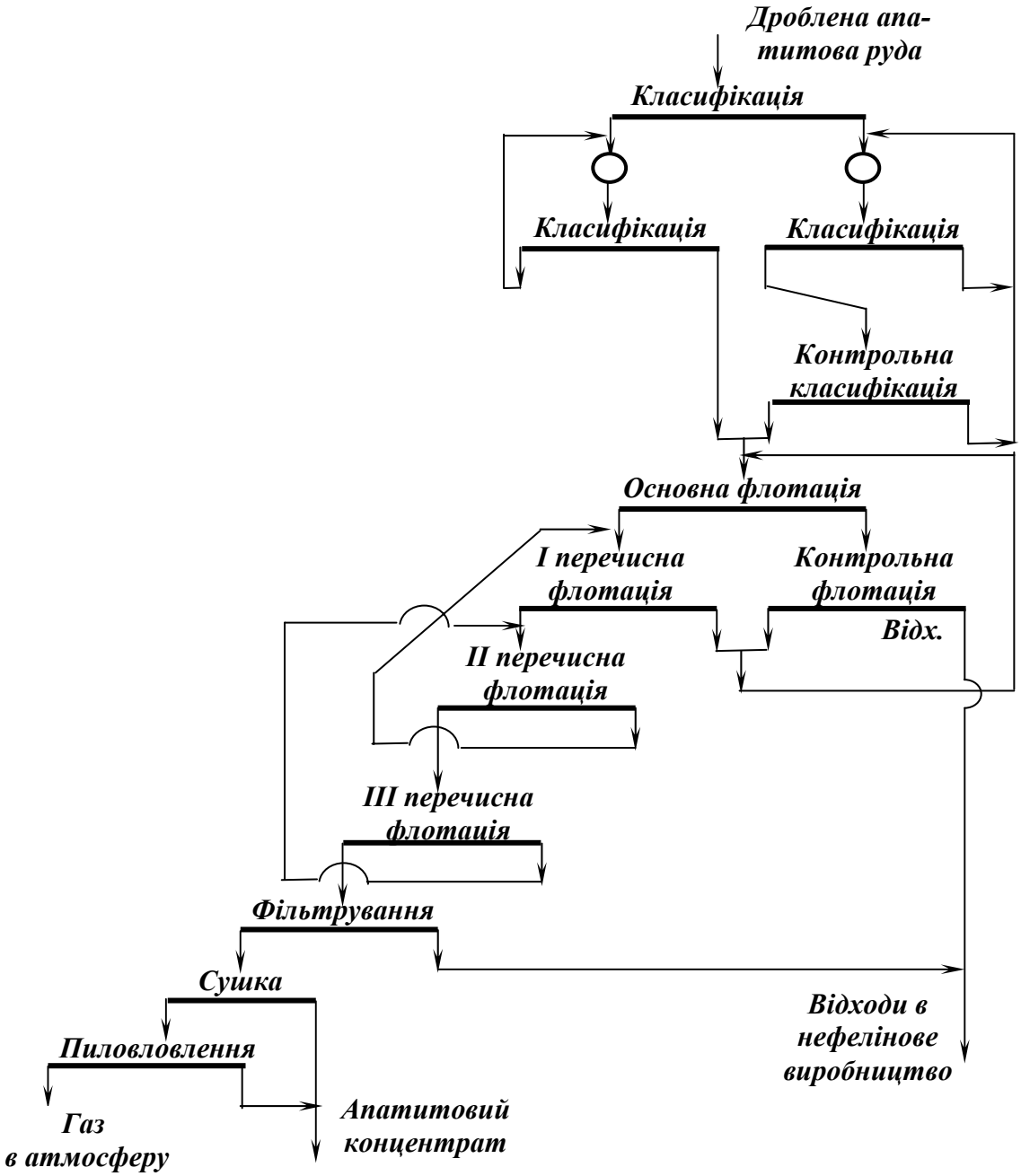


Рис. 6.27. Технологічна схема збагачення апатитової руди.

Дроблена до 30 мм руда надходить на подрібнення в кульових млинах до крупності 45–55 % класу – 0,074 мм. Подрібнена руда надходить на флотацію, яка є основним методом збагачення апатитових руд. Схема флотації включає основну, контрольну і три перечисні операції. Основний реагент-збирач при флотації апатиту – омилена

суміш дистильованого талового масла, сирого талового масла, вторинного масляного гудрону, окисненого петролатуму та технічних жирних кислот. Ця суміш має властивості не тільки збирача, але й спінювача. Для повноти омилення компонентів суміші створюється надлишкова лужність розчину. Реагент омилювач (150–200 г/т) подається в основну і контрольну флотацію. Для підвищення ефективності процесу флотації застосовують також реагенти-регулятори – рідке скло (50–200 г/т) і поверхнево-активний реагент – ОП-4 (5–20 г/т).

Оптимальні умови флотації досягаються в пульпі при *pH* = 9,5–10. Лужність пульпи регулюється подачею в основну флотацію їдкого натру або соди (70 – 80 г/т) .

Флотаційний апатитовий концентрат, що містить 45–50 % твердого, спрямовують на фільтрування в барабанні вакуум-фільтри з внутрішньою фільтруючою поверхнею. Для інтенсифікації процесу фільтрування подається коагулянт – 20–30 %-ний розчин залізного купоросу. Осад вакуум-фільтрів сушать у барабанних сушарках до вологості 0,5–1,5 %. Гази, що відходять з сушарок, перед видаленням в атмосферу піддають чотиристадійному очищенню від пилу. Коефіцієнт корисної дії системи пиловловлення складає 99,8 – 99,9 %.

Піски контрольної класифікації і злив знешламлювання є відвальними продуктами. Злив контрольної класифікації і піски знешламлення після згущення спрямовують на флотацію (зворотну). Як збирач застосовують сире талове масло (1 – 2,5 кг/т), як регулятор *pH* середовища – їдкий натр (1 кг/т). Флотаційний нефеліновий концентрат (камерний продукт) доводять магнітною сепарацією на барабанних сепараторах для виділення сильномагнітних мінералів. Концентрат спрямовують на фільтрування в барабанні вакуум-фільтри з внутрішньою фільтруючою поверхнею. Для інтенсифікації процесу фільтрування подається коагулянт – хлористий кальцій (2 кг/т). Осад вакуум-фільтрів сушать у барабанних сушарках до вологості 0,5 – 1,5 %. Гази, що відходять з сушарок, перед видаленням в атмосферу піддають тристадійному очищенню від пилу.

З апатитових руд усіх типів можна одержати концентрати з вмістом P_2O_5 30 % і більше при вилученні до 98 %. Технічні вимоги до апатитового концентрату наведені в табл. 6.16.

Anamum в основному використовують для виробництва фосфорних добрив (суперфосфату, амофосу та ін.). Крім того, апатит слугує сировиною для виробництва фосфатної кислоти, жовтого фосфору, різних солей; застосовується в металургійній, керамічній, скляній та хімічній промисловостях.

Таблиця 6.16. – Технічні вимоги до апатитового концентрату за ГОСТ 22275-76

Матеріал	Вміст, %					Залишок на ситі з сіткою 16 мм, не більше, %
	P_2O_5, не менше	FeO, не більше	Fe_2O_3, не більше	Al_2O_3, не більше	W_t^r, не більше	
Концентрат апатитовий	39,4	3,0	3,0	3,0	$1 \pm 0,5$	11,5

Відходи апатитових комплексних руд слугують сировиною для виробництва *нефелінового концентрату*. Технологічна схема нефелінового виробництва (рис. 6.28) включає класифікацію відходів апатитового виробництва в гідроциклонах з подальшою класифікацією пісків і знешламленням зливу.

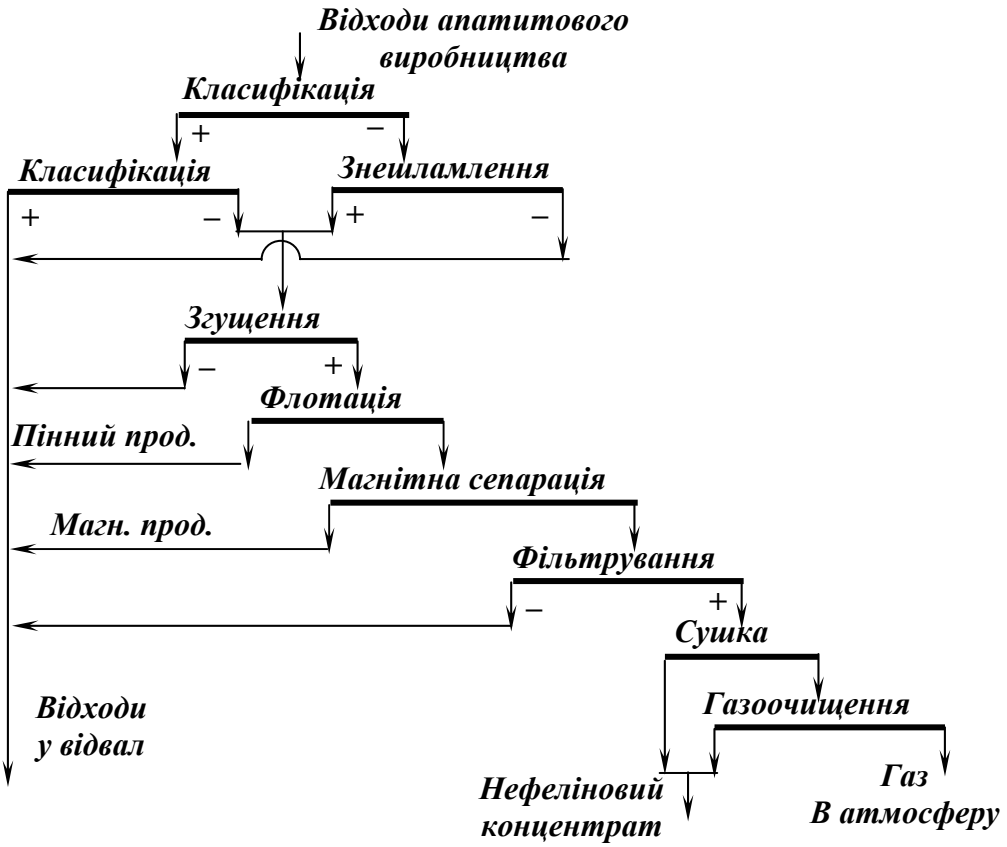


Рис. 6.28. Технологічна схема виробництва нефелінового концентрату.

Нефелін у великих масштабах використовується для одержання глинозему з побіжним виробництвом соди, поташу, силікагелю, белітових шламів (сировина для високоякісних цементів), а також ультрамарину. Нефелін – замінник польового шпату в скляній промисловості; використовується також як добриво для кислих ґрунтів.

6.5.3. Флотація баритових руд

Родовища баритових руд поділяються на власне баритові, комплексні та переважно сульфідно-баритові. До перших належать ті, у яких барит є єдиним або найголовнішим корисним компонентом. Власне баритові руди за мінеральним складом поділяються на істотно баритові, кварц-баритові, кальцит-баритові та ін. У вигляді домішок у них присутні оксиди заліза, сульфіди свинцю, цинку, міді, золото. Концентрації домішок можуть досягати значень, що являють інтерес при комплексній переробці руд. До складу баритових руд може входити вітерит (до декількох десятків відсотків). Комплексні баритові руди поділяються на барито-флюоритові, барито-поліметалічні, барито-целестинові та ін. З цих руд барит вилучають як попутний компонент [12, 31, 32, 36, 37].

Характеристика основних баритових мінералів наведена в табл. 6.17.

Таблиця 6.17. – Характеристика основних баритових мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Ba, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Барит	$BaSO_4$	58,8	4500	3,0 – 3,75
Вітерит	$BaCO_3$	69,5	4200 – 4300	3,0 – 3,75
Бариліт	4 $[BaBe_2Si_2O_7]$	42,5	4300 – 4700	7,0

За умовами утворення виділяють такі генетичні типи родовищ баритових руд:

– гідротермальні, середньо- і низькотемпературні, серед яких найбільш поширені жильні;

– метасоматичні, які набувають усе більшого значення;

– родовища вивітрювання, елювіальні й делювіальні розсипи.

Основним промисловим мінералом барію є барит.

Барит належить до легкофлотованих мінералів. Його флотованість олеїновою кислотою і сумішшю карбонових кислот покращується в лужному середовищі (при $pH > 7$). Солі двовалентних (міді, свинцю, цинку) і тривалентних металів (заліза, алюмінію) депресуюче діють на флотацію бариту. Суміш рідкого скла і хромату калію депресує барит при невеликих витратах. Органічні реагенти (танін, декстрин, крохмаль, глюкоза, сульфіцелюлоза) депресують барит тільки в сильнолужному і кислому середовищі та є активаторами його флотації при $pH = 7 – 9$.

На практиці барит флотується у лужному середовищі олеїновою кислотою, таловим маслом у суміші з гасом, сульфатним маслом, нафтеновими кислотами або алкілсульфатами при витраті 0,5 – 1,5 кг/т.

Найбільшою селективністю володіють алкілсульфати з аполярним ланцюгом, що містить 15 – 17 атомів вуглецю. Найлегше барит вилучається з руд, де пуста порода представлена кварцом і силікатами, які легко депресуються при невеликих витратах рідкого скла. Одночасно рідке скло дещо активує флотацію бариту. Витрати депресора різко зростають (до 1,5 – 4 кг/т) при збільшенні в руді вмісту карбонатів кальцію і магнію. Витрати всіх реагентів знижуються при застосуванні збирача – дитіофосфату (100 – 150 г/т), який забезпечує можливість флотації у твердій воді без попереднього знешламлення. Оскільки підвищена концентрація рідкого скла депресуюче діє і на флотацію бариту, то при значному вмісті карбонатів кальцію і магнію в руді доцільною виявляється або обробка промпродуктів в окремому циклі, або обробка чорнового концентрату за методом М. С. Петрова. Цей метод полягає у пропарці попередньо згущеного (до 50 – 60 % твердого) концентрату протягом 30 – 60 хв. у розчині рідкого скла (0,3 – 2 %) при температурі 80 – 85°С, розведенні холодною водою до 25 – 40°С і подальшої флотації бариту. У процесі пропарки збирач десорбується з поверхні забруднюючих концентрат частинок кальцієвих мінералів та їхня флотація майже повністю депресується. Якщо в руді міститься значна кількість окиснених мінералів заліза, флотацію бариту проводять у содовому середовищі (при pH = 11) карбоксильним збирачем у присутності метасилікату натрію (0,5 – 1 кг/т).

У більшості випадків барит вилучається з поліметалічних руд (див. рис. 6.24). Схеми флотаційного вилучення бариту (рис. 6.29) досить прості.

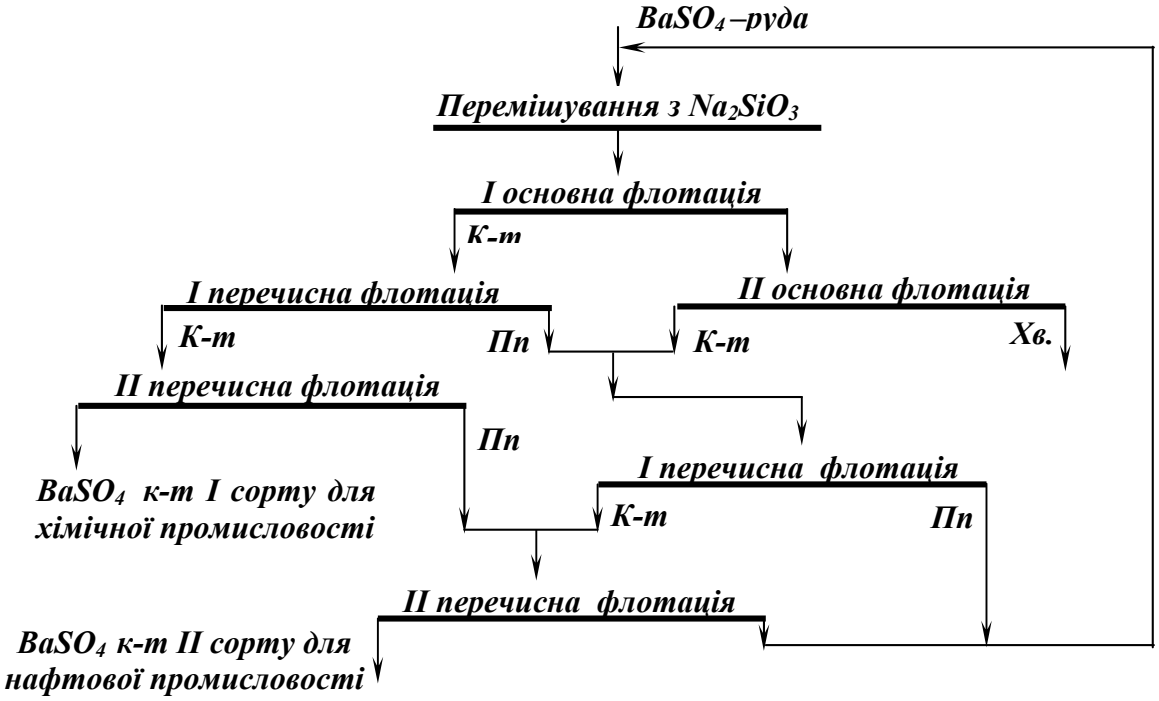


Рис. 6.29. Схема флотації баритової руди.

Вони передбачають основну, контрольну та дві-три перечисні операції. Іноді концентрат останньої перечисної флотації піддається класифікації в гідроциклонах, піски яких є концентратом для нафтової промисловості. Зі зливу гідроциклонів після двох-трьох перечисних операцій отримують концентрат для хімічної промисловості.

Технічні вимоги до баритової продукції наведені в табл. 6.18 та 6.19.

Таблиця 6.18. – Технічні вимоги до бариту за ГОСТ 4683-74

Марка бариту	Вміст, %					
	$BaSO_4$, не менше	вологи, не більше	Домішок, не більше			фракції – 5 мкм, не більше
			SiO_2	Fe_2O_3	водорозчинні солі	
КБ-1	95	2	1,5	0,5	0,25	5
КБ-2	92	2	1,5	1,0	0,30	5
КБ-3	90	2	2,5	1,5	0,35	10
КБ-4	87	2	3,5	2,0	0,40	15
КБ-5	85	2	4,5	2,5	0,45	20
КБ-6	80	2	4,5	2,5	0,45	20

Примітка: ГОСТ 4683-74 визначає вимоги до баритової продукції для хімічної, електротехнічної і лакофарбової промисловостей.

Таблиця 6.19. – Технічні вимоги до баритового обважнювача флотаційного, отримуваного при збагаченні руд кольорових металів, за МРТУ 48-6-17-72

Марка баритового обважнювача флотаційного	Густина, кг/м^3, не менше	Вміст, %						
		$BaSO_4$, не менше	вологи, не більше		водорозчинних солей, не більше		класу +0,09 мм, не більше (за ГОСТ 3584-73)	класу 0,005 мм, не більше
			у підсушеному	у непідсушеному	усього	у тому числі кальцію		
БУФ В	4250	90	5	14	0,30	0,05	4	8
БУФ-1	4200	не нормується	5	14	0,35	0,05	6	10
БУФ-2	4100	«	5	14	0,40	0,05	6	15
БУФ-3	4000	«	5	14	0,45	0,05	8	20

Примітки: 1. Баритовий обважнювач густиною 3800 – 3990 кг/м^3 відвантажується за узгодженням між постачальником і споживачем.

2. Відвантаження вологого баритового обважнювача провадиться у терміни, узгоджені зі споживачем.

3. Тонкість помелу (залишок на ситі № 9) за ГОСТ 3584-73 більше 9 % дозволяється за узгодженням між постачальником і споживачем.

4. Концентрати застосовуються для підвищення густини бурових розчинів при проходженні нафтових і газових свердловин.

Отримані баритові концентрати використовують у хімічній і лакофарбовій промисловостях або як обважнювач при бурінні нафтових свердловин. Високосортні концентрати для хімічної промисловості містять до 95 % бариту. Густина концентрату для нафтової промисловості має складати 4100 – 4300 кг/м^3.

6.5.4. Флотація фосфоритових руд

Фосфоритні руди відрізняються складним мінералого-петрографічним складом, що обумовлюється високою дисперсністю вкраплення, мінливістю властивостей фосфатної речовини і різноманіттям його поєднання з різними мінералами, які часто мають близькі з фосфатом властивості [16, 31, 32, 37]. Основними фосфатними мінералами є флуорапатит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, флуоркарбонатапатит $Ca_{10}(PO_4)_{6-n}(CO_3O)_n$, гідроксилапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, карбонатапатит $2Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot 0{,}5H_2O$, франколіт $C_{10}P_{5,2}C_{0,8}O_{23,2}F_{1,8}OH$, курскіт $C_{10}P_{4,8}C_{1,2}O_{22,8}(F_2OH)_{3,2}$.

Окрім фосфатів кальцію, до складу фосфатів входять нефосфатні мінерали: основні – доломіт, кальцит, кварц, халцедон, глауконіт; другорядні – глинисті, алюмосилікатні, залізисті мінерали (пірит, гідроксиди заліза), органічна речовина. За вмістом P_2O_5 розрізняють багаті (понад 24 %), середні (18 – 24 %) і бідні (менше 18 %) фосфоритові руди. Вміст Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 має значення лише при хімічній переробці фосфатів. За насиченістю фосфатами та текстурними особливостями фосфоритні руди поділяють на жовнові (конкреційні), зернисті, черепашкові й масивні мікрозернисті.

Жовнові фосфорити (конкреційні утворення) складаються з уламків зерен кварцу, глауконіту, кальциту та інших мінералів зцементованих мікрокристалічним або аморфним фосфатом. В Україні жовнові фосфати представлені Синичино-Яремівським (Харківська область), Незвиським (Івано-Франківська область), Жванським (Хмельницька область) родовищами. Вміст P_2O_5 у них коливається від 12 до 38 %.

Зернисті фосфорити – породи, які містять різну кількість дрібних зерен або смужок фосфатів розміром до 2 мм, зцементованих глинисто-залізистим, кременистим або карбонатним цементом. Зернисті фосфорити знаходяться в Жванському родовищі. Потужність пластів родовищ складає від кількох десятків сантиметрів до 1 – 2 м, вміст P_2O_5 коливається від 7 до 16 %.

Черепашкові фосфорити – шари піщано-алевролітових порід із великим вмістом фосфатизованих черепашок. Потужність продуктивних шарів таких фосфатів становить 0,5–4 м, вміст P_2O_5 – 5–12 %.

Масивні мікрозернисті (пластові) фосфорити – однорідні породи, які містять мікрозерна і мікроконкреції фосфатної речовини розміром 0,01-0,1 мм, зцементовані фосфатно-карбонатним або фосфатно-кременистим цементом. За формою покладів – це пластові фосфорити потужністю до 10 – 15 м і високим вмістом P_2O_5 – 26-28%.

Видобуток фосфоритних руд здійснюється в основному відкритим способом, рідше підземним.

Складність фосфоритів як об'єктів переробки обумовлює різноманіття схем і режимів їх збагачення. Основний метод збагачення – флотація, але для одержання концентратів з підвищеним вмістом P_2O_5 можна застосовувати комбіновану схему з використанням флотації і випалу при температурі 850–950^oC.

Технологічна схема збагачення фосфоритових руд (рис. 6.30) включає двостадійне дроблення руди до крупності 50 мм у щокових дробарках, після чого дроблена руда спрямовується на дезінтеграцію в скрубер-бутарах. Надрешітний продукт (+ 3 мм) спрямовують у відвал, а підрешітний (0–3 мм) – на подрібнення в кульових млинах, які працюють у замкненому циклі зі спіральними класифікаторами. Крупність подрібненої руди (зливу класифікатора) складає не більше 30 – 40 % залишку на ситі 0,18 мм.

У процес подрібнення подається 5 %-ний розчин кальцинованої соди (не менше 2,5 кг/т) для зниження твердості води й утворення лужного середовища, а також 5 %-ний розчин рідкого скла (1,2 – 1,8 кг/т) для депресії флотації пустої породи (кварцу). Для видалення шламів злив класифікатора спрямовують на двостадійне знешламлення в гідроциклонах. Злив другої стадії знешламлення видаляється у відвал. Підготовлений за крупністю матеріал спрямовують на флотацію, яка ведеться при pH = 9–9,5. Як збирач використовують сире талове масло (1–1,5 кг/т), омилене каустичною содою, і тракторний гас (1–2 кг/т), який регулює структуру піни і сприяє флотації крупних частинок фосфориту.

Схема флотації включає основну, контрольну і дві перечисні операції. Для одержання товарного флотаційного концентрату необхідної крупності його перед згущенням у радіальному згущувачі додатково подрібнюють у кульовому млині, що працює в замкненому циклі з гідроциклонами. Згущений концентрат перекачується на барабанні вакуум-фільтри з внутрішньою фільтруючою поверхнею. Інтенсифікація процесу згущення досягається додаванням сірчаної кислоти (0,3 – 0,5 кг/т), а інтенсифікація процесу фільтрування – додаванням 5 – 7 %-ного розчину хлористого кальцію (0,5 – 0,7 кг/т). Осад вакуум-фільтрів подається в барабанні сушарки, де він висушується до вологи не більше 1 %.

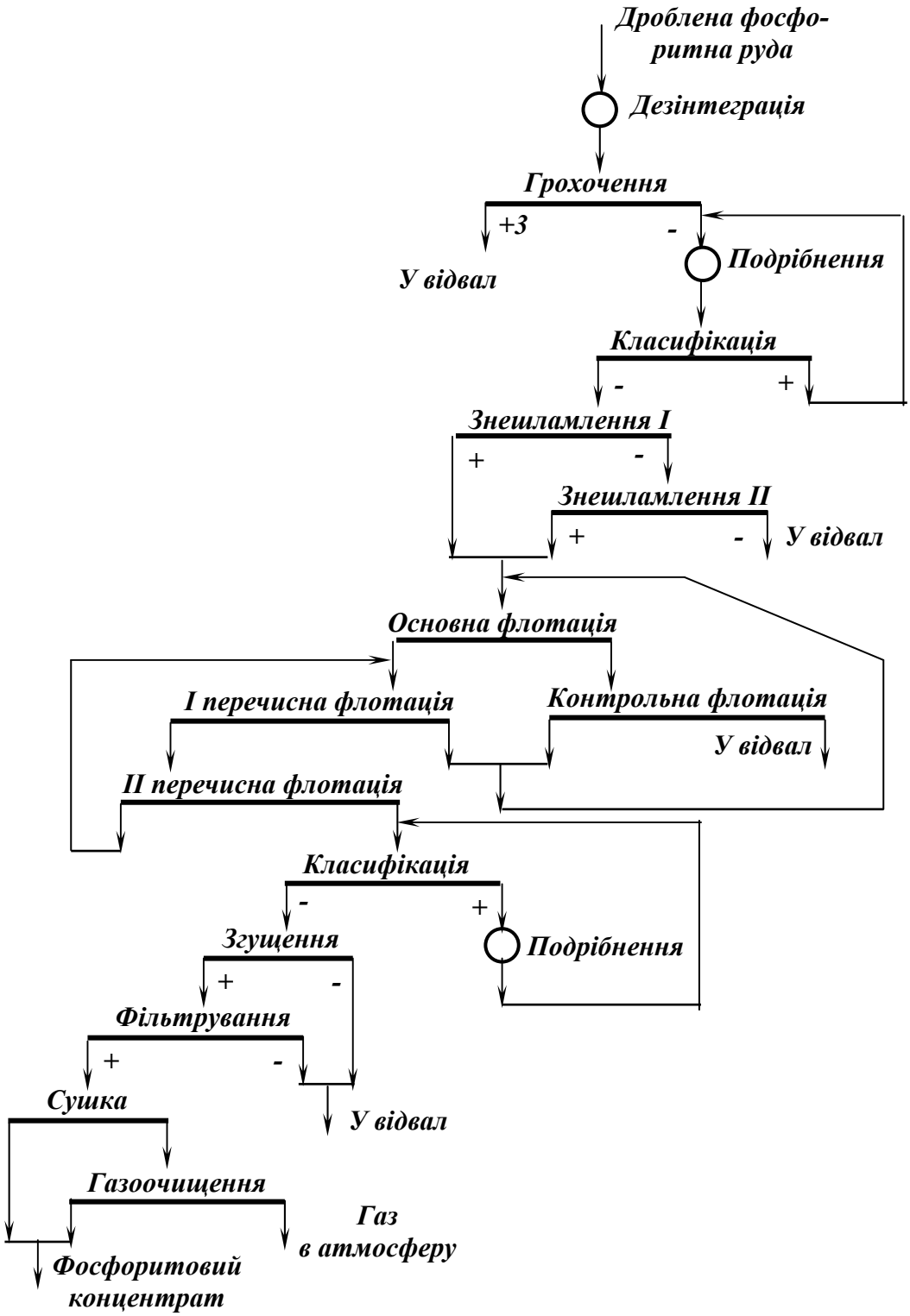


Рис. 6.30. Технологічна схема збагачення фосфоритної руди.

У результаті збагачення отримують концентрати двох видів: одні можуть бути використані безпосередньо без подальшої переробки, а інші – після хімічної або термічної переробки (табл. 6.20).

Таблиця 6.20. – Технічні вимоги до фосфатних продуктів, що виробляються збагачувальними фабриками

Показники	Фосфоритне борошно, ГОСТ 5716-74			Для хімічної переробки, ТУ 12-55-75	Для виробництва жовтого фосфору, ТУ 6-25-8-74
	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт		
Вміст, %:					
P_2O_5	29±1	23±1	20±1	До 28	21
CO_2	-	-	-	6±0,5	-
MgO	-	-	-	До 2,5	-
Fe_2O_3	-	-	-	-	До 3
P_2O_3	-	-	-	До 3	До 3
Нерозчинний залишок	-	-	-		15 – 18
Залишок на ситі 0,18 мм, не більше	10	10	10	20	14

До першої групи належить фосфоритне борошно з вмістом P_2O_5 28 – 30 %, у тому числі в розчинній формі не менше 25 %. Фосфоритне борошно використовують як добриво на кислих ґрунтах і, крім того, як нейтралізуючу добавку до суперфосфату. Фосфоритне борошно також ефективне на торф'яних ґрунтах, призначених для пасовищ і косовиць.

Для фосфоритів другої групи застосовують три основні способи розкладення: термічне відновлення, термічну переробку без відновлення і розкладення.

Термічне відновлення фосфору виконується нагріванням в електропечах до 1400 – 1600°С з коксом і діоксидом кремнію. Жовтий фосфор, що при цьому отримують, застосовується для виробництва фосфорної кислоти, червоного фосфору та інших сполук.

Термічна переробка фосфатів без відновлення застосовується з метою одержання термічних фосфатів: термофосфатів, кальцієвомагнієвих фосфатів і знефлуорених фосфатів, які використовуються як підгодівлі сільськогосподарських тварин і птиці.

Кислотна (хімічна) переробка фосфатів найбільш поширена при виробництві мінеральних добрив. При цьому використовується сірчана, рідше фосфорна та азотна кислоти. Загальна мета такої переробки – переведення важкорозчинних фосфорних сполук у більш легкорозчинні, отже, у фосфорні солі, що легко засвоюються рослинами.

6.5.5. Флотація флюоритових руд

Флюоритові руди поділяють на власне флюоритові та комплексні. Більшість промислових флюоритових руд входить до складу гідротермальних, ґрейзенових і карбонатитових родовищ. Відомі також пегматитові, гідротермально-осадові та залишкові руди. Усі флюоритові руди, за винятком залишкових, ендогенні. Флюоритові руди поширені в найрізноманітніших фізико-хімічних умовах – від магматичних до гіпергенних. Проте промислові концентрації утворюються при середньо- і низькотемпературних гідротермальних процесах, які пов'язані з кислими гранітоїдними породами. Форма рудних тіл плавикового шпату буває найрізноманітнішою і залежить не тільки від тріщин і порожнин, які він заповнює, але й від характеру вмісних порід. Середній промисловий вміст CaF_2 у рудах складає не менше 26 %. За мінеральним складом розрізняють суттєво флюоритові, карбонатно-флюоритові, барит-кальцит-польовошпат-флюоритові, сульфідно-флюоритові та перехідні родовища. Флюоритові руди, крім флюориту CaF_2 (плавикового шпату), містять кварц SiO_2, барит $BaSO_4$, кальцит $CaCO_3$, доломіт $MgCO_3$ та багато інших мінералів (галеніт PbS, сфалерит ZnS та ін.).

В Україні родовища флюоритових руд є в Донецької області (Покрово-Киреївське), а також у Приазов'ї, на Поділлі, Вінничині (Бахтинське, Новоселівське та ін.) [9].

Видобуток флюоритових руд здійснюють як підземним, так і відкритим способом. Технологія збагачення флюоритових руд залежить від якісних характеристик руди і сортності концентратів, що здобуваються [16, 32, 36, 37].

Основний метод збагачення флюоритових руд – флотація, рідко – гравітація (відсадка, збагачення у важких суспензіях).

Для багатих крупновкраплених руд застосовують ручне й автоматичне сортування в поєднанні з флотацією, що забезпечує одержання деякої кількості грудкового матеріалу, який використовується металургією як флюс. Концентрати металургійного сорту (вміст CaF_2 60 – 85 %) часто випускаються шляхом сортування високоякісної грудкової руди з подальшим подрібненням і розсівом. Низькосортна руда збагачується гравітаційними процесами і нерідко гравітаційні концентрати слугують вихідною сировиною для флотаційного збагачення.

Флюоритові концентрати керамічного й кислотного сортів одержують головним чином флотаційним методом. Технічні вимоги до плавикового шпату наведені в табл. 6.21.

Таблиця 6.21. – Технічні вимоги до плавикового шпату за ГОСТ 7618-70

Марка	Вміст, %				
	CaF_2, не менше	Домішки, не більше			
		SiO_2	$CaCO_3$	S	P
ФФ-97А ФФ-97Б	97	1 1,5	1,5	0,1	0,1
ФФ-95А ФК-95А ФГ-95А ФО-95А	95	1,5	2,0 –	0,2 0,15	0,1
ФФ-95Б ФК-95Б ФГ-95Б ФО-95Б	95	2,5	3,5 –	0,2 –	0,1
ФФ-92 ФФ-90	92 90	3 3	3 5	0,2 0,2	– –
ФК-92 ФГ-92 ФО-92	92	5	–	0,2	0,1
ФК-85 ФГ-85 ФО-85	85	10	–	–	
ФК-75 ФГ-75 ФГМ-75	75	20	–	0,3	0,3
ФК-65 ФГ-65	65	30	–	–	
ФР-55	55	Нормується за узгодженням між сторонами			
ФР-40	40				
ФР-30 ФР-20	30 20				

Технологічна схема збагачувальних фабрик варіюється залежно від наявності у вихідній сировині небажаних домішок і супутніх мінералів.

Технологічна схема флотаційного збагачення кварц-флюоритової руди (рис. 6.31) передбачає тристадійне дроблення до 25 мм та одностадійне подрібнення до крупності 55 – 60 % класу – 0,074 мм. Подрібнена руда надходить на флотацію.

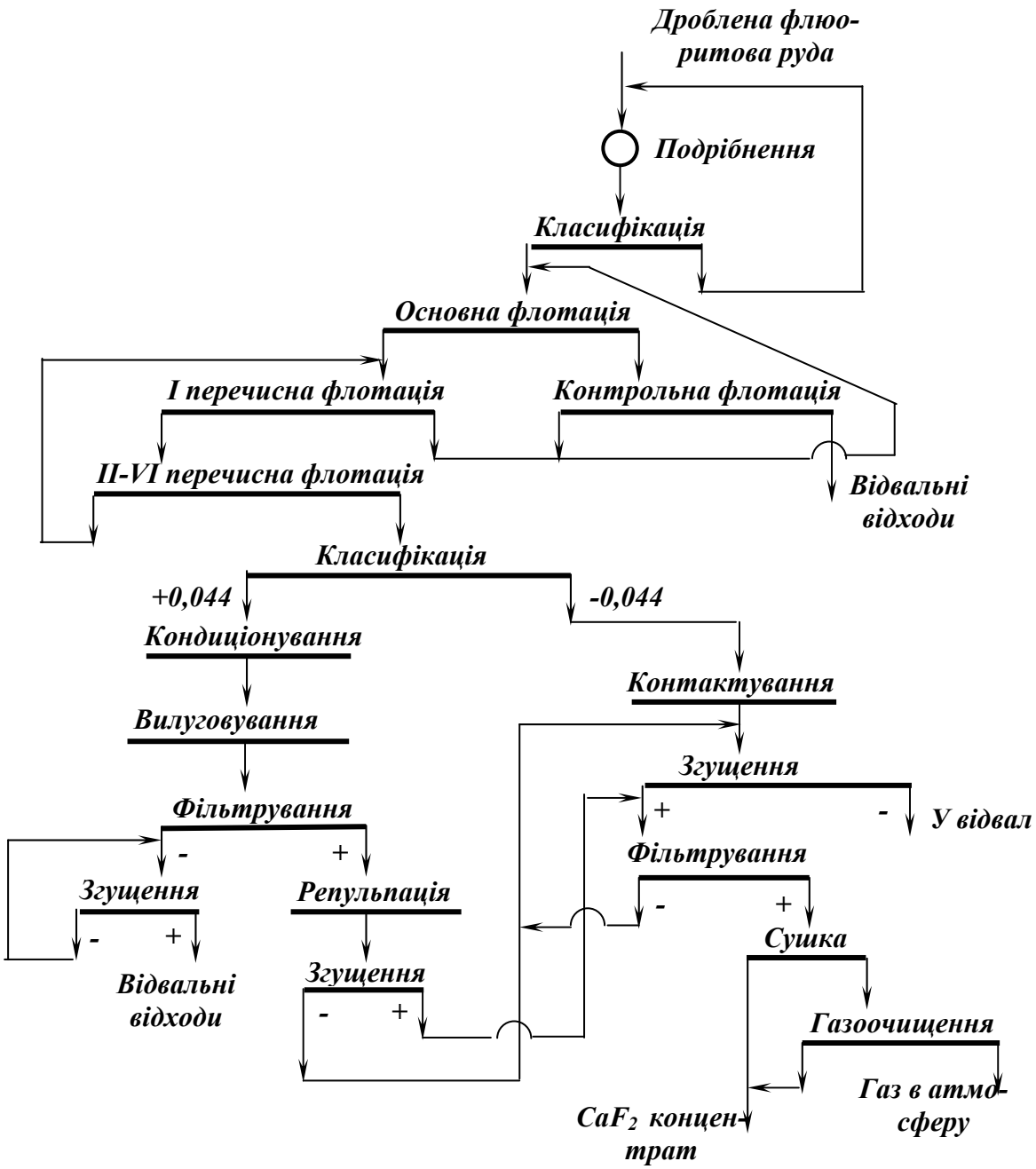


Рис. 6.31. Технологічна схема збагачення кварц-флюоритової руди.

Схема флотації складається з основної, контрольної і шести перечисних операцій. Флюорит флотується олеїновою кислотою, олеатом натрію та іншими аніонними збирачами (0,2 – 1 кг/т). Реагенти депресори пустої породи – рідке скло (0,2 – 3 кг/т), соду (0,5 – 1 кг/т), їдкий натр (0,4 – 1 кг/т), сірчанокислий алюміній (0,6 – 0,8 кг/т) – подають в операції подрібнення, основну й перечисні флотації. Як спінювач використовують соснове масло (30 – 40 г/т). Флотаційний процес ведеться на пом'якшеній воді при температурі 25 – 26°С.

Флюоритовий концентрат після шостої перечисної флотації кла-

сифікують у гідроциклонах. Фракція +0,044 мм, що містить основну кількість діоксиду кремнію і незначну кількість кальциту, спрямовується на автоклавне вилуговування 4 %-ним розчином каустичної соди при температурі 170°С і тиску 0,8 МПа. Фракція –0,044 мм, збагачена кальцитом, надходить у контактні чани, куди додається концентрований розчин біфлуориду амонію. Обробка в контактному чані ведеться при температурі 70°С.

Після фільтрування флюоритовий концентрат з вологістю 10–12 % спрямовують на сушку.

Переробка руд із нерівномірним крупним або агрегатним вкрапленням здійснюється за комбінованими гравітаційно-флотаційними схемами. Попереднє збагачення можна виконати з використанням важкосередовищного збагачення або відсадки, завдяки чому у відходи видаляється до 60 % матеріалу перед подрібненням і флотацією.

Більш складними є режими флотації карбонатно-флюоритових руд, особливо тих, що містять тонкозернисті кальцит і вапняк. Селекція при флотації ускладнюється зі збільшенням карбонатного модуля (відношення вмісту CaF_2 до вмісту $CaCO_3$ у руді). Малокарбонатні руди (карбонатний модуль від 15 до 10) флотуються із застосуванням підвищеної витрати силікату натрію Na_2SiO_3. Для селективної флотації середньокарбонатних руд (карбонатний модуль від 9,9 до 1,0) необхідне застосування більш сильних депресорів кальциту, вапняку та інших карбонатів. Вибіркове депресування кальциту й вапняку досягається послідовним уведенням у лужну пульпу (їдкий натр 0,4 – 0,6 кг/т) двох депресорів – силікату натрію Na_2SiO_3 з модулем 2,6 – 2,8 (0,45 – 0,6 кг/т) і через декілька хвилин сірчанокислого алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ (0,7 кг/т). Окрім того, при флотації руд у цьому режимі необхідно суворо витримувати тривалість контактування пульпи з кожним із депресорів. Одночасне введення у пульпу з силікатом натрію декстрину (0,6 кг/т) активує флотацію флюориту. Особливе значення має введення декстрину при збагаченні карбонатно-флюоритових руд з невеликим вмістом бариту, який депресується декстрином. Багатокарбонатні руди (карбонатний модуль менше 1,0) збагачуються за комбінованими гравітаційно-флотаційними схемами. Важкосередовищною сепарацією в легку фракцію видаляється значна частина карбонатів, а важка фракція, яка разом із дріб’язком представляє мало- або середньокарбонатну флюоритову руду, спрямовується на флотацію. Флотація здійснюється за схемами, що застосовуються для переробки середньокарбонатних руд, але з більшою кількістю перечисних операцій.

Флюорито-баритові руди збагачують як за схемою прямої селективної флотації бариту і флюориту (рис. 6.32), так і за схемою з попе-

редньою колективною флотацією обох мінералів (рис. 6.33) і подальшим виділенням у пінний продукт флюориту.

За схемою прямої селективної флотації (рис. 6.32), по-перше, флотують флюорит олеїновою кислотою (0,2 кг/т) у присутності рідкого скла (0,8–1 кг/т) при депресії бариту хромпіком (0,15–0,25 кг/т) і декстрином (0,6–1,5 кг/т); по-друге, алкілсульфатом (до 0,4 кг/т) флотують барит при депресії мінералів пустої породи. Депресія породних мінералів здійснюється у сильнолужному середовищі, яке утворюється їдким натром (0,4–0,6 кг/т).

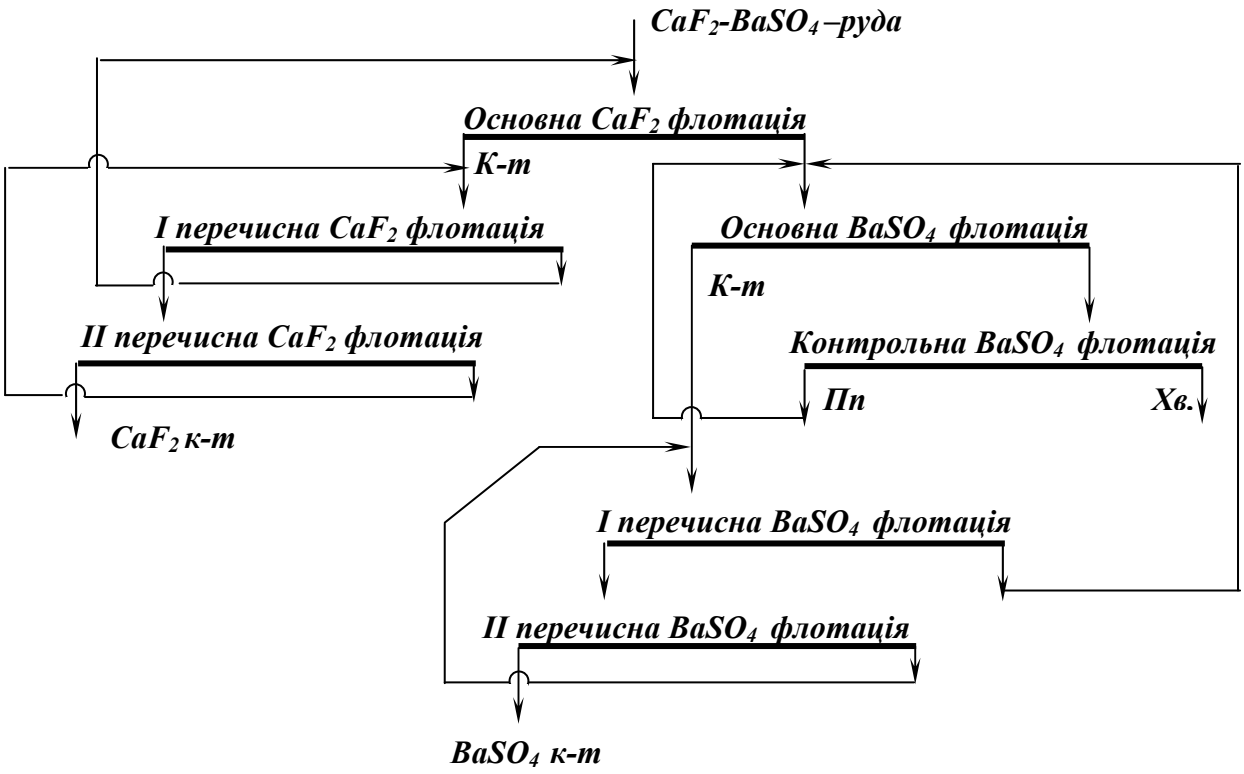


Рис. 6.32. Схема прямої селективної флотації флюорито-баритової руди.

Як спінювач у схемах флотації флюорито-баритових руд використовують соснове масло (0,04 кг/т).

Для флотаційного збагачення флюорито-баритової руди з порівняно невеликим вмістом бариту більш раціональною є схема, за якою спочатку флотують барит при невеликих витратах алкілсульфату, а потім у присутності рідкого скла олеїновою кислотою флотують флюорит. Для кращого вилучення зернистого бариту і зниження стійкості піни .подрібнена руда перед баритовою флотацією знешламлюється.

За схемою з попередньою колективною флотацією (рис. 6.33) колективний барито-флюоритовий концентрат розділяється при депресії бариту таніном і сіллю закисного заліза, декстрином і біхрома-

том калію, карбоксиметилцелюлозою і сірчанокислим алюмінієм, декстрином або крохмалем. Селективність розділення можна підвищити застосуванням слабокислого середовища (pH = 4,6 – 4,8) і підігрівом пульпи до 40 – 45°С.

Флюоритові концентрати застосовують у металургії як флюс, у хімічній промисловості вони слугують джерелом одержання флуору та його сполук (штучний кріоліт, плавикова кислота та ін.). Використовують також флюоритові концентрати в цементній промисловості, у скляному й емалевому виробництвах, при виготовленні електродних покрить і зварювальних флюсів.

Флюоритовий концентрат, призначений для хімічної промисловості, повинен містити не менше 92 – 95 % CaF_2 і не більше 1,5 – 3 % SiO_2, 2 – 3 % $CaCO_3$ та 0,2 % S. У металургії можна застосовувати концентрат з меншим вмістом CaF_2, але він повинен бути крупнозернистим.

Концентрати, які використовують для покриття зварювальних електродів, повинні містити не більше 0,1 % S та 0,015 % F.

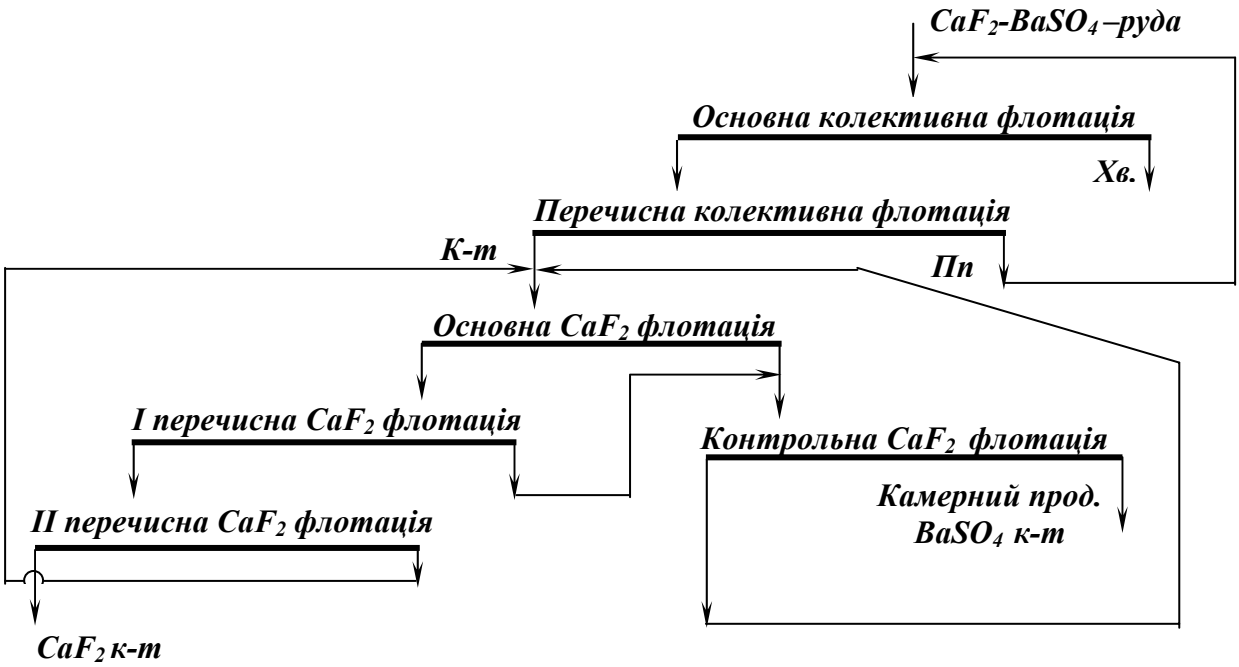


Рис. 6.33. Схема збагачення флюорито-баритової руди з попередньою колективною флотацією.

Прозорі бездефектні кристали флуору використовують як оптичний матеріал для виготовлення лінз, призм, об’єктивів мікроскопів. Природний кольоровий флюорит застосовують як матеріал для декоративних і ювелірних виробів.

6.6. Флотація оксидів металів

Оксиди мінералів являють собою численну і різноманітну групу. Флотація застосовується для вилучення з руд оксидів заліза, марганцю, хрому, титану, танталу, ніобію, олова, алюмінію, урану, торію та ін. Порівняно з попередніми групами мінералів оксиди мають більшу гідрофільність та вимагають більш ретельного регулювання умов флотації, а в деяких випадках і застосування більш ефективних реагентів для селективної флотації.

6.6.1. Флотація залізних руд

За мінеральним складом рудної частини залізні руди поділяються на магнетитові, гематитові, бурозалізнякові та сидеритові. За вмістом заліза руди поділяються на бідні (вміст заліза до 46 %) і багаті (вміст заліза понад 57 %).

Основні промислові мінерали заліза – магнетит, гематит, мартит, гетит, бурі залізняки і сидерит. Характеристика основних залізних мінералів наведена в табл. 6.22.

Таблиця 6.22. – Характеристика основних залізних мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Fe, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Магнетит	Fe_3O_4	72,4	5100	6,0
Гематит	Fe_2O_3	70,0	5100	6,0
Мартит	Fe_2O_3	70,0	5100	6,0
Гетит	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	63,0	3800	5,0
Бурі залізняки	$nFe_2O_3 \cdot mH_2O$	66,5	3800	5,4
Сидерит	$FeCO_3$	48,3	3800	4,0

Крім основних мінералів, залізні руди містять значну кількість домішок: корисних (*Ni, Co, Mn, W, Mo, Cr, V* та ін.) і шкідливих (*S, P, Zn, Pb, As, Cu*).

В Україні залізні руди зосереджені в Криворізькому та Керченському залізорудних басейнах, Криворізько-Кременчуцькій, Білозерсько-Оріхівській, Одесько-Білоцерківській металогенічних зонах, Приазовській та Придніпровській металогенічних областях (сумарно розвідані запаси 40,1 млрд т, прогнозні – 30,4 млрд т, потенційні – 133,5 млрд т) [8].

Для збагачення залізних руд використовують методи магнітної сепарації і гравітації. Флотація застосовується для збагачення тонковкраплених гематитових, мартитових і бурозалізнякових руд, вилучення тонковкраплених слабомагнітних оксидів заліза з відходів маг-

нітної сепарації, доводки бідних концентратів гравітаційного збагачення й отримання «суперконцентратів» для акумуляторної промисловості та порошкової металургії [13, 31 – 33, 36, 37].

Усі залізні мінерали можуть флотуватися оксигідрильними збирачами. Оскільки залізні руди є відносно дешевою сировиною, то при їхній флотації застосовують найдешевші збирачі з групи жирних, нафтенових кислот, оксикислот або побічні продукти різних галузей промисловості, з яких найбільше розповсюдження отримали талове масло і сульфатне мило. Для зниження чутливості жирних кислот до солей твердості води застосовують добавки емульгаторів (реагенти типу ОП) та алкілсульфатів. При високій концентрації солей твердості в пульпі більш доцільне застосування нечутливих до них оксикарбонових кислот. Підвищення селективності оксигідрильного збирача при флотації залізних руд спостерігається при збільшенні кількості подвійних зв'язків у його аполярному ланцюгу або при введенні атома азоту в його молекулу.

Флотованість мінералів заліза знижується зі збільшенням вмісту зв'язаної води і зменшенням щільності структури. У звичайних умовах спостерігається такий ряд флотованості оксигідрильними збирачами: сидерит > гематит > мартит > магнетит > гетит. Попереднє окиснення магнетиту спричиняє збільшення вмісту тривалентних йонів заліза в поверхневому шарі, що покращує його флотованість.

Гідроксильні йони, катіони лужноземельних металів і рідке скло депресують, а сода активує флотацію всіх залізних мінералів. Органічні депресори – крохмаль, карбоксиметилцелюлоза та інші аналогічні реагенти депресують флотацію заліза як при аніонному, так і при катіонному збирачах. Ці особливості флотаційної поведінки мінералів заліза використовують при їхньому відділенні від породи, яка представлена кварцом, польовим шпатом, амфіболами, піроксенами, хлоритами, гранатом, епідотами, олівінами, кальцитом у різному співвідношенні залежно від генезису родовища.

При флотації залізних руд застосовують три основні методи: пряму аніонну, зворотну аніонну або катіонну флотацію.

Пряма аніонна флотація оксидів заліза здійснюється при значеннях *pH* = 6 – 7 в операціях основної і контрольної флотації і *pH* = 5,5–6 у перечисних операціях. Для регулювання *pH* застосовують сірчану кислоту. Для депресії мінералів породи використовується рідке скло або колоїдна кременева кислота (до 1 кг/т). Селективність дії рідкого скла зростає з додаванням солей алюмінію, міді та ін. Якщо в руді міститься апатит, то флотація буде кращою у слабокислому середовищі при добавках флуоридів або флуорсилікатів. Для нейтралізації дії солей твердості, які зв'язують збирач, активують пусту породу і депресують оксиди заліза, додатково подають у невеликій кількості фосфатні сполуки, сірчистий натрій та ін. Витрати збирача залежать

від пористості корисних мінералів і досягають 1 кг/т при флотації найбільш пористих з них – гідроксидів заліза, які флотуються з меншою ефективністю, ніж гематит і мартит. При наявності у руді силікатів заліза, значної кількості апатиту, кальциту й ангідриту, які при прямій аніонній флотації переходять у концентрат і забруднюють його, доцільніше застосовувати зворотну флотацію.

Як правило, при прямій флотації аніонним збирачем необхідне попереднє знешламлення руди, оскільки суттєвий вміст у ній гідроксидів заліза спричиняє значні втрати заліза.

Зворотна аніонна флотація мінералів породи здійснюється у сильнолужному вапняному середовищі (pH = 11). Залізний концентрат отримують у вигляді камерного продукту. Депресія флотації мінералів заліза забезпечується депресуючою дією гідроксильних йонів, подачею органічного депресора – крохмалю, карбоксиметилцелюлози, лігносульфонату або іншого подібного реагенту при витраті 0,6 – 1 кг/т і, нарешті, депресуючою дією йонів кальцію. Одночасно йони кальцію відіграють роль активатора силікатів породи. Перевагою зворотної флотації є можливість використання твердої води при витраті збирача 0,2 – 0,6 кг/т.

Порівняно з прямою зворотна аніонна флотація має ряд переваг:

– наявність шламів менше впливає на процес, і тому можна виключити знешламлення перед флотацією, що суттєво зменшує втрати заліза з відходами;

– процес більш стійкий при зміні співвідношень різних мінералів заліза, тому що вони залишаються у камерному продукті, за винятком тих випадків, коли у руді містяться силікати заліза, які знижують якість концентрату;

– флотація успішно проводиться при твердості води до 25 мг·екв, тоді як при прямій флотації і такій твердості активується флотація мінералів пустої породи та знижується вміст заліза у концентраті.

При застосуванні зворотної аніонної флотації із криворізьких руд можна отримати концентрати з вмістом заліза до 60–63 % при вилученні 78–83 %. Однак при вмісті в руді великої кількості силікатів результати прямої флотації можуть бути вищими.

Основним недоліком зворотної аніонної флотації є погане фільтрування концентрату, що при необхідності його подальшого грудкування може спричинити суттєві труднощі. Одночасно відмова від попереднього видалення шламів (крупністю 5–10 мкм) призводить до надлишкових витрат реагентів і порушення селективності процесу.

Зворотна катіонна флотація силікатних мінералів породи здійснюється у содовому середовищі при pH = 8–9 амінами або їхніми солями (0,2–0,4 кг/т). Залізовмісні мінерали багатьох руд успішно відділяють від пустої породи при використанні катіонних збирачів АНП або ІМ-11 (200–350 г/т). Для депресії оксидів заліза застосовують

крохмаль, декстрин, танін (0,5–1 кг/т). Замість них можна використати менш дефіцитні сульфітцелюлозний луг, відходи борошномельного виробництва, карбоксиметилцелюлозу та інші органічні депресори. Негативно впливають на процес катіонної флотації йони заліза і алюмінію, які адсорбуються, у першу чергу, на силікатних мінералах і депресують їх.

Зворотна катіонна флотація порівняно з іншими процесами флотації залізних руд характеризується більш високою селективністю і швидкістю флотації, а також нечутливістю до солей твердості. Її недоліки полягають у великій вартості й токсичності збирача, дефіцитності депресора, більшій чутливості до шламів, ніж при аніонній флотації.

Схеми зворотної флотації залізних руд прості: вони передбачають основну, іноді контрольну флотацію і дві-три перечисні операції (рис. 6.34).

Результати збагачення трьома методами флотації залізних руд майже однакові. Вибір методу в кожному випадку визначається його вартістю.

Особливості флотаційного збагачення залізних руд:

– велика чутливість процесу флотації до інтенсивності перемішування пульпи, зі зменшенням якої селективність процесу зростає;

– необхідність застосування при флотації густіших пульп (*R* 2 – 2,5 м^3/т);

– при застосуванні соди як модифікатора кращі результати отримують при завантаженні її у млин.

Залізні руди і продукти їхньої переробки застосовують для виробництва переробних і легованих чавунів. Їх нормують за вмістом заліза і шлакоутворювальних елементів (основних і кислих шлаків), за вмістом шкідливих домішок, крупністю, а при виплавці легованих чавунів – за вмістом легуючих домішок (табл. 6.23).

Таблиця 6.23. – Технічні умови до товарних залізорудних продуктів

Матеріал	Вміст, %					Крупність, мм
	Fe	SiO_2, не більше	W_t^r	P	S	
Руди:				Не нормується	Не нормується	
доменні	45-53	30-33	3-4			0-100
мартенівські	60-62	30-33	3			10-250
агломераційні	46-60	30-33	5			0-100
Концентрати:						
для порошків	70-71,8	0,4	10-12			до 95 % кл. –0,044 мм
високоякісний	66-70	3	10-12			до 98 % кл. –0,044 мм
агломераційний	58-66	8-12	9-12	0,01-0,1		до 98 % кл. –0,044 мм

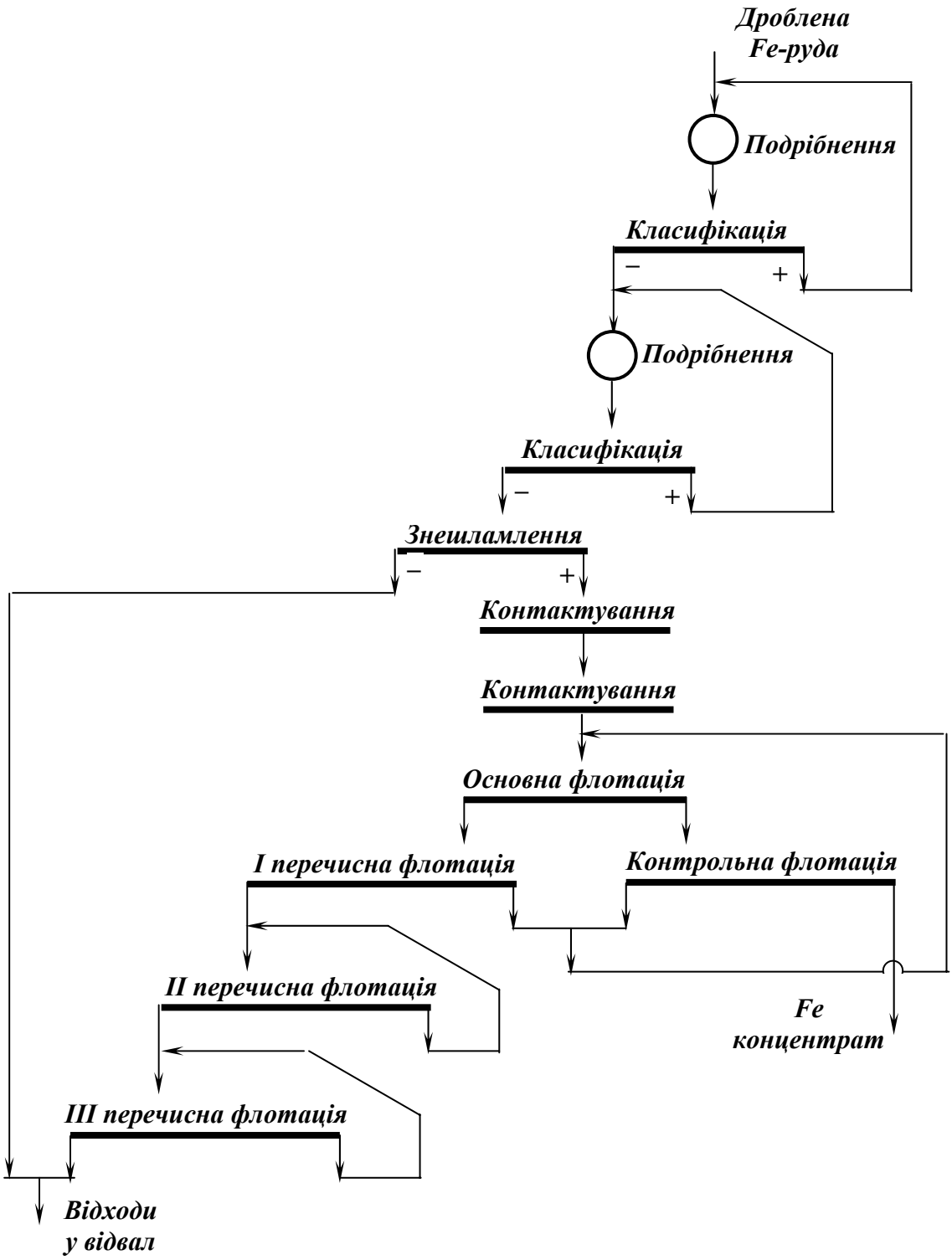


Рис. 6.34. Схема зворотної флотації бурозалізнякової або гематитової руди.

Схеми зворотної флотації доцільно застосовувати при збагаченні руд і продуктів з високим вмістом заліза. Схеми ж прямої аніонної флотації використовують при збагаченні руд з низьким вмістом заліза.

Якість флотаційних залізних концентратів залежить від складу руд. Так концентрати, одержані при флотації магнетито-гематитових руд, містять не менше 62 – 65 % *Fe*, при флотації бурозалізнякових

руд – 43 – 50 % *Fe*, при флотації сидеритових руд – 30 – 35 % *Fe*. У результаті зворотної флотації можна отримати надбагаті «суперконцентрати», які містять більше 70 % *Fe*. Вилучення заліза у концентрати залежить від вмісту його в рудах (13 – 35 %) і змінюється від 65 до 85 % .

6.6.2. Флотація марганцевих руд

За мінеральним складом марганцеві руди поділяють на оксидні, карбонатні й оксидно-карбонатні (змішані). Основні промислові руди – оксидні, представлені піролюзитом, брауніт ом, манганітом, псиломеланом і родохрозитом. Підпорядковане значення мають карбонатні руди. Характеристика основних марганцевих мінералів наведена в табл. 6.24

Таблиця 6.24. – Характеристика основних марганцевих мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Mn, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Піролюзит	MnO_2	63,0	5000	2,3
Брауніт	$Mn^{2+}Mn_6^{3+}SiO_{12}$	63,6	4800	6,0 – 6,5
Манганіт	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	62,5	4300	3,8
Псиломелан	Mn_2O_3	63,0	4150	5,5
Родохрозит	$MnCO_3$	62,0	3500	4,2

Загальні запаси марганцю в Україні складають 2,5 млрд т (42,3 % світових запасів). Найбільшим в Україні є Нікопольське родовище, яке містить оксидні, а також змішані й карбонатні руди [9].

При переробці марганцевих руд флотації піддають тільки шлами (–0,1 мм) гравітаційного і магнітного збагачення. Внаслідок високої пористості корисних мінералів, наявності глини і сильного ошламлювання як мінералів марганцю, так і пустої породи, марганцеві шлами являють собою важкий об’єкт для флотаційного збагачення [14, 31 – 33, 36, 37].

Марганцеві мінерали характеризуються високою гідратованістю поверхні і володіють гіршою флотованістю, ніж оксиди заліза. Попередня кислотна обробка різко знижує гідратованість мінералів марганцю, що спричиняє покращення флотованості й підвищення швидкості флотації при зниженні витрат збирача. Як збирачі використовують ті ж реагенти, що й при флотації залізних руд (талове масло, окиснені вуглеводні, нафтенові кислоти, побічні продукти нафтопереробних заводів, які містять карбонові кислоти та їхні мила). Збірна здатність цих реагентів зростає при додаванні вуглеводневих масел і емульга-

торів, а також при попередньому емульгуванні збирача. У загальному випадку флотованість оксидів марганцю в присутності оксигідрильного збирача зменшується в такій послідовності: брауніт > манганіт > піролюзит > псиломелан.

Флотаційне відділення мінералів марганцю від мінералів породи, представлених кварцом, польовими шпатами, глиною, кальцитом, доломітом, пісковиками, глауконітом, здійснюється за схемами і режимами, які принципово не відрізняються від схем і режимів прямої і зворотної аніонної флотації залізних руд.

При прямій аніонній флотації оптимальні значення $pH = 7–9$ і при зворотній – $pH = 9–10$ створюються содою, рідше їдким натром. Збирач подають порційно при загальній витраті 2 – 3 кг/т. При наявності карбонатів марганцю їх флотують перед флотацією оксидів марганцю за схемою прямої аніонної флотації (рис. 6.35).

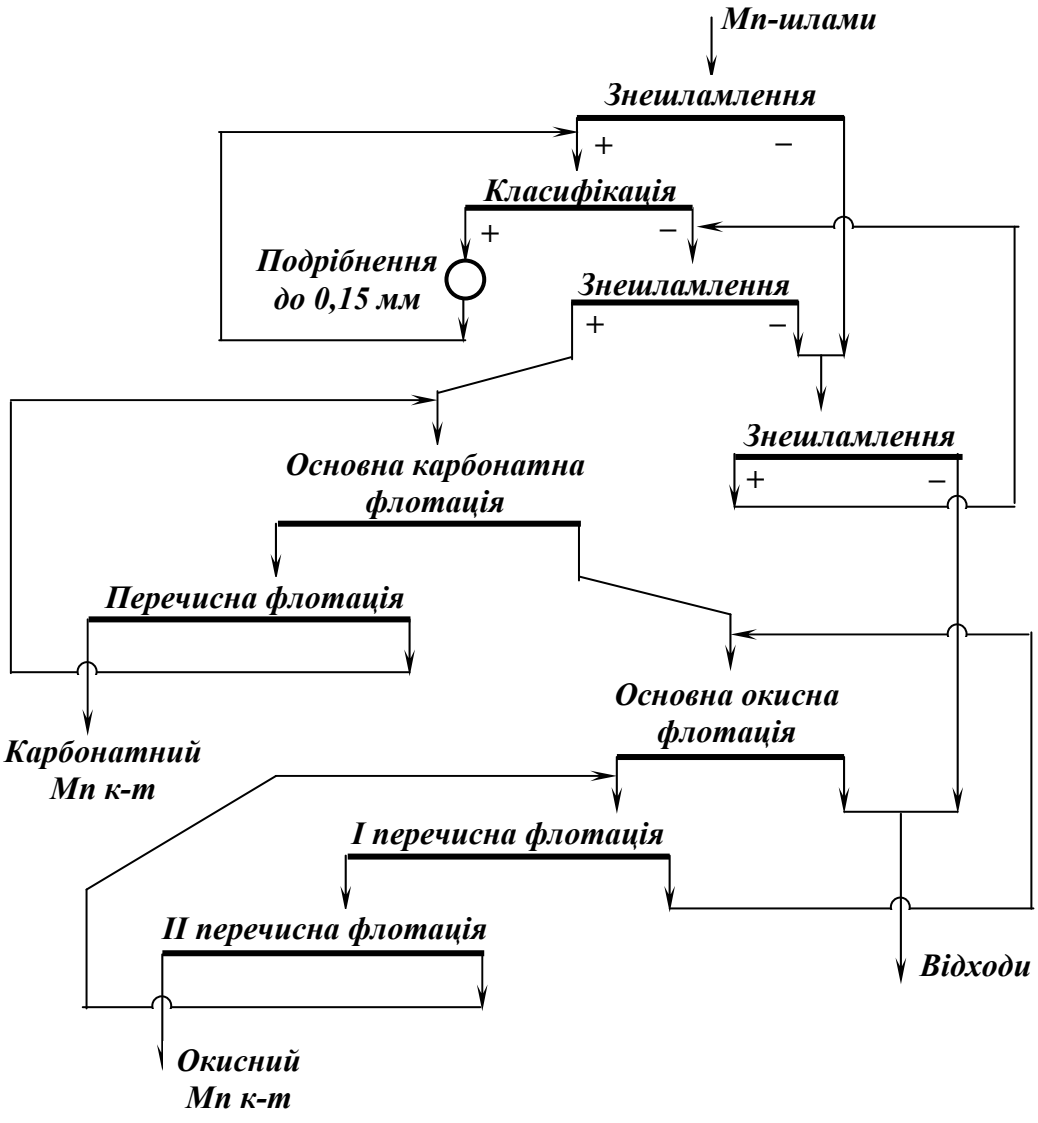


Рис. 6.35. Схема флотації марганцевих шламів.

Для депресії породи застосовується рідке скло (0,4–0,7 кг/т). Флотації передує знешламлення за класом 0,015 мм, що супроводжується великими втратами марганцю у шламові фракції, тому розроблено ефективний режим флотаційного збагачення марганцевих матеріалів, який обов'язково включає селективну коагуляцію або флокуляцію марганцевих мінералів неорганічними та органічними реагентами.

Селективна коагуляція або флокуляція дозволяє різко знизити втрати марганцю при знешламленні або взагалі виключити цю операцію зі схеми, наприклад, при емульсійній або агломераційній флотації, коли центрами коагуляції є краплі емульгованого збирача. Ефективна флотація таких флокул вимагає особливого гідродинамічного режиму роботи та особливої конструкції флотаційної машини. З цією метою використовують машини пінної сепарації, флокулярної флотації і колонні.

У результаті флотації отримують марганцеві концентрати, які містять 22–46 % марганцю при вилученні його у концентрати 80–90 % від знешламленого живлення флотації. Вміст фосфору в концентратах не повинен перевищувати 0,2 %. Кондиції на марганцеві концентрати наведені в табл. 6.25.

Концентрати й агломерати марганцевих руд застосовують у чорній і кольоровій металургії, хімічній і електрохімічній промисловості. У чорній металургії марганцеві концентрати застосовують при виробництві чавунів, сталей і феросплавів.

Таблиця 6.25. – Кондиції на марганцеві концентрати

Концентрат	Сорт концентрату	Вміст, %			Крупність (мм), вміст класу, не менше
		Mn, не менше	SiO_2, не більше	W_t^r	
Оксидних руд	Грудковий I	43	17	16	90% кл. +8 мм
	Грудковий II	34	28	7	90% кл. +8 мм
	Агломераційний I	43	17	18	85% кл. (0-8) мм
	Агломераційний II	35	29	22	85% кл. (0-8) мм
	Флотаційний	34	24	8	90% кл. (0-1) мм
Карбонатних руд	Карбонатний I	26	16	18	85% кл. (0-10) мм
	Карбонатний II	23	18	20	85% кл. (0-10) мм
	Флотаційний	24	16	28	85% кл. (0-1) мм

6.6.3. Флотація олов'яних руд

Руди олов'яних родовищ поділяють на розсипні та корінні.

Олововмісні мінерали представлені оксидами, силікатами, сульфідами, сульфостанатами, боратами, тантало-ніобатами і самородними сплавами, але деякі мінерали зустрічаються в рудних родовищах рідко і практичного значення не мають. Характеристика найважливіших мінералів олова наведена в табл. 6.26.

Таблиця 6.26. – Характеристика найважливіших мінералів олова

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Sn, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Оксиди і силікати				
Каситерит	SnO_2	78,8	7000	6–7
Арандизит	$Sn_5[SiO_4]_3(OH)_8$	52,0	3900	5
Стокезит	$CaSn[Si_3O_9]\cdot 2H_2O$	35,0	3200	6
Борати				
Норденшельдит	$CaSn[BO_3]_2$	42,3	4200	5,5–6
Танталати, ніобати				
Тороліт	$Ta_2O_5\cdot SnO_2$	22,4	7750	6
Сульфіди				
Кольбекіт	SnS (або Sn_2S_3)	78,8	–	2
Станін	Cu_2FeSnS_4.	27,6	4400	3–4
Сульфостанати				
Теаліт	$PbS\cdot SnS$ (або $PbS\cdot Sn_2S_3$)	30,5	6400	1–2
Франкеїт	$5PbS\cdot 2SnS_2\cdot SbS_2$	13,5	4500	2,5
Самородні сплави				
Станопаладиніт	Pd_3Sn_2 (містить Cu)	до 43,0	9200	4

Основний олов'яний мінерал – каситерит SnO_2 (78,8 % Sn). У природному каситериті може міститися до 5 – 6 % заліза, до 9 % оксидів танталу і ніобію, до десятих, сотих і тисячних відсотка титану, марганцю, індію, свинцю, кремнію, алюмінію, магнію, бору, ванадію, хрому, нікелю, кобальту, міді, цинку, арсену, стибію, стронцію, калію, молібдену, бісмуту, кадмію, гафнію і навіть платини. Вміст і характер домішок у каситериті залежить від складу супутніх мінералів. Домішки змінюють фізико-хімічні властивості каситериту, параметри його кристалічної ґратки, адсорбційні й флотаційні властивості [12 – 16, 24, 31, 32, 36, 37].

Найбільш розповсюджений після каситериту мінерал – станін Cu_2FeSnS_4, але використовується він мало, оскільки вміст олова в ньому складає 27 – 28 %.

Серед оловорудних родовищ виділяють корінні та розсипні.

Корінні оловорудні родовища поділяються на пегматитові, кварцово-каситеритові, сульфідно-каситеритові та перехідні від кварцово-каситеритових до сульфідно-каситеритових.

Розсипні родовища олова мають велике значення в олововидобувній промисловості, оскільки їх руди легко збагачуються. Важлива роль розсипів у видобутку олова пояснюється їх легким освоєнням порівняно з корінними родовищами. Простота розвідки й підготовки промислових запасів, легкість відпрацьовування олововмісних пісків, простота і невелика вартість їх збагачення дають можливість рентабельно вилучати каситерит у високосортні концентрати, навіть з розсипів із низьким вмістом олова. Для розсипів вміст олова 0,015 – 0,02 % є достатнім для експлуатаційних робіт. Розсипи збагачуються гравітаційними процесами легше, ніж руди корінних родовищ, крім того, вони не потребують дорогих процесів дроблення і подрібнення. Доводка чорнових концентратів здійснюється на центральних доводочних фабриках магнітним, електричним та іншими методами.

Пегматитові родовища мають нерівномірне зруденіння і гніздовий розподіл олова (розмір гнізд 3–4 мм). Вміст олова в гніздах високий, але в рудному тілі не більше 0,1 – 0,3 %. З корінних руд комплексно вилучають олово, цезій, рубідій, тантал, ніобій. Руди легко збагачуються гравітаційними процесами і вважаються промисловими при вмісті олова 0,1 %.

Кварцово-каситеритові родовища посідають важливе місце у загальному видобутку олова і слугують джерелом утворення розсипів. Крім кварцу і каситериту, у них присутні турмалін, слюди, польові шпати, вольфраміт або шеєліт, меншою мірою арсенопірит, пірит, іноді флюорит, топаз, берил. Каситерит вкраплений головним чином у кварцову масу у вигляді кристалів дрібних, середніх і крупних розмірів. У великій кількості в руді зустрічаються зерна каситериту тонкого та емульсійного вкраплення (від 0,1 до 0,01 мм і менше). Більш повне і комплексне вилучення олова та інших цінних компонентів з руд цього типу можливе тільки з використанням комбінованих методів збагачення, які включають флотацію, хіміко-металургійні й мікробіологічні процеси.

Родовища сульфідно-каситеритового типу також мають велике значення у видобутку олова з корінних руд. Каситерит у рудах асоціює з сульфідами або піротином, піритом і частково з халькопіритом, сфалеритом, станіном, або з галенітом і сфалеритом, або з іншими сульфідами. Загальний вміст сульфідів у руді може досягати 70 – 90 %. З нерудних мінералів тут присутні кварц, турмалін, залізисті хлорити, сульфостанати і карбонати. Основна ознака кварцово-каситеритових родовищ – високий вміст заліза і складність мінерального складу. Ру-

ди характеризуються тонким вкрапленням каситериту, розмір зерен якого складає 0,001 мм і менше. Руди сульфідно-каситеритового типу – важкозбагачувані. Важка збагачуваність обумовлена високим вмістом сульфідів заліза, свинцю, цинку та інших важких металів, густина яких близька до густини каситериту, що утруднює їхнє розділення гравітаційними процесами.

Родовища перехідного типу представлені вкрапленими рудами каситерито-сульфідно-силікатної формації. Руди цього типу – вкраплені. Основні рудні мінерали – каситерит, сульфіди заліза, міді й свинцю, нерудні – кварц, хлорит, турмалін, флюорит. Вміст каситериту в рудах складає 0,3 – 1 %.

Основні промислові мінерали в олов'яних рудах – каситерит і станін. Станін зустрічається в сульфідних рудах, але має другорядне значення.

Каситерит як головний промисловий мінерал характеризується високою густиною – 7000 кг/м^3, яка визначає застосування гравітаційних процесів при збагаченні олов'яних руд. Каситерит немагнітний, за винятком чорних різновидів, багатих залізом.

Природний каситерит містить різні домішки або у вигляді тонкого вкраплення супутніх мінералів, або у вигляді катіонів, які ізоморфно включені в кристалічну ґратку. Це зокрема елементи з близьким йонним радіусом: кадмій, індій, залізо, літій, ніобій, стибій, тантал, титан, вольфрам, цирконій.

Вміст і характер домішок у каситериті залежать від складу супутніх мінералів. Домішки змінюють фізико-хімічні властивості каситериту, параметри його кристалічної ґратки, адсорбційні й флотаційні властивості.

Флотацію шламів гравітаційного збагачення здійснюють жирнокислотними збирачами в кислому середовищі, яке створюється сірчаною кислотою.

Станін – найбільш розповсюджений після каситериту мінерал олова. Він є джерелом утворення вторинного каситериту. В асоціації зі станіном майже завжди зустрічається каситерит, а також халькопірит, сфалерит, піротин, вольфраміт, бісмут, арсенопірит, блякла руда. Використовується станін мало, тому що вміст олова у ньому невисокий (27 – 29 %), крім того, наявність сульфідів міді й заліза ускладнює металургійну переробку концентратів, а близькість флотаційних властивостей станіну до інших сульфідів утруднює їхнє розділення при флотації.

Руди, що містять *франкеїт* і *гідрокаситерит*, мають складний речовинний склад. Родовища цих руд містять 2 – 4 % олова, 0,1 % германію, 0,2 % бісмуту, а також цинк, свинець, індій, кадмій та інші

елементи. Переробка цих руд можлива тільки комбінованими методами.

Олов'яні корінні руди характеризуються складним речовинним складом і тонким вкрапленням каситериту, у результаті чого вони важко збагачуються. Розмір зерен каситериту в рудах і можливе вилучення його у концентрат можуть умовно характеризувати ступінь збагачуваності руди (табл. 6.27).

Таблиця 6.27. – Характеристика збагачуваності корінних олов'яних руд

Характер вкраплення	Розмір вкраплення, мм	Необхідна крупність подрібнення, мм		Вилучення олова у концентрат, %	Ступінь збагачуваності
		початкова	остаточна		
Крупне	1	6 – 8	1 – 0	85	Дуже легка
Середнє	1 – 0,5	4 – 6	0,5 – 0	75 – 85	Легка
Дрібне	0,5 – 0,1	2 – 0	0,2 – 0	65 – 75	Середня
Тонке	0,1 – 0,01	1 – 0	0,074 – 0	50 – 65	Важка
Дуже тонке	0,074	1 – 0	0,074 – 0	35 – 50	Дуже важка
Надтонке	0,044	–	–	35	Надважка

З технологічної точки зору, для збагачення найбільш складними є корінні сульфідно-каситеритові руди. Розмір вкраплення зерен каситериту в них складає 0,5–0,01 мм і дрібніше. Крім олова, у рудах містяться мідь, свинець, цинк, бісмут, вольфрам та інші цінні метали. Основна маса сульфідів, вміст яких коливається від 5 до 70 %, представлена піритом і піротином. Вміст олова в сульфідно-каситеритових рудах складає 0,08–0,5 %, причому від 3 до 70 % може бути у вигляді станіну. Також наявність у рудах значної кількості арсену ускладнює одержання кондиційних за вмістом арсену сульфідних і олов'яних концентратів.

Відповідно до речовинного складу, властивостей цінних і породних мінералів, а також застосованого для збагачення руд процесу корінні олов'яні руди можна класифікувати за трьома групами: руди, які збагачуються гравітаційними процесами; руди, які збагачуються флотаційними процесами; руди, які збагачуються за комбінованими гравітаційно-флотаційними схемами.

Звичайно корінні олов'яні руди збагачуються за складними багатостадійними схемами з використанням не тільки різних гравітаційних апаратів, але й магнітних сепараторів, флотаційних машин. У

технологічних схемах збагачення корінних олов'яних руд розрізняють основний, промпродуктовий, хвостовий, шламовий і доводочний цикли.

При розробці технологічної схеми збагачення корінних олов'яних руд слід мати на увазі, що каситерит – крихкий матеріал, і тому при підготовці руди до збагачення має бути вирішена задача не тільки максимального розкриття зерен каситериту, але й мінімального його ошламлювання. На практиці втрати олова з шламами досягають 15–20 % від загальних втрат олова для легкозбагачуваних руд і до 80 % для важкозбагачуваних руд.

Дроблення корінних олов'яних руд здійснюється у три стадії до крупності 40 мм (при збагаченні у важких суспензіях) або до 20 – 25 мм. Для подрібнення олов'яних руд віддають перевагу застосуванню стержневих млинів, які порівняно з кульовими млинами видають більш рівномірний і крупний продукт та не переподрібнюють його. Стержневі млини працюють у замкненому циклі з вібраційними грохотами.

Гравітаційні схеми збагачення цих руд будуються таким чином, щоб розкриті в процесі подрібнення зерна каситериту виводилися відразу ж з процесу в кондиційні або грубі концентрати. Легку фракцію гравітаційного збагачення спрямовують у відвал.

Шлами гравітаційного збагачення крупністю –0,074 мм є основним джерелом втрат олова.

Для видалення з олов'яних концентратів сульфідних мінералів застосовують флотогравітацію і флотацію. Олов'яні концентрати, які надходять на доводочну фабрику, мають крупність –2 мм. Каситерит у цих концентратах тісно асоційований з сульфідними мінералами і кварцом, тому залежно від крупності вкраплення каситериту і ступеня його розкриття концентрати подрібнюють до 0,1 – 0,25 мм.

Перед флотогравітацією концентрати з вмістом твердого 70 % перемішують протягом 8 – 10 хв. з сірчаною кислотою, ксантогенатом і дизельним паливом. Флотогравітація проводиться на однодечних концентраційних столах і дозволяє здійснити не тільки виділення сульфідів, але й розділення мінералів за густиною. Для відділення сульфідів замість флотогравітації можна використати флотацію (рис. 6.36).

Флотація сульфідів із шламів гравітаційного циклу здійснюється у слабокислому середовищі (pH = 6–6,5) при витраті бутилового ксантогенату до 600 г/т і спінювача Т-66 до 100 г/т. Схема флотації сульфідів включає основну і контрольну операції. Відходи сульфідної флотації спрямовують на флотацію каситериту.

Схема флотації каситериту складається з основної, контрольної і

п’яти-шести перечисних операцій. Флотація каситериту здійснюється у кислому середовищі (*pH* = 4,2–4,8) при витраті емульсії талового масла з гасом (1:1) до 2,8 кг/т, у результаті чого отримують шламовий олов’яний концентрат з вмістом олова 10 – 12 % при вилученні 60 – 70 % від операції.

Важкозбагачувані первинні олов’яні концентрати містять 5 – 10 % олова, для отримання високоякісних концентратів їх переробляють спеціальними методами доводки з використанням процесів піро- і гідрометалургії.

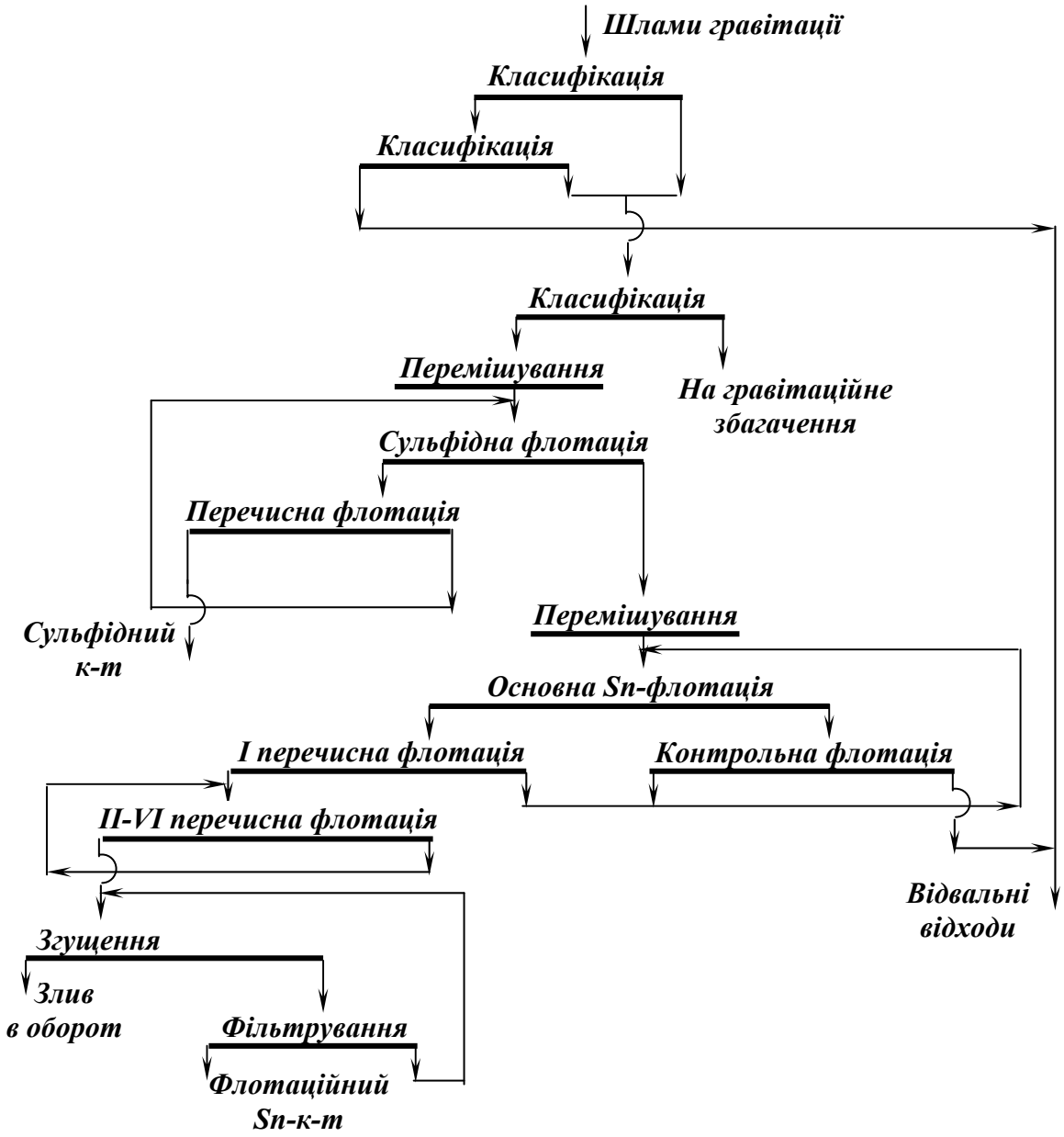


Рис. 6.36. Технологічна схема шламового циклу збагачення корінних олов’яних руд.

Якість олов'яних (каситеритових) концентратів залежить від типу перероблених руд і розсипів. Найбільш багаті концентрати, які містять 70 % і більше олова, отримують з багатих олов'яних розсипів. Технічні вимоги до олов'яних концентратів наведені в табл. 6.28.

Таблиця 6.28. – Технічні вимоги до олов'яних концентратів за ОСТ 48-32-80

Марка	Вміст, %						
	Sn, не менше	Домішки, не більше					
		Pb	As	S	Cu	Zn	WO_3
КО-1	60	2	0,3	0,3	-	-	3
КО-2	45	2	0,3	0,3	-	-	3
КОЗ-1	30	2	-	-	-	-	5
КОЗ-2	15	2	-	-	-	-	5
КОШ-1	15	2	2,0	0,5	5	3	5
КОШ-2	8	2	1,5	0,5	5	3	5
КОШ-3	5	3	0,5	-	-	-	5
КОС-1	15	5	2,0	15	0,5	3	5
КОС-2	8	5	1,5	15	0,5	3	5
КОС-3	5	5	0,5	-	-	-	5

Примітки: Використання концентратів:
1. Концентрати марки КО – для плавки на чорнове олово І сорту.
2. Концентрати марки КОЗ (зернистий) – для доводки на доводочних фабриках.
3. Концентрати марки КОШ (шламовий) – для плавки на чорнове олово ІІ сорту або ф'юмінгування (вилучення легких компонент з розплавлених шлаків продуванням вуглеповітряною сумішшю при 1200 – 1250^{0}С).
4. Концентрати марки КОС (свинцевистий) – для плавки на чорновий свинцевисто-олов'яний сплав або ф'юмінгування.

Залучення до промислової переробки більш бідних і комплексних за складом руд з тонким вкрапленням каситериту утруднює отримання багатих концентратів з високим вилученням у них олова. Собівартість переробки і втрати збільшуються при збагаченні олова та супутніх металів, цінність яких нерідко перевищує цінність олова.

Олово має виняткові властивості, які визначають його широке використання у різних галузях промисловості і, у першу чергу, у харчовій. З усіма металами і металоїдами олово може утворювати сплави, які характеризуються малою температурою плавлення, доброю механічною міцністю й електропровідністю. Найважливішою властивістю олова є те, що воно не створює токсичних сполук з органічними кислотами та їхніми солями, тому 35–50 % олова використовується для виробництва білої жесті, яка застосовується при консервуванні харчових продуктів. Для виробництва припоїв використовують 20 –

25 % олова, для виробництва бабітів, латуні, бронзи та інших сплавів – 10–15 %.

Олово застосовується у машинобудуванні, напівпровідниковій, хімічній, лакофарбової та інших галузях промисловості.

6.6.4. Флотація танталo-ніобієвих руд

У природі тантал і ніобій зустрічаються сумісно, але внаслідок більш широкого розповсюдження ніобію в земній корі, його вміст у рудах і запаси представлені в більшій кількості, ніж танталу. Усі танталo-ніобієві родовища за співвідношенням металів можна поділити на три групи: власне танталові, танталo-ніобієві та власне ніобієві [12 –16, 31, 32, 36, 37].

З *власне танталових родовищ* рентабельно вилучати тантал без урахування вартості ніобію. До цієї групи родовищ належать рідкіснометалічні граніти і пегматити, а також гатчелітові карбонатити. Середній вміст Ta_2O_5 у рудах становить 0,015 – 0,030 %. Співвідношення в цих рудах $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ складає від 3:1 до 1:5. Відповідно, концентрати містять від 5 – 8 до 60 – 65 % Ta_2O_5.

До *танталo-ніобієвих (змішаних) руд* належать ті, у яких ніобій хоча й переважає над танталом, але тантал ще доцільно вилучати попутно. В основному ці родовища зв'язані з сублужними гранітоїдами і нефеліновими сієнітами. Середній вміст Ta_2O_5 у змішаних рудах становить 0,010 – 0,0016 %. У цих рудах співвідношення $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ коливається від 1:5 до 1:20. Відповідно, концентрати містять від 0,5 до 5 % Ta_2O_5.

У *власне ніобієвих рудах* ніобій настільки переважає над танталом, що вилучати тантал стає недоцільним. Ці руди містять пірохлор у вигляді головного мінералу, а родовища зв'язані з карбонатитами і частково з нефеліновими сієнітами. Середній вміст Nb_2O_5 у багатих рудах складає понад 0,4 – 0,5 %, у бідних – 0,10 – 0,15 %. Співвідношення в цих рудах $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ становить від 1:40 до 1:200. Пірохлорові концентрати містять не менше 37 % Nb_2O_5.

До промислових типів танталових і ніобієвих родовищ належать магматичні, пегматитові, альбітитові, польовошпатових метасоматитів, карбонатитові, вивітрювання і розсипні.

Основні промислові мінерали танталу і ніобію – танталіт, колумбіт, пірохлор, мікроліт, лопарит і воджиніт (табл. 6.29). Вони знаходяться у різному поєднанні з польовими шпатами, нефеліном, кварцом, біотитом, піроксеном, апатитом, кальцитом, флюоритом, ільменітом, магнетитом, егірином, сфеном, цирконом, рутилом, сульфідними мінералами.

Таблиця 6.29. – Характеристика основних мінералів танталу і ніобію

Мінерал	Хімічна формула	Вміст, %		Густина, кг/м^3	Твердість
		Ta_2O_5	Nb_2O_5		
Танталіт	$(Fe, Mn)Ta_2O_6$	понад 40	–	6200–8200	6,5–7,0
Колумбіт	$(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$	до 80	до 25	4900	6,5–6,8
Пірохлор	$Na, Ca[Nb_2O_6](OH, F)$	–	40–73	5000–6400	4,0–5,5
Мікроліт	$(Na, Ca)_2(Ta,Ti)_2O_6[OH, F]$	до 60	–	5400–6200	6,5–7,0
Лопарит	$(Na, Ce, Ca)(Nb, Ta)O_3$	0,4–0,9	6–13	5500–6000	6,5–7,0
Воджиніт	$(Fe, Mn)(Ta, Sn)_2O_6$	до 70	–	5500–6000	7,5–7,8

Крім танталових і тантало-ніобієвих руд, тантал може попутно вилучатися з деяких типів вольфрамових та олов'яних руд.

Тантало-ніобієві руди збагачуються в основному гравітаційними методами. Флотація застосовується для вилучення тантало-ніобієвих мінералів з тонковкраплених руд, а також з відходів і шламів гравітаційного збагачення.

Необхідність комплексного використання сировини і близькість флотаційних властивостей багатьох розділюваних мінералів вимагають застосування складних схем флотації. У перших циклах здійснюється видалення аполярних, сульфідних мінералів, слюд, мінералів лужноземельних металів. Подальші цикли включають флотацію основних цінних компонентів і силікатів, доводку отриманих концентратів та їхнє розділення, у процесі яких використовують операції кислотної і лужної обробки різних продуктів, відмивки і знешламлення. На рис. 6.37 наведена схема флотаційного збагачення бідної пірохлор-цирконової польовошпатової руди, яка містить понад 65 % польових шпатів, слюда, кальциту, ільменіту, магнетиту, ніобійвмістного сфену (2,5 – 3,0 % Nb_2O_5). Частина ніобію розсіяна по нерудни мінерала. Схема флотаційного збагачення складається з чотирьох циклів.

У першому циклі – *циклі знешламлення* – зі збагачуваного матеріалу видаляється більша частина шламів. Знешламлення подрібненої до –0,15 мм руди здійснюється за класом 15 – 20 мкм.

У *циклі попередньої флотації* з руди послідовно флотуються кальцит (жирнокислотним збирачем у лужному середовищі), а потім слюда (катіонним збирачем).

У *циклі основної флотації* після відмивки відходів попередньої флотації від рідкого скла і солей твердості *N*-катіонованою водою флотують олеїновою кислотою пірохлор, циркон, сфен, ільменіт, магнетит, гранат, егірин при депресії польових шпатів сірчистим натрієм.

Доводочний цикл починається обробкою отриманого в основному циклі пінного продукту 5 %-ним розчином сірчаної кислоти і відмивкою пульпи для видалення надлишку йонів Fe^{3+}, Al^{3+} і H^+. Після

цієї обробки пінного продукту флотацією алкілсульфатом у присутності сірчаної кислоти і хлористого натрію вдається виділити основну масу породи (камерний продукт), основним мінералом якої є егірин.

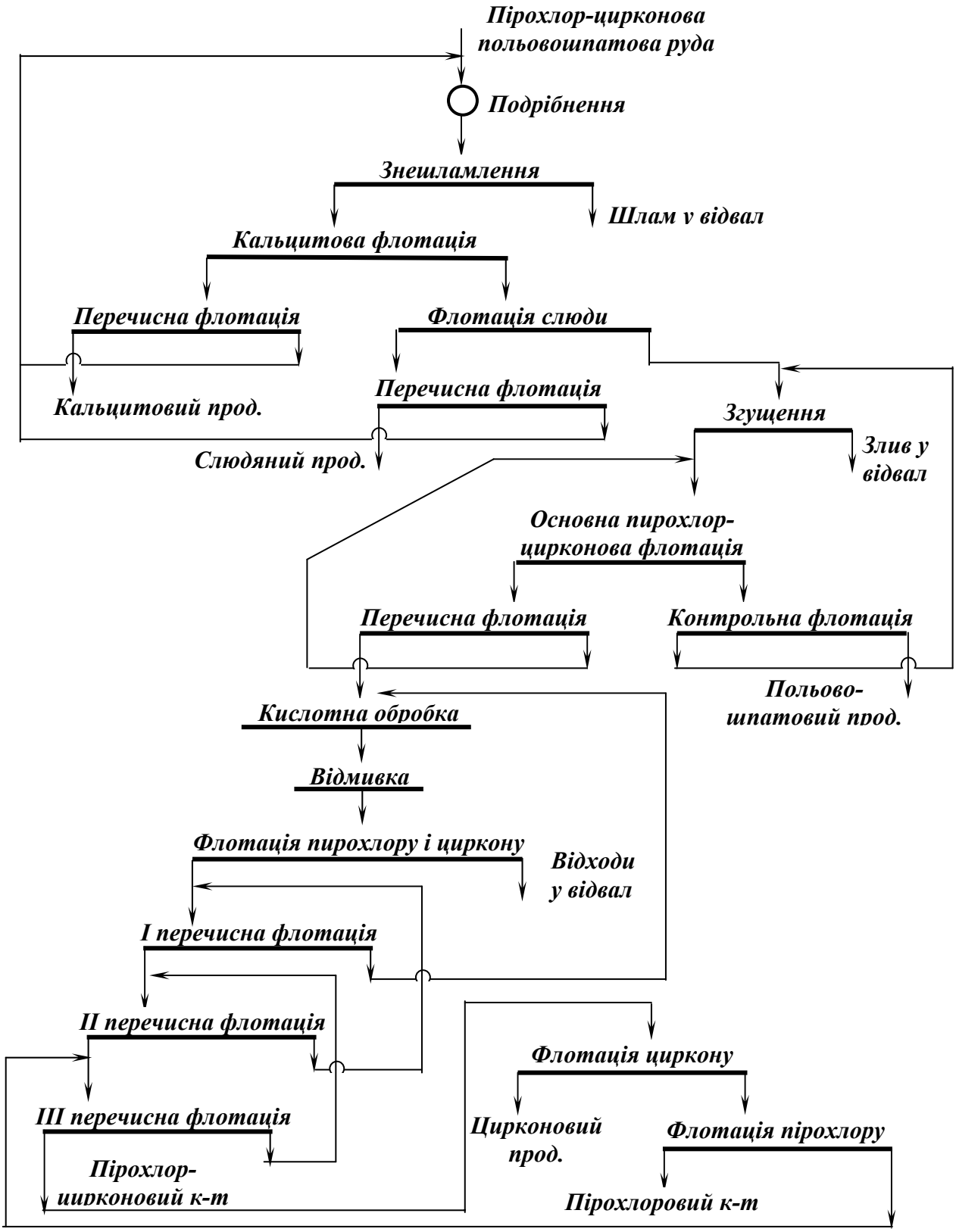


Рис. 6.37. Схема флотації пірохлор-цирконової польовошпатової руди.

Пінний продукт містить пірохлор і циркон, а також ільменіт і магнетит. Після декількох перечисток колективного пірохлор-

цирконового концентрату з нього флотацією алкілсульфатом у кислому середовищі й у присутності кремнійфлуористого натрію відділяють циркон разом із ільменітом і магнетитом. Ільменіт і магнетит від циркону відділяється магнітною сепарацією, у результаті чого отримують багатий цирконовий концентрат і титаномагнетитовий продукт.

За іншим варіантом переробки пірохлор-цирконової руди передбачається:

– колективна флотація всіх мінералів олеїновою кислотою в лужному середовищі, яке утворюється їдким натром і содою, з отриманням у відходах флотації польовошпатового концентрату;

– перечисна флотація колективного концентрату з содою і сірчаним натрієм з отриманням у камерному продукті егірин-авгітового продукту;

– додаткова флотація отриманого концентрату з содою і рідким склом, що забезпечує депресію всіх мінералів, крім кальциту, і одержання кальцитового продукту;

– флотація слюди із камерного продукту катіонним збирачем;

– кислотна обробка камерного продукту і його доводка;

– розділення отриманого пірохлор-цирконового концентрату, яке можна здійснити так само, як і в попередній схемі (див. рис. 6.37).

Принципова технологічна схема флотації ніобійвмісних мінералів із пірохлорових руд і відходів гравітаційного збагачення із застосуванням комплексоутворюючого збирача ІМ-50 наведена на рис. 6.38.

Після видалення карбонатів і сульфідів схемою передбачається отримання ніобієвого продукту для хімічно-металургійної переробки кондиційного польовошпатового концентрату. Ніобієвий продукт, крім пірохлору, містить мінерали титану (ільменорутил, ільменіт, сфен) і циркон; його можна розділити на пірохлоровий, титановий і цирконовий концентрати. Також при розділенні сульфідно-кальцитового продукту можна отримати кальцитовий і сульфідний концентрати.

Принципова схема флотації лопариту реагентом ІМ-50 із шламів гравітаційного процесу наведена на рис. 6.39.

Схема дозволяє після попереднього видалення апатиту флотацією відділити лопарит і егірин від основної маси пустої породи. Флотаційне відділення лопариту від егірину здійснюється після кислотної обробки та відмивки при депресії егірину щавелевою кислотою і гексаметафосфатом.

Ніобій входить до складу багатьох жаро- та корозійностійких сплавів, він є одним із основних компонентів при легуванні жароміцних сталей. Ніобій і його сплави використовують як конструкційним матеріали для деталей реактивних двигунів, ракет, газових турбін, хімічної апаратури, електронних приладів, електричних кон-

мічної апаратури, електронних приладів, електричних конденсаторів, надпровідних пристроїв. Ніобій широко використовується у вигляді фероніобію, як добавка до нержавіючих сталей, є персективним конструкційним матеріалом для ядерних реакторів. Ніобати широко застосовують як сегнетоелектрики, п'єзоелектрики, лазерні матеріали.

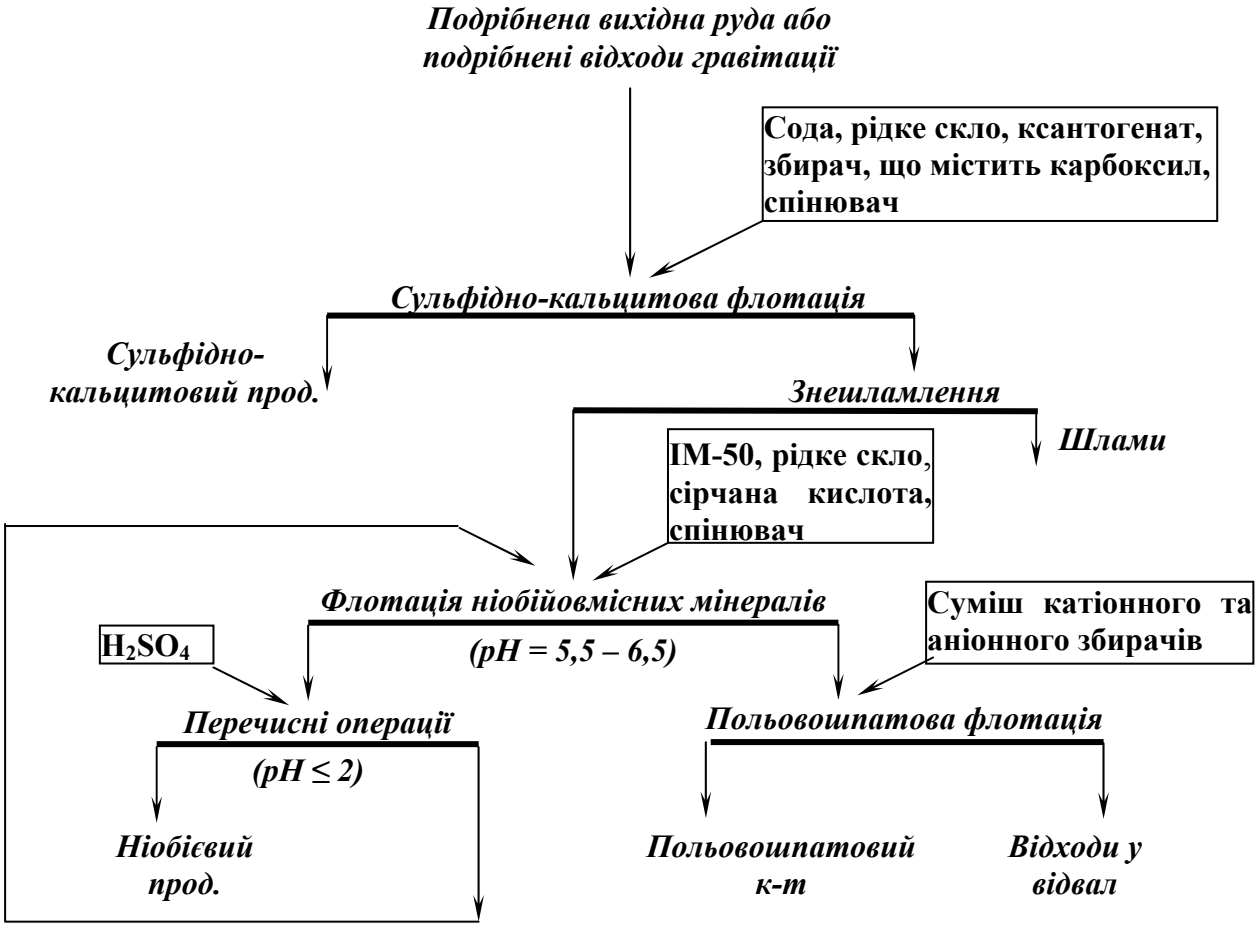


Рис. 6.38. Принципова технологічна схема флотації ніобійвмісних мінералів із пірохлорових руд і відходів гравітаційного збагачення.

Танталові концентрати (в основному танталітові, колумбіт-танталітові, частково воджинітові, мікролітові) випускають чотирьох сортів, які містять Ta_2O_5 не менше 40 % (ТАК-1), 26 % (ТАК-2), 17 % (ТАК-3) і 5 % (ТАК-4). У танталових концентратах лімітується вміст SiO_2: не більше 7 % (у концентратах ТАК-2 і ТАК-3) і не більше 10 % (у концентраті ТАК-4).

До *ніобієвих* належать лопаритові (повинні містити не менше 8 % Nb_2O_5) та пірохлорові (повинні містити не менше 30 % Nb_2O_5) концентрати. Шкідливими домішками в ніобієвих концентратах є фосфор (не більше 0,05 %) і діоксид кремнію (не більше 1,5 %).

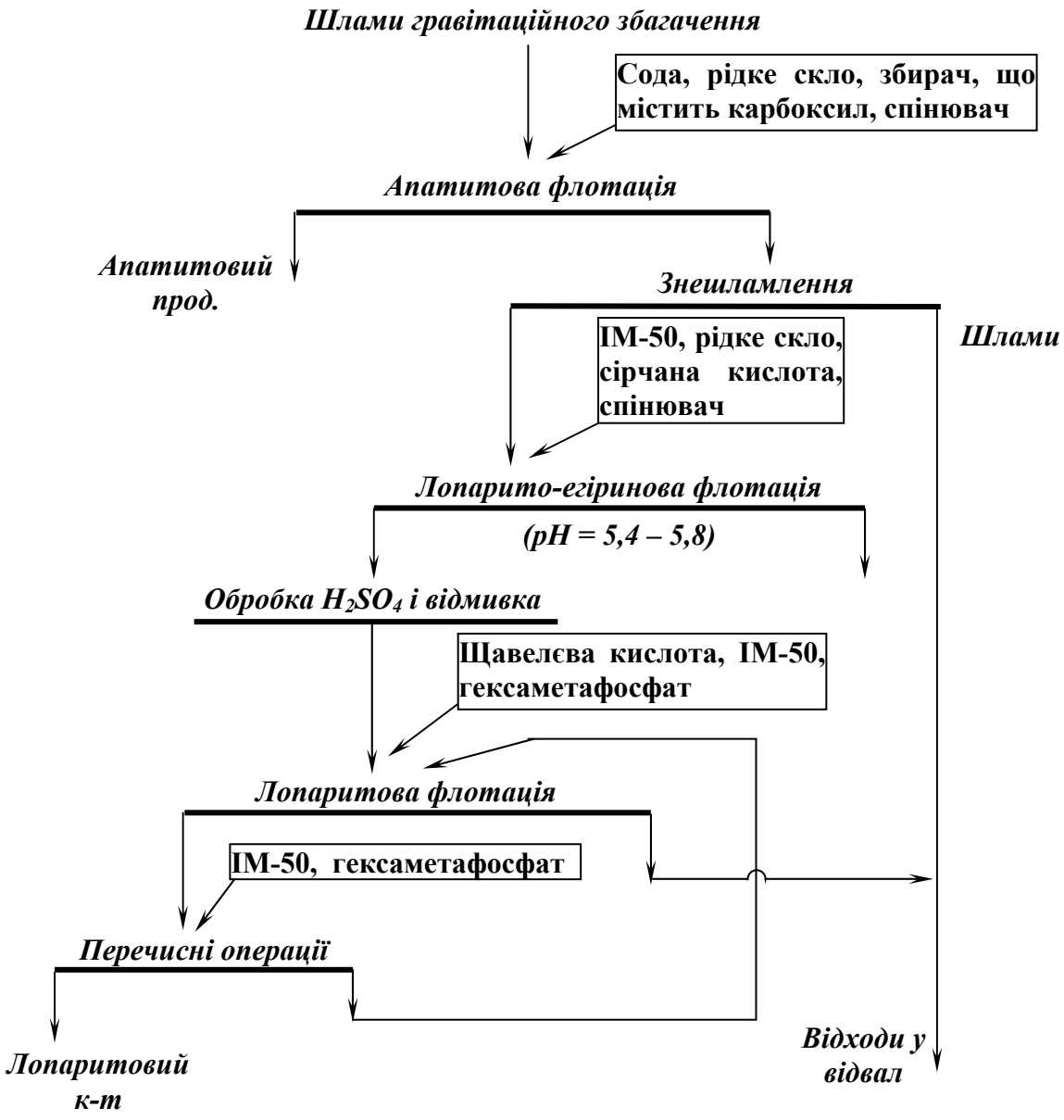


Рис. 6.39. Принципова технологічна схема флотації шламів гравітаційного збагачення лопаритових руд.

Основною сировиною для виробництва танталу та його сплавів слугують танталові й лопаритові концентрати, що містять близько 8 % Ta_2O_5, 60 % і більше Nb_2O_5. Розділення танталу і ніобію виконують екстракцією. Металічний тантал отримують відновленням Ta_2O_5 вуглецем, або електрохімічно з розплавів. Тантал застосовують для виготовлення хімічної апаратури, хірургічних і стоматологічних інструментів, у виробництві особливих сортів сталі, в електровакуумній техніці. Тантал використовують в радіоелектроніці, хімічному машинобудуванні, а також для створення надтвердих і надтугоплавких сплавів.

6.7 Флотація силікатів

Силікатні мінерали дуже різноманітні. Вони завжди містяться у рудах і у дуже великих кількостях. При цьому сьогодні все більша кількість силікатних мінералів переходить з розряду породних в розряд корисних.

Труднощі селективної флотації силікатів обумовлені близькістю їхніх флотаційних властивостей. Селективність флотації досягається завдяки вибіркової активації або дезактивації розділюваних мінералів в результаті кислотної або лужної обробки, обробки плавиковою і сірчаною кислотами, флуористим і кремнійфлуористим натрієм, рідким склом і іншими реагентами. Широко практикуються використання пом'якшеної води, попередня промивка руди і знешламлення пульпи перед флотацією, відтирка (очистка) поверхні перемішуванням в густій пульпі та інші прийоми, що підвищують селективність флотації силікатів аніонними і катіонними збирачами.

6.7.1 Флотація кварцу

Кварц SiO_2 – мінерал класу простих оксидів і гідрооксидів, головний мінерал сімейства кремнезему, широко розповсюджений в літосфері. Найважливіший і найбільш розповсюджений супутник інших мінералів, тому його флотаційні властивості необхідно враховувати при розробці технології збагачення [11, 13, 32, 37].

Кварц є гранично гідрофільним мінералом. Якщо його поверхня ретельно очищена від можливих жирових забруднень, крапля води розтікається по поверхні, і крайовий кут приймає майже нульове значення. Встановлено, що кварц добре флотується катіонними збирачами і, навпаки, не може флотуватись аніонними збирачами. Для флотації кварцу аніонними збирачами необхідна його попередня активація йонами важких металів. З йонів важких металів, які активують кварц, найбільш важливі з практичної точки зору йони заліза і міді. Активований залізом або міддю кварц дуже ефективно депресується сірчистим натрієм, що дозволяє здійснити відділення кварцу від інших несульфідних мінералів карбоксильними збирачами. При цьому поверхнева сполука кварцу з металом-активатором руйнується і утворюються сірчані мідь і залізо, які легко відшаровуються від кварцу. Активований міддю і залізом кварц флотується тільки в слаболужному середовищі, а в сильнолужному і особливо в кислому середовищі настає його депресія. Можливість флотації кварцу катіонними збирачами дозволяє здійснити для деяких несульфідних руд зворотну флотацію (кварц – пінний продукт, корисні мінерали – камерний).

Схема переробки кварцової сировини з метою одержання прозорого чистого кварцу для електронної промисловості наведена на рис. 6.40.

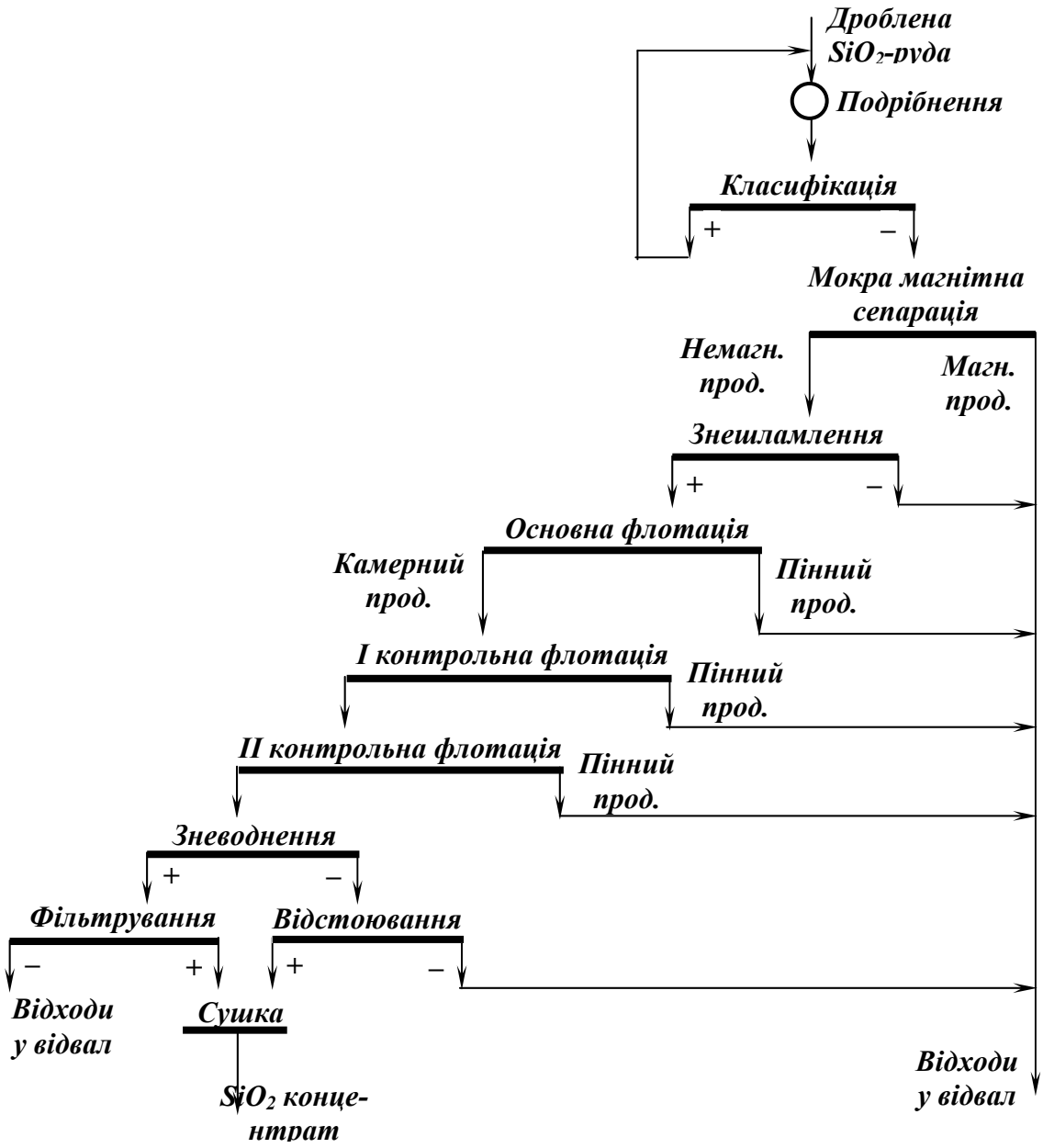


Рис. 6.40 – Схема флотації кварцової руди.

Відповідно до технологічної схеми руда дробиться у щокових дробарках в дві-три стадії, подрібнюється до крупності 50 – 60 % класу –0,074 мм. Подрібнення здійснюється в рудногалькових млинах, щоб уникнути назалізнення частинок кварцу. Млини працюють в замкненому циклі зі спіральними класифікаторами. Подрібнений продукт направляється на мокру магнітну сепарацію для відділення залізовмісних домішок. Немагнітний продукт після знешламлення надходить на основну і дві контрольних флотації.

Флотація здійснюється у лужному середовищі (pH = 9 – 10), яке

створюється подачею у млини соди (1,5 – 1,8 кг/т). Витрати збирачів АНП і омиленого дистильованого масла складають по 150 – 200 г/т. Пінний продукт зворотної флотації направляється у відвал, а камерний є кварцовим концентратом.

Кварцові концентрати використовуються в скляній і легкій промисловості, в електронній і радіотехнічній, в хімічній і машинобудівній промисловості і навіть як конструкційний матеріал у космічній техніці.

6.7.2 Флотація польовошпатової сировини

Польові шпати *(K, Na, Ca)[AlSi$_3$O$_8$]* є алюмосилікатами калію, натрію і кальцію. За хімічним складом польові шпати підрозділяються на вапняково-натрієві, калієво-натрієві і калієво-барієві [15, 31, 32, 36, 37].

Виділяють три групи польовошпатової сировини :

– гранітні пегматити, до складу яких входять польові шпати, кварц, мусковіт, коштовні і напівкоштовні камені;

– польовошпатові і вивержені гірські породи непегматитного характеру: алюмосилікатні породи – граніти, фельзити, апліти, аляскіти та інші, а також алюмосилікатні породи, в яких кварц і польовий шпат в більшому або меншому ступені заміщені непольовошпатовими лужними мінералами – нефеліновими сієнітами, міаскітами, маріуполітами тощо;

– польовошпатові піски.

У польовошпатових рудах містяться шкідливі домішки (кальцит, гідроксиди заліза, пірит, турмалін, егірин, мусковіт) і відносно нешкідливі (кварц, плагіоклаз, нефелін, серицит, каолініт).

Для отримання польовошпатових концентратів із пегматитів, гранітів і пісків необхідно вирішити такі задачі:

І. *Видалення мінеральних домішок*, з яких найчастіше зустрічаються біотит, мусковіт, серицит, ільменіт, оксиди заліза і ін. Звичайно вони видаляються при колективній флотації в слабокислому середовищі (pH = 8,5 – 9,2) або у нейтральному середовищі при використанні як збирача суміші реагентів різних класів. Основою суміші є жирні кислоти з добавкою алкілсульфотату. При підвищеному вмісті у руді слюди додається амін, а при наявності сульфідів – сульфгідрильний збирач. З метою комплексності використання сировини видалення домішок може бути зроблено послідовною флотацією залізовмісних (темноколірних) мінералів і озалізнених зерен кварцу та польового шпату аніонним збирачем або сумішшю аніонного і катіонного збирачів (у відношенні 8:1) в нейтральному, слаболужному або слабокислому середовищі. Після зниження pH пульпи сірчаною кислотою до

5 катіонним збирачем (0,1 – 0,2 кг/т) флотується слюда. Іноді цикл флотації слюди передує циклу флотації залізовмісних мінералів.

II. *Відділення польових шпатів від кварцу*. Найбільш селективною є флотація польових шпатів катіонним збирачем (0,2 – 0,3 кг/т) в сильнокислому середовищі (pH = 2 – 3) після обробки пульпи флуористоводневою кислотою (1 – 2 кг/т) для депресії кварцу і активації польових шпатів. Дорогу і дефіцитну флуористоводневу кислоту можна замінити сумішшю NaF з сірчаною або соляною кислотою. Кварцовий концентрат (камерний продукт) за вимогами скляної промисловості повинен містити 98 – 99 % кварцу і не більше 0,05-0,08% заліза.

III. *Розділення польових шпатів*. При використанні катіонних збирачів польові шпати з підвищеним вмістом K_2O (ортоклазові, мікроклінові) вибірково депресують KCl, з підвищеним вмістом Na_2O (альбітові) – $NaCl$, а з підвищеним вмістом CaO (анортитові) – $CaCl_2$. Звичайно депресують той різновид польових шпатів, вміст якого є найбільшим у колективному концентраті. Концентрація депресуючої солі в циклі повинна бути високою (6 – 10 г/л) і витрати її при використанні оборотних вод складають 5 – 10 кг/т, витрата збирача не перевищує 0,1 – 0,2 кг/т. Як спінювач в усіх циклах використовують соснове масло або спиртовий спінювач (20 – 100 г/т).

Реагентні режими флотаційного розділення польовошпатової сировини наведені у табл. 6.30.

Таблиця 6.30 – Реагентні режими циклів переробки польовошпатової сировини

Цикл	Реагентний режим (витрата, г/т)								pH
	Сірчана кислота	Плавикова кислота	Солі аміну	Суміш нафтових масел	Органічні сульфонати	Аерофлот	Хлористий натрій	Спінювач	
Флотація слюди	450–1000	–	200	650–950	–	–	–	45–90	5,0–5,5
Флотація силікатів	200–500	–	–	100–400	200–500	20–40	–	20–40	3,0–4,0
Флотація польових шпатів	–	500–1000	200	200–450	–	–	–	40–100	2,5–3,5
Флотація калієвого польового шпату	–	150–200	–	–	–	–	10–20	50–100	5,5–6,0

Відповідно до розглянутої технології руда дробиться до 20 – 25 мм і подрібнюється в стержневих млинах до крупності 0,6 – 0,8 мм. З подрібненої руди видаляється клас –0,074 мм, що є відвальним продуктом. Піски (клас +0,074 мм) послідовно проходять цикли флотаційного збагачення слюди, силікатів, польових шпатів, а також цикл розділення польових шпатів (рис. 6.41).

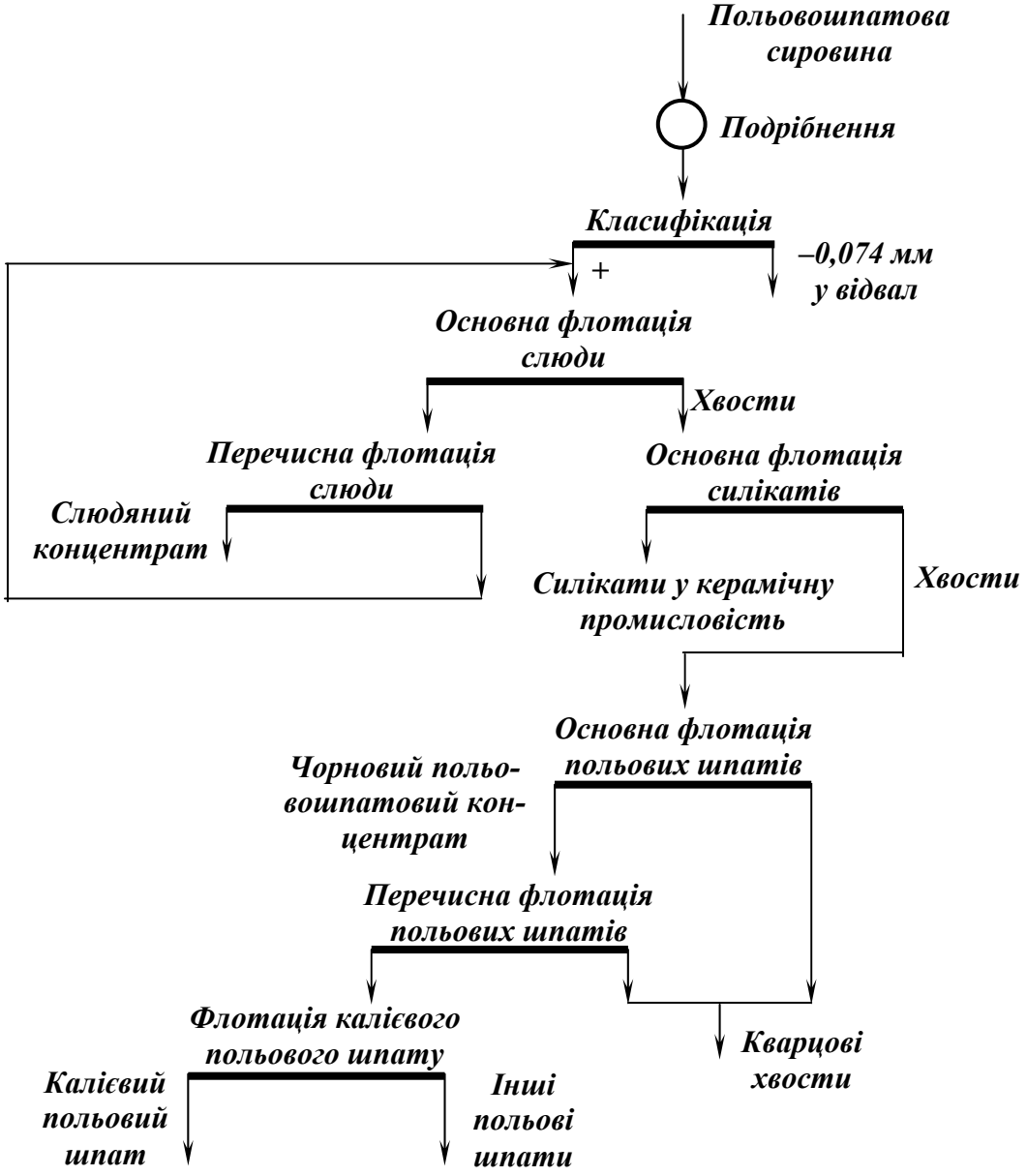


Рис. 6.41 – Схема флотаційного розділення польовошпатової сировини.

В результаті переробки польовошпатової сировини у слюдяному і силікатному циклах отримують слюдяний концентрат, силікатний продукт для керамічної промисловості і хвости, в яких концентруються польові шпати і кварц. Хвости попередніх циклів після перемішування з плавиковою кислотою, катіонним збирачем і сумішшю нафтових масел направляють у цикл польовошпатової флотації. Чорновий концентрат звичайно перечищають і отримують кінцевий

польовошпатовий концентрат. Кварцові хвости циклу, якщо ця частина кварцу за кондиціями може бути використана у промисловості, теж перечищають і відвантажують споживачу. У тому випадку, коли чорновий польовошпатовий концентрат являє собою суміш польових шпатів, з нього може бути виділений найбільш цінний калієвий польовий шпат.

Польовошпатові концентрати використовуються в керамічній і абразивній промисловості. Сумарний вміст K_2O і Na_2O повинний бути приблизно 12 %, а вміст CaO не більше 2 %. При переробці пегматитів і кварцово-польовошпатових пісків вилучення польових шпатів в концентрати досягає 95 – 98 %, а при флотації граніту – коливається в межах 62 – 92 %.

Польові шпати слугують сировиною для скляної, керамічної і абразивної промисловості. Найбільше застосування мають калієві польовошпатові концентрати з відношенням K_2O **:** $Na_2O > 2$.

6.7.3 Флотація берилієвих руд

Флотацією збагачуються дрібно- і тонковкраплені руди. Основним берилієвим мінералом є берил $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Мінерали пустої породи – актиноліт, тремоліт, топаз, кварц і польовий шпат за властивостями близькі до берилу. У рудах присутні також слюди, флюорит, сульфіди. Для одержання кондиційних берилієвих концентратів, які містять 8 – 10 % BeO застосовують лужну або кислотну схему флотації [12, 31, 32, 36, 37].

Флотації берилу за ***кислотною схемою*** (рис. 6.42) передують таки цикли:

– колективна флотація сульфідних мінералів сульфгідрильним збирачем в слаболужному, нейтральному або слабокислому середовищі;

– флотація флюориту (при значному вмісті його у руді) невеликими добавками оксигідрильного збирача з одночасною подачею рідкого скла для депресії силікатів;

– флотація слюди катіонним збирачем (0,2–0,3 кг/т) у кислому середовищі (рн = 3–4), яке утворюється сірчаною кислотою (2–4 кг/т), або у сильнолужному середовищі (рн = 10), яке утворюється содою або їдким натром. Кальцієва слюда – маргіт, що переходить у концентрат з промисловим вмістом берилію, може бути виділена у селективний концентрат при дофлотації колективного слюдяного концентрату у кислому або лужному середовищі в присутності хлористого алюмінію (0,5–0,7 г/л), який забезпечує депресію усіх інших слюд;

– обробка відходів слюдяної флотації флуористоводневою (плавиковою) кислотою (1,5–2 кг/т) у суміші з сірчаною кислотою (0,5 кг/т)

для активації берилу і польового шпату і депресії кварцу.

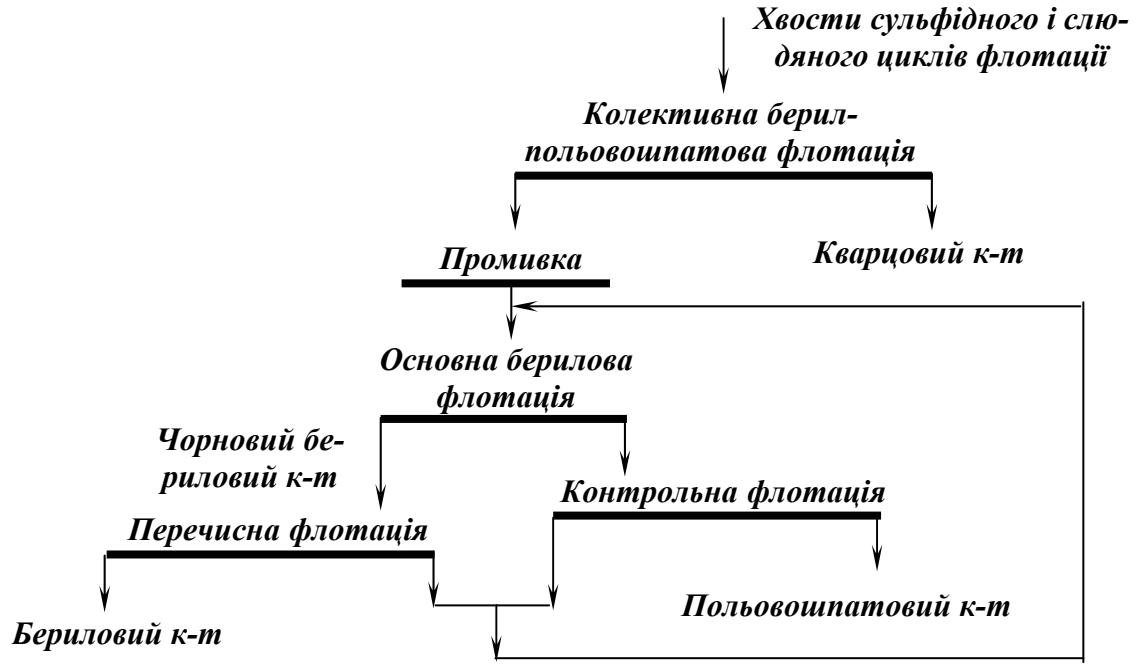


Рис. 6.42 – Схема колективної берил-польовошпатової флотації.

Подальше флотаційне вилучення берилу з підготовленого таким чином матеріалу здійснюється за схемами колективної або селективної флотації.

Колективна берил-польовошпатова флотація здійснюється катіонним збирачем (0,15 кг/т) з отриманням у камерному продукті кварцового концентрату. Відділення берилу від польового шпату здійснюється двома способами:

– флотацією берилу аніонним збирачем (0,1–0,2 кг/т) після триразової відмивки катіонного збирача з поверхні колективного концентрату слабким розчином соди (0,04 кг/т) і знешламлення (по класу – 015 мм);

– флотацією берилу у кислому середовищі (до 2 кг/т H_2SO_4) нафтовим сульфонатом після обробки колективного концентрату в густій пульпі (50 % твердого) гіпохлоритом (0,2–0,9 кг/т) і відмивки.

Бериловий концентрат, що отримують у результаті збагачення, може бути об’єднаний з маргітовим, а польовошпатовий концентрат (камерний продукт), може бути розділений на калієвий і натрієвий за технологією п. 6.7.2

Селективна флотація берилу з хвостів слюдяної флотації здійснюється жирними кислотами у лужному середовищі з відділенням у хвости кварцу і польового шпату. Чорновий бериловий концентрат звичайно забруднений актинолітом, амфіболами і іншими мінералами, тому потребує доводки, яка здійснюється після пропарки з содою

(0,5 кг/т), рідким склом або сірчистим натрієм (0,1–0,2 кг/т) при 85°С.

Оскільки колективна схема флотації берилу дозволяє більш комплексно використовувати мінеральну сировину, селективна схема застосовується тільки при високому вмісті у руді сильно зруйнованого польового шпату.

За ***лужною схемою*** флотаційне вилучення берилу з руди здійснюється після її лужної обробки. Якщо у руді присутні турмалін і гранат (більш флотоактивні, ніж берил), їх видаляють флотацією жирними кислотами (при малих витратах) у содовому середовищі до лужної обробки. Обробка руди лужними реагентами (їдким натром або сірчистим натрієм) робиться для активації берилу, пептизації шламів і депресії мінералів породи у результаті запобігання активації їх солями заліза і інших металів. Після лужної обробки в густій пульпі і видалення шламів та надлишку лугу промивкою *Na*-катіонованою водою до *pH* = 8 – 8,5 берил флотується жирними кислотами (0,2 – 0,4 кг/т) у содовому середовищі. Для підвищення ефективності дії збирача його додають у пульпу у вигляді підігрітої до 80 – 85°С емульсії.

Чорновий концентрат, забруднений слюдами, кварцом, польовими шпатами, залишками турмаліну, гранату і ін., після перечисної флотації у содовому середовищі (*pH* = 9,5) піддають дворазовому пропарюванню з содою або з содою і сірчаним натрієм для депресії мінеральних домішок, які забруднюють бериловий концентрат.

Технологічні показники флотації берилу по кислотній і лужній схемам близькі: вилучення берилію у концентрат складає 70 – 80 % . Однак кислотна схема забезпечує більш високий ступінь комплексності використання мінеральної сировини. Недоліком кислотної схеми є застосування плавикової і сірчаної кислот, які ускладнюють флотаційний процес, вимагають застосування кислототривкого обладнання і більш жорсткого дотримання правил техніки безпеки. Недоліками лужної схеми є необхідність підігріву пульпи і застосування пом'якшеної води.

Берилій застосовується в конструкційних сплавах надзвукових літаків, ракет, космічних апаратів тощо. В ядерній техніці берилій – джерело нейтронів.

6.7.4 Флотація літієвих руд

Флотація є основним методом збагачення літієвих і комплексних руд, які містять тонковкраплені літієві мінерали: сподумен, лепідоліт, амблігоніт, цинвальдит і петаліт (табл. 6.31). Як домішки літієві руди містять кварц, слюди, польові шпати, іноді оксиди заліза, берил і деякі інші мінерали.

Таблиця 6.31 – Характеристика важливих літієвих мінералів

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Li_2O, %	Густина, кг/м^3	Твердість
Сподумен	$LiAl(Si_2O_6)$	7,5	3100	6,8–7,3
Лепідоліт	$KLi_{1,5}Al_{1,5}[(F,OH)_2AlSi_3O_{10}]$	3,1–6,0	4500	2,5–3,0
Амблігоніт	$LiAl[PO_4]$ (Fe,OH)	3,0–6,5	3000	6,0–6,5
Цинвальдит	$K[Fe,Li(Al,Fe)][Si_3AlO_{10}](OH,F)$	3,0–3,9	3000	2,5–4,0
Петаліт	$Li[AlSi_4O_{10}]$	3,5–5,0	4200	6,0–6,5

Найбільше промислове значення мають сподуменові руди. Сподумен легко флотується збирачами оксигідрильного і катіонного типів після лужної обробки руди в густій пульпі (50 – 70 % твердого) і подальшої відмивки лужного розчину і шламів (класу –0,015 мм). Активація флотації сподумену обумовлена вилуговуванням кремнезему з поверхневого шару мінералу і видаленням з нього шламистих покрить. Крохмаль, декстрин, сірчистий натрій і рідке скло є сильними депресорами сподумену, тоді як хлорне вапно, яке депресує берил і польові шпати, не погіршують його флотацію [12 –16, 31, 32, 36, 37].

Флотаційне збагачення сподуменових руд здійснюється за однією з наступних технологічних схем: прямої аніонної флотації, зворотної флотації і колективної флотації.

Пряма аніонна флотація сподумену (рис. 6.43) здійснюється жирними кислотами і їхніми милами (0,2 – 0,5 кг/т) при pH = 6,5 – 8,5 після попередньої лужної обробки пульпи їдким натром (1 – 3 кг/т) протягом 0,5 – 1 год., знешламлення і промивки. Депресія супутніх мінералів досягається зв'язуванням активуючих йонів (напр., заліза) у лужному середовищі у важкорозчинні сполуки. Селекція погіршується, якщо в процесі лужної обробки використовується кремнійфлуористий натрій, рідке скло або гексаметафосфат. Перечисну флотацію чорнового сподуменового концентрату проводять з доданням рідкого скла і квебрахо або молочної кислоти. Різке підвищення якості концентрату може бути отримане при його додатковій флотації кремнійфлуористим натрієм у кислому середовищі, однак це супроводжується зниженням вилучення сподумену.

Зворотна флотація, передбачає спочатку флотацію кварцу, польового шпату і слюди катіонним збирачем у лужному середовищі (pH = 10 – 11) при депресії сподумену і мінералів заліза вапном і декстрином. Сподуменовий концентрат отримують у камерному продукті з хвостів катіонної флотації після їхньої промивки, знешламлення, перемішування густої пульпи (70 % твердого) з плавиковою кислотою (0,1 – 0,2 кг/т) і флотації мінералів заліза натрієвими солями смоляних

кислот (0,5 – 1 кг/т). Пінний продукт катіонної флотації також надходить на розділення: у слабокислому середовищі, яке створюється сірчаною кислотою, з нього видаляють слюди і отримують слюдяний концентрат, а потім після промивки, знешламлення, обробки плавиковою кислотою і флотації катіонним збирачем в пінному продукті отримують польовошпатовий концентрат, а в камерному – кварцовий.

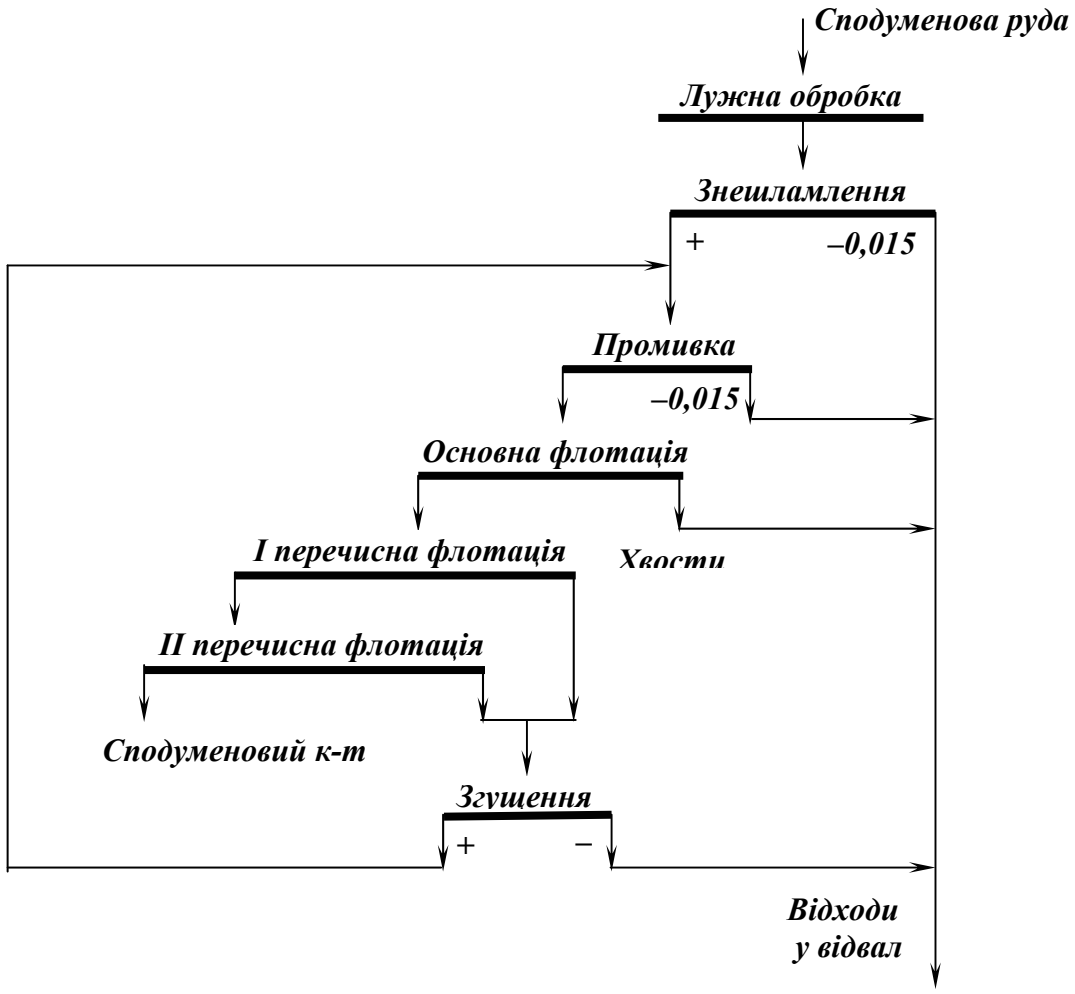


Рис. 6.43 – Схема флотації сподуменової руди.

Колективна флотація сподумену і слюд здійснюється сумішшю жирних кислот і катіонного збирача у слаболужному середовищі з подальшим розділенням колективного концентрату флотацією слюди у сірчанокислому середовищі. З хвостів колективної флотації можна виділити польовошпатовий концентрат флотацією катіонним збирачем в присутності плавикової кислоти. У камерному продукті залишається кварц.

Важливішою і необхіднішою умовою переробки сподуменових руд є комплексне їх використання, тому зворотна і колективна схеми є кращими.

Сподуменові концентрати першого сорту містять не менше 4%

Li_2O, а другого сорту – не менше 3% Li_2O при вилученні літію у концентрати на рівні 55 – 70%. Сподуменові концентрати використовують для отримання металічного літію, літієвих солей, а також для інших цілей.

Літій застосовують у термоядерних реакціях, у металургії, електротехнічній, керамічній і хімічній промисловості. Літій входить до складу деяких легких сплавів. Сполуки літію застосовують при виготовленні скла, емалей, а також у медицині.

6.8 Флотація водорозчинних солей

Соляні поклади калійних руд бувають двох типів – безсульфатні і сульфатні. Перший тип містить мінерали калію, натрію і магнію тільки у вигляді хлоридів – сильвін, галіт, карналіт, у вигляді сульфатних мінералів присутні тільки сульфати кальцію – ангідрит і гіпс. Другий тип представлений родовищами, в яких поряд з хлоридами містяться сульфати калію, натрію, магнію і кальцію: каїніт, лангбейніт, полігаліт. В процесі збагачення також утворюються такі мінерали як леоніт і шеніт [11, 12 –16, 31, 32, 36].

Крім цих мінералів всі руди містять нерозчинні в воді тонкодисперсні домішки карбонатних і силікатних шламів. Вміст K_2O в промислових покладах складає від 12 до 30 %. Безсульфатний тип родовищ поширений значно більше, ніж сульфатний.

Характеристика основних мінералів розчинних солей наведена у табл. 6.32.

Таблиця 6.32– Характеристика основних мінералів розчинних солей

Мінерал	Хімічна формула	Густина, кг/м^3	Твердість
Сильвін	KCl	2100 – 2200	2,0
Галіт	NaCl	1990	2,0
Карналіт	$KCl·MgCl_2·6H_2O$	1600	3,0
Каїніт	$KCl·MgSO_4·3H_2O$	2130	2,0 – 3,5
Лангбейніт	$K_2SO_4·2MgSO_4$	2800	3,0 – 3,5
Полігаліт	$2CaSO_4·K_2SO_4·MgSO_4·2H_2O$	2780	3,5
Тенардит	Na_2SO_4	2660	2,5 – 3,0
Мірабіліт	$Na_2SO_4·10H_2O$	1460 – 1490	1,5 – 2,0
Бура	$Na_2B_4O_7·10H_2O$	1700	2,0 – 2,5

Одержання солей можливе двома способами: флотаційним і галургічним. Виділення хлористого калію з руд галургічним методом

полягає у вилуговуванні його, наприклад, з сильвініту гарячим зворотним лугом і видаленні у відвал галіту, що не розчинився. Одержаний гарячий міцний луг відстоюється для виділення сольового і глинистого шламів. З проясненого гарячого лугу виконують кристалізацію хлористого калію. Кристали відділяють від маточного лугу, сушать, іноді гранулюють і видають як готову продукцію. Маточний луг після підігріву повертають в операцію вилуговування хлористого калію.

Галургічний метод має ряд серйозних переваг: дозволяє переробляти руди з високим вмістом нерозчинного залишку, комплексно використовувати ці руди, звести до мінімуму забруднення навколишнього середовища. Але з іншого боку цей метод вимагає корозійностійкої апаратури, не дозволяє одержати крупний готовий продукт, який менше злежується.

Флотаційний метод позбавлений цих недоліків, але флотаційний концентрат бідніший за галургічний. Також галітові відходи містять незначні домішки реагентів-збирачів (жирних амінів), що утруднює їх переробку на кормову і, особливо, на харчову кухонну сіль. Доцільність застосування флотаційного або галургічного методу вирішується в кожному конкретному випадку з урахуванням якості руди, потреби в харчовій солі і наявності необхідного технологічного обладнання.

Найбільше розповсюдження одержала флотація сильвінових руд, у яких, крім сильвіну і галіту, міститься невелика кількість хлоридів магнію (бішофіт, карналіт) і нерозчинні мінерали, що представлені глиною і гіпсом.

Флотація розчинних солей здійснюється аніонними і катіонним збирачами у насичених розчинах, які називаються маточними. При флотації сильвінітових руд маточний розчин містить близько 10% *KCl*, 20 % *NaCl* і має густину 1270 кг/м^3. На збагачувальних фабриках застосовується повністю замкнена схема: маточний розчин регенерується при згущенні як концентрату, так і відходів флотації.

Флотація розчинних солей відрізняється рядом особливостей:

– перша особливість пов’язана з характерним впливом йонного складу маточного розчину на флотованість мінералів. Флотованість мінералу погіршується, якщо його розчинність у маточному розчині зменшується, і, навпаки, флотованість зростає при збільшенні розчинності мінералу. Тому зміна складу маточного розчину може бути засобом підвищення селективності і ефективності флотації;

– друга особливість полягає у необхідності уникати значних перепадів температури пульпи при флотації. Зміна температури маточного розчину може привести до випадіння з нього нової твердої фази (при пониженні температури) або розчинення поверхні розділюваних

мінералів (при підвищенні температури), зміни ступеня дисперсності збирача і характеру дії реагентів. Це приводить до збільшення витрати реагентів, нестійкості процесу і погіршення технологічних показників збагачення;

– третя особливість полягає у обмеженнях при виборі збирача. Збирачі не повинні створювати важкорозчинних солей з катіонами маточного розчину і висолюватись під дією його високої йонної сили. До таких збирачів належать коротколанцюгові жирні кислоти з числом атомів вуглецю 7 – 9, реагенти типу алкілсульфатів, які нечутливі до солей твердості, і катіонні збирачі (аміни) з числом атомів вуглецю в аліфатичному ланцюгу 13 – 16. Ці збирачі забезпечують достатньо ефективну флотацію мінералів розчинних солей, але тільки тоді, коли вони знаходяться у маточному розчині в йонній формі. З урахуванням залежності стану збирачів у розчині від значення *pH*, флотація із застосуванням жирнокислотних збирачів повинна здійснюватись при $pH > 6$, а амінів при $pH < 8$. Алкілсульфати при застосовуваних на практиці значеннях *pH* знаходяться у йонній формі і слабо залежать від *pH* середовища. Значення *pH* регулюються звичайно малими добавками соди, їдкого натру або соляної кислоти.

Крім зазначених загальних особливостей, флотаційне збагачення кожного типу руд має свої особливості.

Найбільші труднощі при флотації сильвінітових руд визначаються наявністю в них глинисто-карбонатних шламів. Запобігання шкідливій дії шламів на флотацію і забруднення отриманих концентратів досягається:

– флотацією шламів, коагульованих поліакриламідом (10-15 г/т), окисненим уайт-спіритом (до 150 г/т) з невеликою добавкою гасу. Флотація шламів значно інтенсифікується при введенні збирача (уайт-спіриту) у вигляді аерозолю завдяки більш рівномірному його розподілу;

– застосуванням реагентів (крохмалю, декстрину, целюлози і ін.), які гідрофілізують поверхню шламів і депресують їхню флотацію;

– знешламленням по класу –10, –40 мкм. Сильвін і галіт, що містяться у шламах вилучають вилуговуванням і протитечійною декантацією (промивкою).

Технологічна схема флотаційного збагачення сильвінових руд (рис. 6.44) має деякі особливості.

Сильвінові руди відрізняються невеликою твердістю і значною крихкістю, тому для зменшення переподрібнення руди її дроблення і подрібнення виконується в обережному режимі. Для дроблення застосовуються щокові і молоткові дробарки, перша стадія дроблення виконується в шахті (в щоковій дробарці), тому на фабрику руда надходить крупністю не більше 200 – 250 мм.

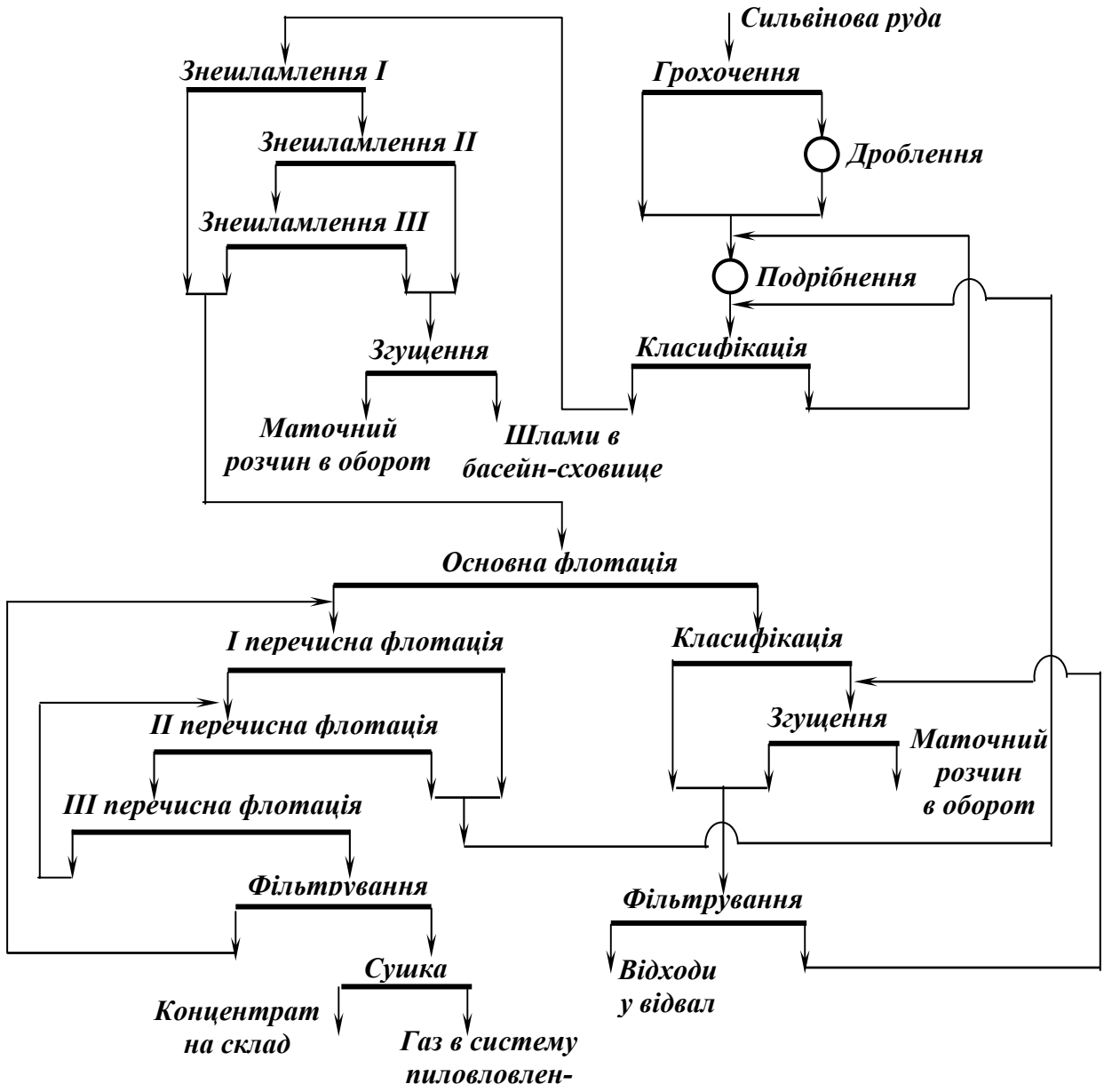


Рис 6.44 – Технологічна схема збагачення сильвінової руди.

На збагачувальній фабриці руда дробиться в молоткових дробарках до 10 – 20 мм і направляється на одностадійне подрібнення в стержневі млини, що працюють у замкненому циклі з дуговими ситами. Крупність подрібненої руди складає 0,8 мм. Найбільші труднощі при флотаційному збагаченні сильвінових руд пов’язані з необхідністю видалення з них глинисто-карбонатних мінералів. Тонкі шлами поглинають збирач катіонного типу і погіршують флотацію, тому обов'язковою операцією перед флотацією є знешламлення, яке може здійснюватись в гідроциклонах, на дугових ситах або попередньою шламовою флотацією. Особливість флотаційного збагачення розчинних солей полягає у тому, що процес відбувається у насичених сольо-

вих розчинах. При збагаченні сильвінових руд з вмістом не більше 0,5 % $MgCl_2$ насичений розчин при 20°С має густину 1230 кг/м^3 і складається з 21 % *NaCl* і 10 % *KCl*. Здійснення процесів в насичених розчинах вимагає ретельного зневоднення усіх кінцевих продуктів збагачення. Загальний вміст солей у розчині складає 32 %. Підготовлена за крупністю і знешламлена руда надходить на флотацію. Схема флотації включає основну і три перечисних операції. При флотації солей використовують такі реагенти: основний збирач – підігрітий до 60 – 65°С 1 %-ний розчин аміну $\mathbf{C_{16} - C_{20}}$, аполярний збирач – мазут, спінювач – Т-80. Флотований хлористий калій після перечисних операцій направляється на фільтрування і сушку. Шлами також згущують і фільтрують для виділення маточного розчину і повернення його у процес.

Залежно від методу одержання випускають хлористий калій двох марок: К – одержують кристалізацією з розчинів; Ф – одержують флотаційним збагаченням калійних руд. Технічні вимоги до хлористого калію наведені у табл. 6.33.

Хлористий калій марки Ф випускається трьох видів: дрібнозернистий, крупнозернистий і гранульований, який виробляється пресуванням дрібнозернистого з подальшим дробленням і класифікацією. За вимогами споживачів для усунення злежування хлористий калій повинен поставлятися обробленим відповідними реагентами (напр., амінами). Дрібний і гранульований хлористий калій у залежності від сорту повинен містити не менше 90 – 95 % *KCl* при вилученні 86 – 87 % . Концентрат зневоднюється у центрифугах і направляється на сушку в трубах-сушарках до вологості 1 %.

Хвости основної флотації після згущення і фільтрування містять 96 – 97 % *NaCl* і 2,3 % *KCl*. З хвостів готують розчин хлористого натрію, який слугує сировиною для виробництва соди.

Хлористий калій застосовується в і хімічній, скляній, текстильній, фармацевтичній і інших галузях промисловості, у медицині, а також у сільському господарстві як добриво.

Флотація *калійно-магнієвих мінералів* (полігаліту, лангбейніту, каїніту) здійснюється звичайно низькомолекулярними кислотами C_6 – C_7 (400 г/т) в нейтральному середовищі (pH = 6,5 – 7) при депресії мінералів пустої породи поліакриламідом і рідким склом (1,5 кг/т).

На технологічні показники впливає концентрація йонів магнію у рідкій фазі. Йони магнію збільшують піноутворюючу здатність рідкої фази і сприяють неселективному виносу мінералів пустої породи і солевих галітових шламів. Однак при високому вмісті йонів магнію в рідкій фазі піноутворююча здатність різко знижується. В насиченому розчині п’ятикомпонентної системи відбувається міцелоутворення і

висолювання жирних кислот, які залежать від концентрації йонів магнію і довжини вуглеводневого радикалу збирача.

Таблиця 6.33 – Технічні вимоги до хлористого калію за ГОСТ 4568-83

Показник	Дрібний			Гранульований			Марка К		
	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт	Вищій сорт	1-й сорт	2-й сорт
Масова частина KCl, %, не менше	95	92	90	95	92	90	99	98,3	95
у перерахунку на K_2O, %, менше	60	58	57	60	58	57	-	-	60
Масова частина води, %, не більше	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,3	1	1
Гранулометричний склад, % : > 7 мм	Відсутність			Відсутність			Не нормується		
від 4 до 7 мм,									
не більше	Не нормується			15	15	15	Не нормується		
від 1 до 4 мм, не менше	Не нормується			80	80	80	Не нормується		
< 1 мм, не більше	Не нормується			5	5	5	Не нормується		

Концентрати отримані при переробці калійно-магнієвих руд містять 17-19% K_2O при вилученні порядка 75-80%. Після фільтрування концентрат сушиться в сушарках киплячого шару, в результаті чого частинки укрупнюються до 3 мм.

Комплексні калійно-магнієві солі застосовуються в сільському господарстві (як добрива), а також в хімічній і металургійній промисловості.

6.9 Перспективи подальшого розвитку флотаційного процесу

Подальший розвиток флотаційного процесу обумовлений зростаючими потребами господарства країни у мінеральній сировині. Для підвищення ступеня комплексності її використання необхідні подальше удосконалення технології, інтенсифікація флотаційного процесу, застосування нового і модернізованого обладнання, механізація і автоматизація збагачувальних фабрик [3].

Вирішення цих задач неможливе без подальшого розвитку теоретичних уявлень про флотаційний процес. У галузі теорії флотації спостерігається прагнення перейти від якісних уявлень до кількісних закономірностей. При проведенні досліджень ставляться цілі: знайти закономірності протікання реакцій у процесах гідрофобізації і флотації мінералів ксантогенатами, дитіофосфатами, жирними і алкілкислотами, алкілсульфатами; виконати кількісний опис процесу розриву гідратного прошарку між бульбашками і поверхнею; отримати кількісний опис кінетики процесу флотації. Необхідність переходу від якісних уявлень до кількісних закономірностей обумовлена прагненням розробити теоретично обґрунтовані принципи синтезу нових ефективних флотаційних реагентів, оптимізації і автоматичного регулювання флотаційного процесу.

Дуже важливим є застосування більш точних і об’єктивних методів дослідження флотаційних систем і особливо механізму дії реагентів при флотації. З цією метою перспективним є застосування молекулярної спектроскопії, зокрема ІЧ-спектроскопії для аналізу міжфазних взаємодій «мінерал-реагент», а також ЕПР-спектроскопії для фіксації можливих вільнорадикальних процесів. Крім того, цінну інформацію про взаємодію реагентів з поверхнею мінералу можна одержати використовуючи метод колориметрії і вибіркової адсорбції, наприклад «метиленовий-голубий». Зміну властивостей реагента-збирача при контакті з мінералом можна зафіксувати досліджуючи процес інфільтрації реагента в мікропори мінералу. Вплив реагенту на макромолекулярні (надмолекулярні) характеристики мінералу можна зафіксувати рентгеноструктурним аналізом.

З теоретичних методів дослідження найбільш широко використовується термодинамічний. Він застосовується, наприклад, для дослідження реакцій між різними збирачами і йонами металів при різних значеннях *pH* і в присутності реагентів депресорів; для дослідження стану твердої поверхні при різних значеннях *pH* і окисно-відновлювального потенціалу розчину; для вивчення механізму дії збирачів при флотації різних мінералів. В результаті термодинамічних досліджень отримано цілий ряд необхідних констант, зроблений ви-

сновок про перспективність застосування при флотації сумішей різних збирачів, зроблена об'єктивна оцінка можливого стану поверхні багатьох мінералів, яка суттєво відрізняється від загальноприйнятих уявлень. Термодинамічний метод дослідження необхідний при розробці кількісної фізико-хімічної моделі процесів селективної флотації, яка дозволить докорінно вирішити проблему оптимізації флотації, підвищення техніко-економічних показників роботи збагачувальних фабрик і комплексності використання сировини.

З експериментальних методів дослідження особливої уваги заслуговують методи, що засновані на вимірюванні електрохімічних характеристик поверхні твердого у рідкому середовищі. На відміну від інших методів, вони дозволяють досліджувати безпосередньо поверхню розділу «тверде – рідина», а не поверхню «тверде – газ» (як при звичайній методиці використання радіоактивних ізотопів), «тверде – тверде» або «тверде – органічна рідина» (як при використанні інфрачервоної спектроскопії) або у розчинах розчинника (як при використанні парамагнітного резонансу або інфрачервоної спектроскопії) і т.д. З електрохімічних методів найбільш перспективні методи вимірювання ємності подвійного електричного шару, дзета-потенціалу, вольтамперометрія, метод спаду потенціалу. Наприклад, застосування методу вимірювання ємності подвійного електричного шару при дослідженні кінетики потоншення і розриву гідратного прошарку між бульбашкою і ртуттю у присутності збирача дозволяє врахувати форму закріплення реагенту і, у деякій мірі, його орієнтування на поверхні розділу фаз, простежити кінетику зміни напруги відриву бульбашки при різних значеннях потенціалу поверхні. Цей метод може бути використаний також для визначення закономірностей адсорбції йонних і молекулярних форм збирача.

Застосування вольтамперометрії при лінійному вимірюванні напруги у сукупності зі звичайними методами вимірювання крайового кута і флотації дозволило отримати дані про фізико-хімічний стан флотаційної системи «сульфідний мінерал – сульфгідрильний збирач». У свою чергу, метод спаду потенціалу забезпечує отримання надійних даних про стан поверхні сульфіду, які необхідні для достовірного теоретичного аналізу механізму її взаємодії з флотаційними реагентами. Гірофільність (гідрофобність) матеріалів поряд з традиційними методами вимірювання крайового кута змочування доцільно оцінювати за теплотою змочування. Найбільший ефект при дослідженні досягається при одночасному використанні методів термодинаміки, електрохімії і флотації.

Значний інтерес являють електрохімічні дослідження напівпровідникових матеріалів, оскільки вони дозволяють виявити роль зони

просторового заряду сульфідів, концентрації електронів і дірок та їхнього впливу на кінетику і механізм взаємодії реагентів з поверхнею, щільність адсорбції і співвідношення форм сорбції збирача. Результати досліджень підтверджують наявність визначених співвідношень між електронними властивостями, електрохімічними властивостями поверхонь розділу твердої і рідкої фаз, адсорбції збирача і ступенем гідрофобності поверхні. Використання навіть недосконалих моделей дозволяє говорити про можливість цілеспрямованої зміни, наприклад, ступеня дефектності кристалічної гратки, концентрації електронів, адсорбції реагентів і зрештою флотованості мінералів. Для цього можна скористатися радіаційними методами, ультразвуковою, електрохімічною обробкою і деякими іншими методами фізичної дії на пульпу. Заслуговує уваги використання температурної обробки при розділенні колективних концентратів. Підвищення ефективності селективної флотації у цьому випадку може бути обумовлене різними закономірностями зміни термодинамічних характеристик розділюваних мінералів.

Роботи по флотаційних реагентам спрямовані на вишукування нетоксичних нових, більш селективних збирачів, спінювачів, депресорів і активаторів для різних типів мінеральної сировини, щоб розширити асортимент і підвищити якість застосовуваних реагентів. Перспективним є застосування йонообмінних смол для регулювання йонного складу пульпи.

Остаточною метою удосконалення флотаційних процесів є розробка безвідходної технології, яка забезпечує повне і комплексне використання мінеральної сировини в умовах повного водообігу.

Крім того, в останній час особлива увага надається екологічній чистоті процесу флотації, яка обумовлюється факторами застосовуваних реагентів і їх ГДК та наявністю і кількістю залишкових масел у відходах флотації, їх розподілом у рідкій і твердій фазі відходів.

Кількість і асортимент сировини, що піддається флотаційному розділенню на окремі складові його компоненти, будуть збільшуватись і поширюватись. Флотація знайде більш широке застосування для розділення промпродуктів металургійного і хімічного виробництва, вилучення цінних компонентів з розведених розчинів, очищення стічних вод, вилучення органічних речовин з рослин і паливних сланців, очищення і сортування насіння, очищення розчинів цукру, виноградних вин, текстильних волокон і вирішення інших виробничих завдань.

7. СПЕЦІАЛЬНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

До спеціальних методів збагачення вугільних шламів належать фізико-хімічні процеси, відомі як *масляна агрегація.* Селективна масляна агрегація, як і флотація, базується на використанні фізико-хімічних властивостей поверхонь розділюваних зернистих матеріалів крупністю 0 – 0,5 (1) мм. Селективна масляна агрегація поєднує сукупність процесів структурування тонкої полідисперсної вугільної фази у водному середовищі масляними реагентами. В основі процесів селективної масляної агрегації лежить механізм адгезійної взаємодії олеофільної вугільної поверхні з маслами, у результаті чого досягається її селективне змочування й агрегатування в турбулентному потоці води. Гідрофільні частинки, не змочувані маслом, до складу агрегатів не входять, що дозволяє виділяти їх у вигляді породної суспензії.

7.1. Процеси масляної агрегації вугільних шламів

Залежно від режимних параметрів, технологічної схеми, одержаного результату, виду продукту агрегації виділяють *масляну грануляцію* (МГ), *масляну агломерацію* (МА) і *масляну флокуляцію* (МФ). Крупність зерен вихідного вугілля при грануляції та агломерації складає до 3–5 мм, а при флокуляції – як правило не більше 0,1 мм. Як реагент застосовують різні нафтопродукти, кам'яновугільні смоли, вторинні масла. Гранулят являє собою моно- або полідисперсний продукт, який складається зі сферичних і овальних гранул крупністю від 0,5–0,7 мм до 7–10 мм. Агломерат – частково гранульоване полідисперсне вугілля, яке представлене вуглемасляними комплексами крупністю від 0,2–0,3 мм до (1,1 ÷ 1,5) d_{max} (d_{max} – максимальний діаметр вугільного зерна). Флокули – пухкі або ущільнені комплекси крупністю близько 0,2–0,3 мм [7].

Масляна грануляція – складний багатоетапний процес, протікання якого можливе за двома принципово різними механізмами – «амальгамним» і «коалесцентним».

У першому випадку при перемішуванні водовугільної суспензії зі зв'язуючим у турбулентному режимі мають місце такі субпроцеси (рис. 7.1), як наповнення плівки зв'язуючого органічною масою з утворенням вугленаповненої «амальгами», руйнування останньої на первинні агрегати та обкатування агрегатів до утворення вуглемасляних гранул переважно сфероїдної форми. Ефективність процесу грануляції багато в чому визначається умовами утворення і руйнування вуглемасляної «амальгами». Ефективність є

максимальною при досягненні граничного насичення об'ємної вуглеводневої плівки вугільними фракціями (вугленаповнену плівку й називають вуглемасляною «амальгамою»). При подальшому перемішуванні гідросуміші «амальгама» втрачає свої тиксотропні властивості і руйнується, утворюючи локальні вуглемасляні структури. Досягнення граничного насичення «амальгами» забезпечується відповідним технологічним режимом процесу (числом *Re*, *pH* середовища, підбором та співвідношенням пар «вугілля – зв'язуюче», питомими витратами реагенту-зв'язуючого, густиною гідросуміші тощо). Механізм «амальгамного» гранулоутворення реалізується при масляній грануляції вугілля в суспензіях (гідросумішах) високої густини (300–500 кг/м^3) і високих витратах зв'язуючого – більше 15–20 % на суху масу вугілля крупністю 0–1 (2) мм.

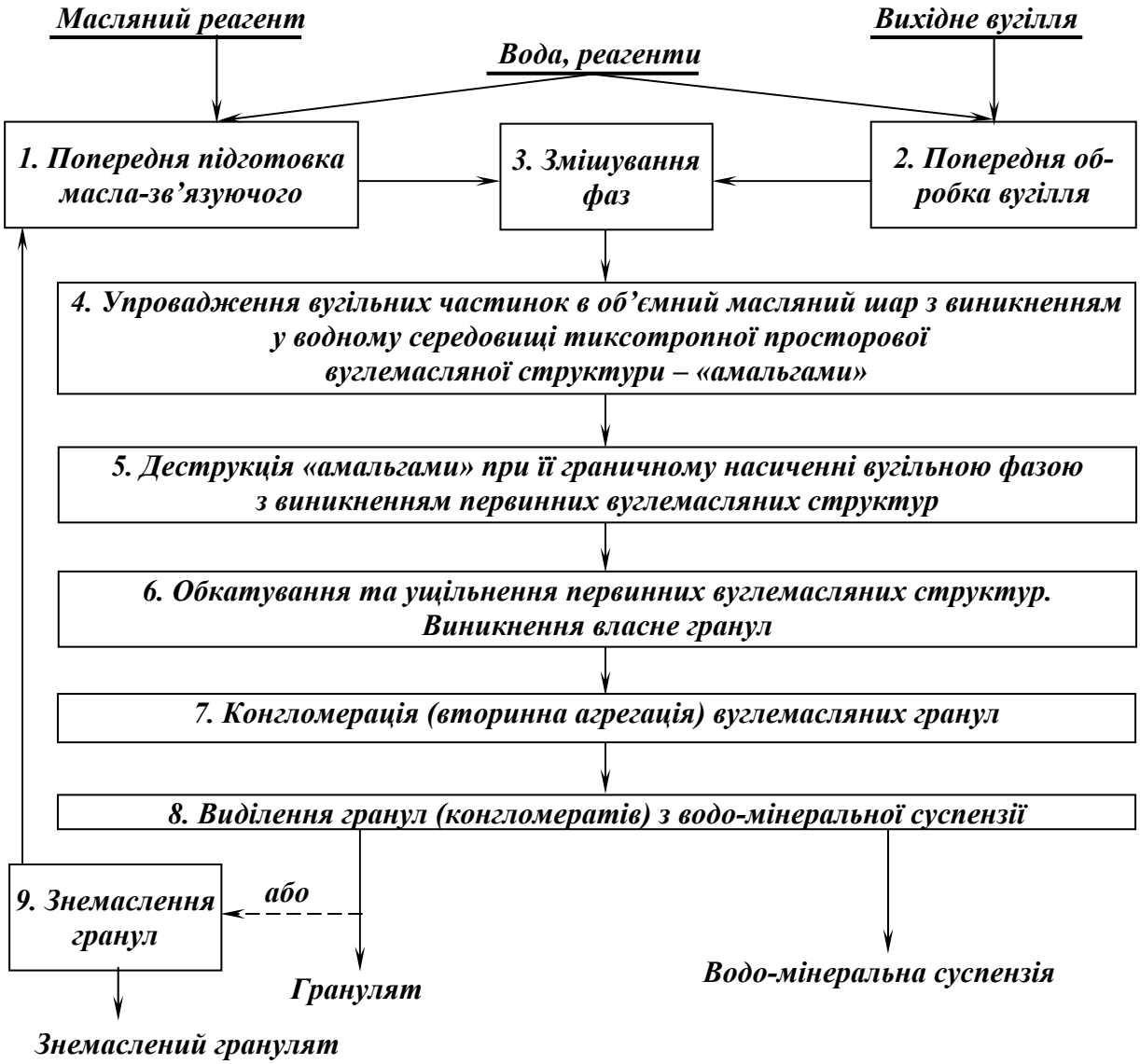


Рис. 7.1. Феноменологічна модель процесу масляної грануляції за «амальгамним» механізмом.

«Коалесцентний» механізм гранулоутворення (рис. 7.2) включає диспергування зв'язуючого в турбулентному потоці суспензії з виникненням емульсії (найчастіше грубодисперсної); обмаслення вугільних частинок при їхній взаємодії з краплями зв'язуючого; виникнення первинних структур внаслідок аутогезійного злипання обмаслених вугільних зерен; формування гранул за рахунок ущільнення та обкатування первинних структур; вторинну агрегацію гранул. Цей механізм агрегатування спостерігається при густині суспензії 100–300 кг/м^3 та витратах зв'язуючого, як правило, менше 10–15 % на суху масу вугілля.

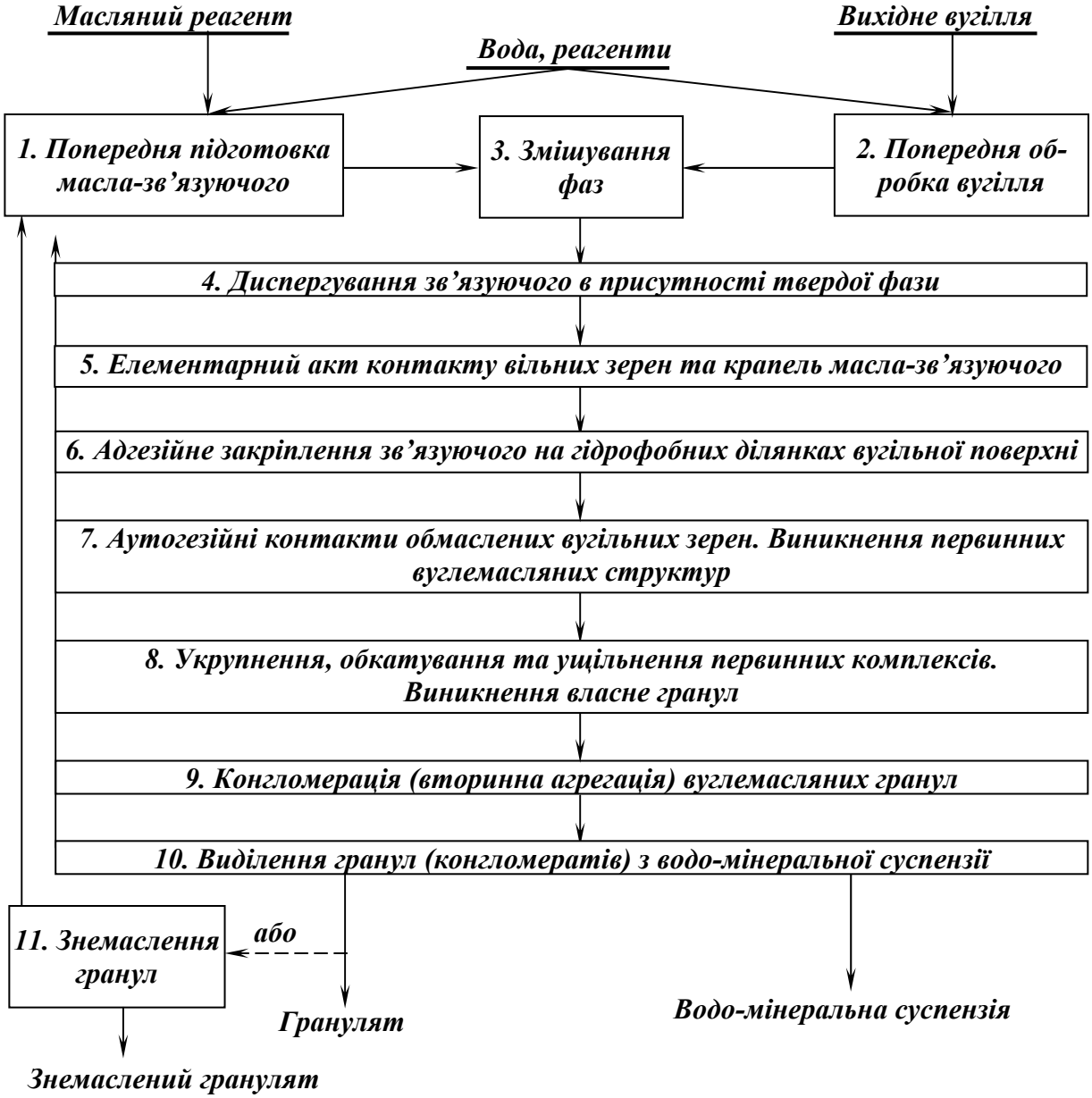


Рис. 7.2. Феноменологічна модель процесу масляної грануляції за «коалесцентним» механізмом.

Процес масляної агломерації за своєю феноменологічною моделлю аналогічний описаному, але з тією відмінністю, що має місце тільки часткове залучення вугільної фази в агрегати-агломерати.

Гранулоутворювальними при масляній грануляції (агломерації) є сили капілярного зчеплення, поверхневого натягу, когезія зв'язуючого, адгезійні сили різної природи на межі «вугілля – зв'язуюче».

Процес масляної грануляції забезпечує збагачення і зневоднення вугільних фракцій крупністю 0–0,5 (1) мм. При цьому однією з найважливіших переваг масляної грануляції (агломерації) є можливість ефективної переробки вугільних фракцій крупністю 0–100 мкм. Результати, які при цьому досягаються (за селективністю розділення, вологістю концентратів), перевищують технологічні показники традиційних технологій.

Серйозним недоліком, який стримує впровадження технології масляної грануляції, є високі питомі витрати зв'язуючого вуглеводневого реагенту (від 10–15 % до 25–30 % на суху масу вихідного вугілля). Зв'язуючими слугують такі дефіцитні вуглеводні нафтового походження, як мазут, пічне та дизельне паливо, нафтовий пек та ін. Крім того, застосування великої кількості зв'язуючого спричиняє їх часткову втрату як з відходами грануляції, так і з водною фазою суспензії, що, у свою чергу, створює проблему забруднення довкілля вуглеводнями.

Особливість процесу *масляної флокуляції* полягає в менших витратах зв'язуючого, ніж при масляній грануляції (агломерації), веденні процесу до виникнення мікрофлокул крупністю 0,1–0,2 мм та порівняно малій тривалості перемішування водомасловугільної суспензії. Це обумовлює відсутність стадії конгломерації. У процесі флокуляції беруть участь тільки тонкі вугільні фракції крупністю, як правило, менше 100 мкм. У більшості випадків операція знемаслення флокульованого концентрату відсутня. Виділення флокульованого продукту з водомінеральної суспензії здійснюється найчастіше використанням аероефекту в камері флотомашини.

На рис. 7.3 наведена феноменологічна модель процесу масляної флокуляції.

Селективна масляна агрегація (грануляція, агломерація і флокуляція) може бути використана у таких напрямках:

– одержання на основі вуглемасляного агломерату нового виду палива – гранульованого вугілля та мазутовугільних суспензій для ТЕС і котельних;

– регенерація шламових вод вуглезбагачувальних фабрик методом масляної агрегації дозволяє отримати додаткову кількість концентрату для коксування або приготування палива і високозольні відходи, які можна використати як сировину для будівельної промисловості;

– зневоднення вугілля після його магістрального гідротранспорту із застосуванням масляної агрегації є найбільш ефективним методом, який дозволяє отримати продукт з кондиційною вологістю 10–11 %, що виключає необхідність застосування термічної сушки. При цьому зменшуються втрати ультратонких класів вугілля з фугатом (фільтратом), зольність твердої фази якого складає не менше 65–70 %;



Рис. 7.3. Феноменологічна модель процесу масляної флокуляції.

– облагородження гідротранспортованого вугілля, зокрема, його обмаслення, утворення структур типу «ядро-оболонка» з крупним зерном у центрі та шаром тонких вугільних частинок на його поверхні дозволяє зберігати коксівні властивості в процесі дальнього гідротранспорту;

– облагородження вугілля перед скрапленням методом масляної агрегації полягає в одержанні низькозольного грануляту – сировини для пасти, що підлягає скрапленню;

– переробка шламів, вуглевмісної маси відвалів, мулонакопичувачів та шламових відстійників методом селективної масляної агрегації можлива за рахунок високого самовирівнювання процесу (навіть при зольності сировини до 60–70 %). Це дозволяє одержати стабільний за якістю, порівняно низькозольний концентрат ($A_к^d \leq$ 15–20 %) при стабільно високозольних відходах ($A_{відх}^d \geq$ 80 %);

– підготовка вугільної шихти до коксування методом селективної масляної агрегації є поєднанням операцій обмаслення шихти, її зневоднення і корекції гранулометричного складу, що дозволяє покращити якість коксу, розширити сировинну базу коксування;

– підготовка вугілля до брикетування зі зв'язуючим при його попередній масляній агрегації вигідно відрізняється від відомої технології брикетування можливістю одержання більш тонких плівок зв'язуючого на вугільних зернах, що обумовлює зменшення втрат зв'язуючого і збільшення міцності брикетів;

– адгезійне збагачення золота та алмазів при використанні носіями і концентраторами золото- і алмазовмісних частинок вуглемасляних гранул, що дає можливість вдосконалити процес, збільшити ступінь вилучення золота з руд та розсипів цим методом до 99%;

– утилізація масловмісних відходів при селективній масляній агрегації вугілля можлива завдяки широкому спектру застосовуваних реагентів та можливості їхньої модифікації. Крім того, якщо масловмісні відходи містять залізо (на металургійних, підшипникових, ресорних та ін. заводах), то в результаті масляної грануляції з домішками таких відходів одержують шихту, придатну для виготовлення залізококсу;

– очистка ґрунту від забруднення масляними речовинами забезпечується універсальністю процесу селективної масляної агрегації, головними умовами протікання якого є контрастність гідрофільно-гідрофобних властивостей розділюваних компонентів. Якщо ця умова виконується, то пелетування обмасленого ґрунту з вугіллям, сажею або їхніми аналогами у водному середовищі спричиняє відділення гідрофільного ґрунту у водну фазу та утворення вугільно- або сажомасляних гранул (агломератів, флокул), які легко видаляються із суміші.

7.2. Теоретичні основи масляної агрегації

7.2.1. Елементарний акт контакту зв'язуючого і вугільних зерен

Елементарний акт контакту реагенту-зв'язуючого і вугільних зерен відбувається у такій послідовності: зустріч – зближення – прорив водної плівки – розтікання реагенту. У фазах «зустріч» і «зближення» домінуючими факторами, які дозволяють з'ясувати механізм контакту і визначити ефективність зіткнень агрегатоутворювальних об'єктів, є близька і далека гідродинамічна взаємодія [7, 27].

Близька гідродинамічна взаємодія визначається властивостями тонких поверхневих шарів води, які можуть бути двох принципово різних типів – зі зменшеною і зі збільшеною тангенціальною рухливістю молекул води. Перші мають місце на гідрофільних поверхнях, другі – на гідрофобних. На гідрофільних поверхнях диполі води орієнтуються перпендикулярно поверхні речовини. Товщина цього шару може досягати 1–100 нм. Вода в ньому має підвищену в декілька разів в'язкість, дещо більшу густину, понижену розчинну здатність, діелектричну проникність та збільшений, порівняно з об'ємною фазою, тиск ($P_h > P_0$). При підвищенні температури товщина аномального шару зменшується, особливо різко при 65–70°С (до моношару молекул води). Згідно з теорією нерозчинного об'єму Б. В. Дерягіна, збільшення концентрації розчиненої речовини спричиняє потоншення плівки води. Руйнування особливої структури граничних шарів води починається при концентрації електроліту більше 10^{-2} моль/л. Стійкість товстих β-плівок визначається в основному дальнодіючими електростатичними силами, тобто фактором подвійного електричного шару (рис. 7.4). На гідрофобних поверхнях диполі води орієнтуються паралельно поверхні твердої речовини. Вода в граничному шарі має меншу в'язкість і зменшений, порівняно з об'ємною фазою, тиск ($P_h < P_0$).

Таким чином, близька гідродинамічна взаємодія агрегатоутворювальних об'єктів у процесі селективної масляної агрегації залежить від гідрофобно-гідрофільних властивостей поверхонь об'єктів, *pH* водного розчину, його температури, твердості води.

При $P_h > P_0$ близькі гідродинамічні взаємодії перешкоджають, а при $P_h < P_0$ – сприяють контакту агрегатоутворювальних частинок.

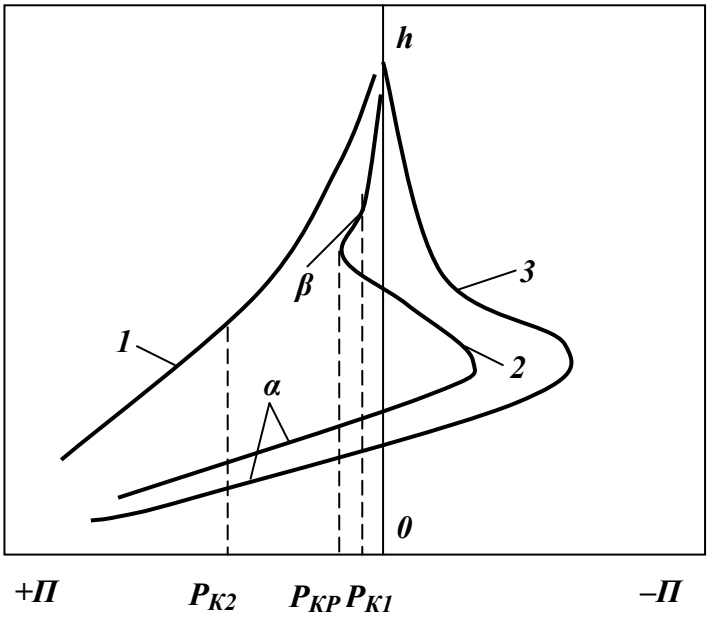


Рис. 7.4. Ізотерми розклинювального тиску змочувальних плівок.
h – товщина плівки; *П* – розклинювальний тиск;
1 – товсті (~100 нм) стабільні плівки, добра змочуваність; 2 – товсті метастабільні β-плівки, які при прориві переходять у тонкі (~10 нм) термодинамічно стійкі α-плівки; 3 – тонкі α-плівки (~1 нм), погана змочуваність.

Кількісною оцінкою близької гідродинамічної взаємодії є розклинювальний тиск $\Pi(h) = P_h - P_0$, який при $P_h < P_0$ є мірою гідрофобної взаємодії:

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h) + \Pi_a(h) + \Pi_c(h), \quad (7.1)$$

де $\Pi_e(h)$ – йонно-електростатична складова, пов'язана з перекриттям дифузних йонних шарів:

$$\Pi_e(h) = e_в(E_h^2 - E_0^2)/8\pi, \quad (7.2)$$

де $e_в$ – діелектрична постійна водної фази; E_h^2, E_0^2 – напруженість електричного поля на внутрішній і зовнішній поверхні подвійного електричного шару;

$\Pi_m(h)$ – молекулярна складова, що обумовлена силами дисперсійної взаємодії міжфазних зон, у яких тензор флуктуаційного електромагнітного поля анізотропний:

$$\Pi_m(h) = -A_0/6\pi h_a^3, \quad (7.3)$$

де A_0 – постійна Гамаккера; h_a – товщина тонкої плівки;

$\Pi_s(h)$ – структурна складова, спричинена перекриттям граничних шарів рідини з суміжною структурою:

$$\Pi_s(h) = K / S_{вп} \cdot h_a^2 \cdot (h_a / 2l), \qquad (7.4)$$

де K – константа; l – кореляційна довжина; $S_{вп}$ – ступінь впорядкованості молекул у h_a шарі;

$\Pi_a(h)$ – адсорбційна складова, пов'язана з перекриттям дифузних адсорбційних шарів нейтральних молекул у нейонних розчинах:

$$\Pi_a(h) = kT \int_0^{C_0} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial h} \cdot \frac{dC}{C_0} + \Pi_{тр}(h), \qquad (7.5)$$

де k – постійна; T – абсолютна температура; $\Pi_{тр}(h)$ – молекулярна складова розклинювального тиску прошарку чистої рідкої фази; C_0 – концентрація речовини в h_a шарі; Γ_1 – адсорбція речовини в h_a шарі:

$$\Gamma_1 = \int_{\delta_1}^{h_a - \delta_1} [c(x) - c_0]dx, \qquad (7.6)$$

де δ_1 – товщина моношару; x – координата, нормальна до поверхні субстрату; c_0 – об'ємна концентрація розчину;

$\Pi_c(h)$ – складова, що обумовлена «стеричною» взаємодією адсорбційних шарів поверхнево-активних речовин або полімерів. $\Pi_c(h)$ визначається за формулою (7.4) при параметрах, обумовлених поверхнево-активною речовиною.

Суть *далекої гідродинамічної взаємодії* полягає в тому, що крупна частинка (вугільне зерно, крапля зв'язуючого) викривляє лінії току води в ламінарному режимі течії і, таким чином, змінює траєкторію руху малих частинок, утруднюючи їхній контакт з крупним об'єктом (рис. 7.5).

При аналізі механізму зустрічі агрегатоутворювальних об'єктів у водному середовищі слід звернути увагу на крупність зерен, що «ухиляються» від зустрічі (і таким чином – від агрегації), та на способи нейтралізації негативного впливу далекої гідродинамічної взаємодії на агрегацію дрібних частинок.

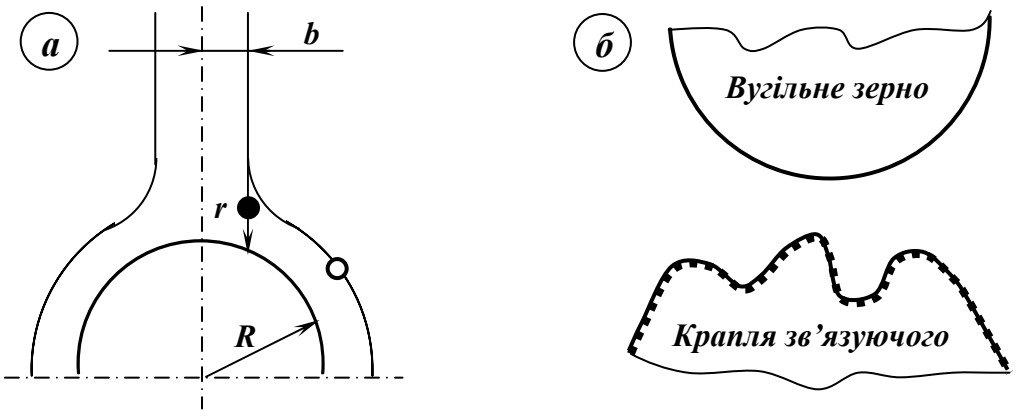


Рис. 7.5. До механізму зустрічі агрегатоутворювальних об'єктів у водному середовищі: *а* – зміна траєкторії малих частинок під дією далекої гідродинамічної взаємодії; *б* – деформаційна хвиля «димпл» у випадку зустрічі «крапля зв'язуючого-вугільне зерно».

Ефективність зіткнення $E_з$ визначається за формулою:

$$E_з = \lambda^2 (\lambda + 0{,}5)^{-2}, \tag{7.7}$$

де λ – критерій Стокса:

$$\lambda = l_i / R, \tag{7.8}$$

де l_i – відстань, яку мала частинка радіуса r спроможна подолати за рахунок початкової швидкості V_n:

$$l_i = 2V_n \cdot r^2 (\rho_в - \rho_0) / 9\nu. \tag{7.9}$$

З іншого боку, ефективність зіткнення $E_з$ визначається як:

$$E_з = 3r / R, \tag{7.10}$$

де r, R – радіуси малої і великої частинок ($r << R$).

Критичний радіус $r_{кр}$, при перевищенні якого має місце механізм інерційного зіткнення частинки й об'єкта, визначається з використанням рівнянь (7.7) та (7.10):

$$r_{кр} = \lambda_{кр}^2 (\lambda_{кр} + 0{,}5)^{-2} \cdot R / 3. \tag{7.11}$$

Ураховуючи, що для частинок радіусом R = 1 ÷ 3 мм λ = 1/24, величина критичного радіуса $r_{кр}$ дорівнюватиме 2 ÷ 6 мкм. У фугатах

центрифуг близько 50 % вугільних зерен мають розмір $r < 6$ мкм, що свідчить про можливий вплив далекої гідродинамічної взаємодії на результати селективної масляної агрегації, а це обумовлює актуальність нейтралізації цього впливу.

Для турбулентного режиму течії ефективність зіткнення:

$$E_з^{турб} = \frac{4\pi \cdot R^2 \cdot j_{турб}}{\pi R^2 \cdot u(r) \cdot n_0}, \qquad (7.12)$$

де n_0 – середнє число частинок в одиниці об'єму; $j_{турб}$ – потік тонких частинок радіуса r на поверхню частинки радіуса R; $u(r)$ – швидкість частинки радіуса r.

Аналіз рівняння (7.12) показує, що при r = 10 мкм значення $E_з^{турб} \approx 1$, що свідчить про велику роль турбулентної дифузії, яка майже згладжує негативний вплив далекої гідродинамічної взаємодії.

Таким чином, збільшення числа Рейнольдса Re до 2000 ÷ 3000 (розвинене турбулентне перемішування) є засобом нейтралізації негативного впливу далекої гідродинамічної взаємодії на агрегацію дрібних частинок вугілля розміром $r \leq 1 \div 6$ мкм. При $Re \geq 2000 \div 3000$ можна вважати, що кожна зустріч частинок r і R, розрахована на основі прямолінійних траєкторій, призводить до їхньої фактичної зустрічі, що у першу чергу стосується системи «крапля зв'язуючого R – зерно r».

Зустрічі агрегатоутворювальних об'єктів здійснюється за броунівським, градієнтним, дифузійним та інерційним механізмами. Число зустрічей $N_з$ в одиниці об'єму за одиницю часу за цими механізмами визначається за формулами:

– *броунівський механізм зустрічей* діє в усьому об'ємі суспензії для зерен вугілля не крупніше 10^{-2} мкм, частинок сажі (10 нм):

$$N_з^{бр} = 8\pi \cdot D_б \cdot R \cdot r \cdot n_0^2, \qquad (7.13)$$

де $D_б$ – коефіцієнт броунівської дифузії; R, r – радіуси об'єктів; n_0 – число частинок в одиниці об'єму.

– *градієнтний механізм зустрічей* діє у ламінарному або турбулентному потоці в невеликому прошарку, що прилягає до твердої поверхні (стінки):

$$N_з^{гр} = 10{,}7 n_0^2 \cdot gradV_n \cdot r, \qquad (7.14)$$

де $gradV_n$ – градієнт швидкості частинок у рідині;

– *дифузійний механізм зустрічей* діє у турбулентному потоці для вугільних зерен крупністю 1-10 мкм:

$$N_з^{диф} = \frac{1}{l_м^2} r^3 \cdot \nu \cdot n_0^2 \cdot \mathrm{Re}^{2/3}, \qquad (7.15)$$

де $l_м$ – масштаб великомасштабних пульсацій турбулентності; ν – кінематична в'язкість;

– *інерційний механізм зустрічей* діє у турбулентному потоці для вугільних зерен крупністю більше 10 мкм:

$$N_з^{ін} = \frac{\rho_в}{\rho_0} n_0^2 \cdot \frac{\varepsilon^{3/4}}{\nu} \cdot r^4, \qquad (7.16)$$

де $\varepsilon = \frac{dE}{dt}$ – параметр, що характеризує дисипацію енергії Е за одиницю часу.

Для умов селективної масляної агрегації найбільше значення мають градієнтний та інерційний механізми зустрічі. За теорією Л. Д. Ландау і В. Г. Левіча про режим течії води у пристінному шарі, механізм турбулентної дифузій забезпечує зустріч частинок радіусів R і r ($R >> r$) без впливу далекої гідродинамічної взаємодії. Градієнтний механізм має місце в пристінному прошарку води робочої камери гранулятора. Товщина цього прошарку складає $\delta_{пр}$ = 30 – 200 мкм. При початковій швидкості $V_п$ = 0,1 – 1 м/с (Re = $10^5 \div 10^6$) градієнт швидкості $gradV_п$ дорівнюватиме 500 ÷ 3500 $с^{-1}$, швидкість зерен крупністю 10 мкм відносно рідини – $3{,}3 \cdot 10^{-7} \div 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ м/с, а зерен крупністю 0,5 мм – $2{,}2 \cdot 10^{-3} \div 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ м/с. Отже зерна крупністю $r \approx 10$ мкм майже повністю захоплюються робочою рідиною, тоді як крупні зерна рухаються внаслідок інерції, перетинаючи елементарні лінії течії.

Відносна агрегаційна дія градієнтного та інерційного механізмів зустрічі об'єктів визначається зі співвідношення:

$$\frac{N_з^{гр}}{N_з^{ін}} = \frac{10{,}7 n_0^2 \cdot gradV_п \cdot r}{(\rho_в / \rho_0) \cdot n_0^2 \cdot (\varepsilon^{3/4} / \nu) \cdot r^4}. \qquad (7.17)$$

З урахуванням того, що $gradV_п \approx \frac{V_{тп}}{\delta_{пр}} \approx \frac{V_{тп}}{\nu}$, де $V_{тп}$ – швидкість турбулентних пульсацій, а також приймаючи

$10{,}7/(\rho_в/\rho_0) = K_1$, одержимо:

$$\frac{N_з^{гр}}{N_з^{ін}} = \frac{K_1 \cdot V_{тп}}{\varepsilon^{3/4} \cdot r^3}. \qquad (7.18)$$

Отже, чим більше швидкість турбулентних пульсацій, тим більше частка «градієнтних» зустрічей, а чим більше діаметр зерен і крапель зв'язуючого, тим більше частка «інерційних».

Контакт реагенту-зв'язуючого і вугільних зерен здійснюється у фазах «прорив водної плівки» і «розтікання реагенту».

При відстанях між об'єктами, що відповідають близькій гідродинамічної взаємодії, на поверхні краплі зв'язуючого радіусом більше 0,1 мм виникає деформаційна хвиля – так званий *димпл*, який зображено на рис. 7.5для випадку зустрічі «вугільне зерно – крапля». Амплітуда флуктуації димплу збільшується при негативному розклинювальному тиску. Цей фактор, а також інерція об'єктів, турбулентна дифузія або різниця в швидкості потоків біля стінки робочої камери спричиняють прорив поверхневої плівки на вугільному зерні та утворення в місці прориву так званої «дірки». При недостатній гідрофобності поверхні вугілля може виникнути вторинна плівка меншої товщини, яка після деякого часу теж розривається. Крім того, навіть при гідрофільній поверхні змочувальна плівка води при досягненні певної критичної товщини (15 – 150 нм) втрачає стійкість і розривається. Отже, в усіх випадках може виникати «дірка», що й призводить до коалесценції об'єктів, злипання зерен вугілля з реагентом. При цьому в результаті в'язкого опору плівки зі збільшенням радіуса «дірки» швидкість її розширення зменшується. Після виникнення «дірки» відбувається остання фаза контакту – розтікання реагенту по вугільній поверхні. Цей процес характеризується різницею між роботою адгезії і когезії, тобто коефіцієнтом розтікання за В. Гарнісом або фактором розтікання за М. Лотанцем:

– *коефіцієнт розтікання*:

$$W_p = W_{ад} - W_{ког} = |\Delta E|, \qquad (7.19)$$

де ΔE – зміна вільної поверхневої енергії системи;

– *фактор розтікання*:

$$\alpha_p = d_k / d' = r_k / r', \qquad (7.20)$$

де d', r' – діаметр, радіус краплі; d_k, r_k – діаметр, радіус зони контакту.

На цю стадію процесу впливають такі фактори:

– крайовий кут змочування;

– в'язкість реагенту, яка перешкоджає його розтіканню;

– супутні хімічні взаємодії, які збільшують швидкість розтікання;

– кінетична енергія крапель, зокрема, тангенціальна складова, яка сприяє розтіканню;

– градієнт поверхневого натягу, який обумовлений ліофільно-ліофобною мозаїчністю вугільної поверхні;

– об'єм краплі, який сприяє зростанню фактора розтікання;

– шорсткість зерен, яка утруднює розтікання.

Механізм контакту «реагент – вугільне зерно» в «амальгамному» процесі масляної грануляції має свою специфіку. Для виникнення «амальгами» особливе значення має кінетична енергія $W^{з}_{к.ен}$, з якою зерна вугілля впроваджуються у плівку зв'язуючого, при цьому умовою впровадження є:

$$W^{з}_{к.ен} > \sigma_{з-в} \cdot S_{конт}, \qquad (7.21)$$

де $S_{конт}$ – площа периметру контакту; $\sigma_{з-в}$ – поверхневий натяг на межі «зв'язуюче – вода».

З урахуванням того, що $W^{з}_{к.ен} = m_{з} \cdot V_{з}^{2} / 2$, та після перетворення рівняння (7.21) отримуємо формулу для визначення критичної швидкості зерен:

$$V_{з.кр} = \left(\frac{1{,}5\sigma_{з-в}}{\rho_{в} \cdot R_{з}} \right)^{0{,}5}. \qquad (7.22)$$

Для $R_з$ = 0,1 – 1 мм, $\rho_в$ =1400 кг/м^3, $\sigma_{з\text{-}в}$ =20·10^{-3} Дж/м^2 критична швидкість є $V_{з.кр}$ = (3 ÷ 10)·10^{-2} м/с. Саме такі умови створюються у ядрі потоку турбінної мішалки при *Re* = 10^5 ÷ 10^6. Для дрібних зерен умови впровадження у масло-вугільну «амальгаму» утруднені й потребують різкого зростання швидкості $V_з$. Входження ж тонких зерен в «амальгаму» здійснюється за дифузійним механізмом, а також у пристінній зоні за рахунок значного градієнта швидкості.

Таким чином, визначальними факторами елементарного акту контакту реагенту-зв'язуючого і вугільних зерен є:

– *фаза «зустріч»*: крупність об'єктів зустрічі, число *Re*, місце

знаходження об’єктів (у ядрі або в пристінному шарі), параметри v, $\rho_в$, ρ_0, ε.

– *фаза «зближення»*: поверхневі властивості об’єктів, що визначають знак і величину розклинювального тиску *П(h)*, *pH* водного розчину та його температура t_c, поверхнева активність і форма вугільних зерен.

– *фаза «прорив водної плівки»*: усі фактори фази «зближення» плюс відносна швидкість об’єктів, їхня маса, в’язкість води.

– *фаза «розтікання реагенту»*: в’язкість масла-зв’язуючого, наявність супутніх хімічних взаємодій «реагент – вугілля», градієнт поверхневого натягу масла, об’єм краплі масла, кінетична енергія об’єктів агрегатоутворення.

7.2.2. Взаємодія вугілля зі зв’язуючим

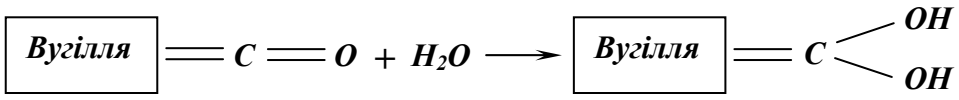
Фізико-хімічні властивості суттєво впливають на ефективність процесів селективної масляної агрегації. При цьому вирішальне значення має характер і інтенсивність взаємодії вугільної поверхні зі зв’язуючим.

Поверхневі властивості вугілля залежать від стадії вуглефікації, ступеня окиснення, умов механохімічної та гідролітичної деструкції вугільної речовини. Максимальне окиснення поверхні спостерігається для вугілля низьких стадій метаморфізму, що обумовлює їхню підвищену реакційну здатність. На реакційну здатність вугілля також впливає тривалість його зберігання, що пов’язано з інтенсивністю окиснення при транспортуванні й зберіганні. У процесі тривалого зберігання відбувається комплекс явищ, пов’язаних з насиченням периферійної частини макромолекули вугільної речовини кисневими сполуками, причому, чим вища стадія метаморфізму, тим менше ступінь його окиснення [7, 22, 27].

Технологічні властивості вугілля значною мірою визначаються модифікацією його поверхні при взаємодії з довкіллям. Зокрема, тривалий контакт з водою призводить до суттєвих змін поверхневих властивостей. Інтенсивні йонообмінні процеси супроводжуються виникненням на вугільній поверхні подвійного електричного шару, гідратних шарів, які суттєво утруднюють зближення і контакт вугільних зерен і зв’язуючого. Очевидно, що найкращі умови для протікання вказаних процесів мають місце при мінімальному заряді вугільної поверхні або коли її ξ-потенціал дорівнює нулю.

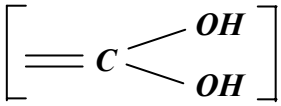
Величина і знак заряду вугільної поверхні визначається природою поверхневих йоногенних груп, а також характером йонообмінних процесів на межі «вугілля – вода». Виникнення

йоногенних груп, що дисоціюють за лужним типом, можна представити як результат взаємодії оксидів на поверхні вугілля з молекулами води:

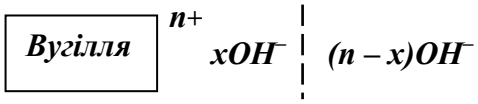


(7.23)

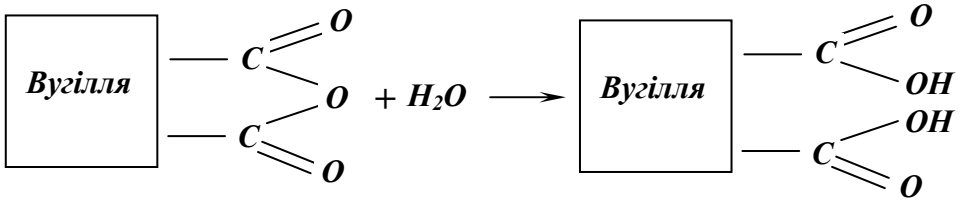
Формування позитивного заряду поверхні відбувається в результаті виникнення на поверхні радикалів типу



після відокремлення гідроксилів OH^- від йоногенних груп, які виникають за реакцією (7.23). У результаті йонізації поверхневих груп на межі «вугілля – вода» виникає подвійний електричний шар, будову якого можна представити так:

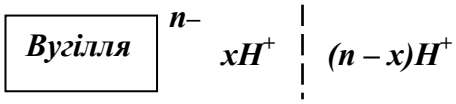


Виникнення груп, що дисоціюють за кислотним типом, можна представити як результат взаємодії оксидів на поверхні з молекулами води:



(7.24)

Формування негативного заряду поверхні відбувається в результаті виникнення на поверхні радикалів типу $\left[-COO^-\right]$ після відокремлення протонів від карбоксильних груп, які одержуються за рівнянням (7.24). У цьому випадку йонізація поверхневих груп на межі «вугілля – вода» спричиняє виникнення подвійного електричного шару, структуру якого можна зобразити так:



Очевидно, знак заряду вугільної поверхні залежить від переваги одного з двох розглянутих механізмів його формування.

Максимальна величина ξ-потенціалу досягається в момент граничної дисоціації всіх йоногенних груп і при максимальному заряді поверхні вугільних частинок. Подальше підвищення

концентрації протонів спричиняє зниження кількості гідроксильних йонів у дифузному шарі протийонів згідно з реакцією:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

У результаті зменшується товщина дифузного шару, і отже, величина ξ-потенціалу, що сприяє процесам зближення і контакту вугільних зерен і зв'язуючого.

Гетерогенність об'єкта селективної масляної агрегації дозволяє розглядати формування комплексів «вугілля – зв'язуюче» як процес адгезійного закріплення частинок зв'язуючого на гідрофобних ділянках вугільної поверхні. Адгезія як процес міжфазної взаємодії контактуючих тіл різної природи найбільш повно відображає суть явищ, які протікають у міжфазній зоні «вугілля – зв'язуюче». Адгезію в комплексі «вугілля – зв'язуюче» можна визначити з оцінки комплексного впливу молекулярного (адсорбційного), дифузійного, механічного й електричного факторів, що визначають механізм взаємодії між вугільним субстратом і вуглеводневим адгезивом. Визначення відносного внеску в сумарну роботу адгезії явищ, що обумовлені кожним з вище названих факторів, базується на прийнятності однієї з сучасних теорій адгезії.

Молекулярна (адсорбційна) адгезія обумовлена дією міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил різної природи – дисперсійних, орієнтаційних, індукційних, йонно-електростатичних взаємодій, а також водневих і хімічних зв'язків. Питому роботу адгезії $w_{ад}$ можна визначити як:

$$w_{ад} = \overline{W} \cdot N \,, \qquad (7.25)$$

де $\overline{W}$ – середня енергія одиниці зв'язку, що визначає адгезію; N – число таких зв'язків на одиницю площі адгезиву і субстрату.

Тоді загальна робота на деякій поверхні визначається за формулою:

$$W_{ад} = w_{ад} \cdot S_a = \overline{W} \cdot N_n \cdot S_a . \qquad (7.26)$$

При цьому робота адгезії є сумою таких складових:

$$W_{ад} = W_{ад}^{d} + W_{ад}^{op} + W_{ад}^{i} + W_{ад}^{e} + W_{ад}^{h} + W_{ад}^{\pi} + W_{ад}^{da}, \qquad (7.27)$$

де $W_{ад}^{d}, W_{ад}^{op}, W_{ад}^{i}$ – складові, що відповідають дисперсійним, орієнтаційним диполь-дипольним й індукційним взаємодіям; $W_{ад}^{e}$ – складова, що відповідає йонно-електростатичним взаємодіям при

перекритті подвійного електричного шару на поверхні контактуючих фаз; $W_{ад}^{h}$ – складова, що відповідає водневим зв'язкам; $W_{ад}^{\pi}$ – складова, що відповідає π-зв'язкам; $W_{ад}^{da}$ – складова, що відповідає донорно-акцепторним зв'язкам.

Дисперсійні ван-дер-ваальсові взаємодії універсальні за своєю природою і мають місце при будь-якому адгезійному контакті. Енергія дисперсійних ван-дер-ваальсових взаємодій визначається рівнянням:

$$U_d = A_0 / 12\pi \cdot h^2, \qquad (7.28)$$

де A_0 – константа Гамаккера для системи «вугілля – зв'язуюче»; h – відстань між взаємодіючими фазами.

Орієнтаційні та індукційні ван-дер-ваальсові взаємодії виникають при наявності у контактуючих фазах дипольних структур (кисневих та інших полярних груп). З урахуванням теплового руху молекул, який порушує рівноважну орієнтацію взаємодіючих диполів адгезиву і субстрату, потенціал орієнтаційних сил можна визначити за формулою:

$$U_{op} = -\frac{2}{3 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{h^6}, \qquad (7.29)$$

де μ_1 , μ_2 – електричні дипольні моменти молекул адгезиву і субстрату, відповідно; k – постійна Больцмана; T – абсолютна температура.

Наявність у молекул адгезиву (або субстрату) постійного диполя призводить до того, що контактуючі з ним молекули другої фази, які можуть не мати постійного диполя, поляризуються і в них виникає наведений (індукований) дипольний момент. Енергія індукційної взаємодії постійного і наведеного диполів дорівнює:

$$U_i = -\mu_{1(2)}^2 \cdot \alpha_{2(1)} / h^6, \qquad (7.30)$$

де $\alpha_{2(1)}$ – поляризуємість молекул субстрату (адгезиву).

Йонно-електростатична складова адгезійної взаємодії виникає в результаті перекриття подвійних електричних шарів на поверхні вугільних зерен та масляних крапель. За аналогією до йонно-електростатичної складової розклинювального тиску при перекритті дифузних зон подвійного електричного шару частинок адгезиву і субстрату виникає йонно-електростатична взаємодія з силою, яка дорівнює:

$$F_e = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot R_в \cdot \psi_в^2 \cdot e^{-\chi h}\left[\frac{(1+\alpha)^2}{1+e^{-\chi h}} - \frac{(1-\alpha)^2}{1-e^{\chi h}}\right], \qquad (7.31)$$

де $\varepsilon_0, \varepsilon$ – діелектричні постійні вакууму і води; χ – зворотний дебаївський радіус; $R_в$ – радіус вугільної частинки; $\psi_в$ – штернівський потенціал частинки; $\alpha = \psi_з / \psi_в$ – відношення потенціалів частинок зв'язуючого і вугілля.

З рівняння (7.31) витікає, що у тому випадку, якщо частинки адгезиву і субстрату мають різний потенціал однакового знаку, то з'являється енергетичний бар'єр електростатичних сил відштовхування, висота якого визначається більш низьким потенціалом, тоді як більший потенціал змінює лише радіус дії. При малих відстанях між контактуючими об'єктами відштовхування може змінитися притягненням. Критичне значення відстані, на якій відбувається зміна знаку електростатичної складової адгезії, можна визначити з умови рівності складових у квадратних дужках рівняння (7.31). При потенціалах різного знаку і в тому випадку, коли один із потенціалів дорівнює або близький нулю, діють електростатичні сили притягання. При однакових потенціалах $(\alpha = 1)$ діють електростатичні сили відштовхування.

Розглянуті закономірності дозволяють теоретично обґрунтувати можливі напрямки модифікації поверхні частинок вугільного субстрату з метою зниження або нейтралізації поверхневого заряду. Очевидно, введення у суспензію індиферентних по відношенню до вугільних частинок електролітів забезпечить стиснення дифузійної частини подвійного електричного шару і, як наслідок цього, зниження величини ξ-потенціалу частинки. Стиснення подвійного електричного шару, у свою чергу, забезпечить контакт частинок субстрату та адгезиву на відстанях менше критичної. При цьому в зоні контакту діятимуть йонно-електростатичні сили притягання, навіть при однакових зарядах взаємодіючих фаз. Значення F_e буде максимальним у випадку ізоелектричного стану вугільної поверхні, тобто при зникненні дифузної частини подвійного електричного шару та при рівності ξ-потенціалу нулю.

Важливе місце в балансі сил, що діють у зоні контакту «адгезив – субстрат», мають специфічні водневі й хімічні зв'язки. Ненасичені $C - C$ зв'язки сприяють виникненню в зоні контакту хімічних π-зв'язків, полярні групи та вільні радикали – виникненню ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом.

Згідно з молекулярною теорією, найбільша міцність адгезії

зв’язуючого до вугільної поверхні забезпечується при наявності в балансі міжмолекулярних сил у зоні контакту максимального числа складових рівняння (7.27). При цьому максимальний внесок у роботу адгезії здійснюють високоенергетичні водневі та хімічні зв’язки. Вони не тільки збільшують міцність адгезійних комплексів, але й багато в чому визначають селективність дії зв’язуючого на органічну фазу вугілля.

Крім того, при контакті речовин із надмолекулярною структурою можлива ще одна складова адгезії – надмолекулярна ($W_{ад}^{нм}$), обумовлена фізичною взаємодією надмолекулярних утворень (деформованих шарів молекул, кілець, фібрил, глобул), а саме їх заклинюванням, зачепами, взаємопроникненням тощо.

Вплив сил, що викликають дифузійну адгезію, пов’язаний з мікрорельєфом і пористістю вугільної поверхні, а також з хімічним складом зв’язуючого. Дифузійний механізм передбачає взаємне проникнення молекул та інших структурних фрагментів у поверхневі шари взаємодіючих фаз. Процес дифузії спричиняє розмивання межі розділу фаз, взаємне їх «розчинення» в місцях контакту або попадання адгезиву в пори субстрату. Найбільш імовірним є дифузійне проникнення в макропори і тріщини вугільної речовини низькомолекулярних компонентів масляних реагентів. Дифузія призводить до збільшення сумарної площі контакту «вугілля – зв’язуюче» і збагачення за рахунок інфільтраційного ефекту поверхневого шару зв’язуючого менш рухливими високов’язкими сполуками з підвищеною когезією.

Механічна адгезія займає положення між молекулярною і дифузійною адгезіями і здійснюється шляхом проникнення (затікання) в пори, тріщини і нерівності твердого тіла рідкого адгезиву, який потім при наявності реагентів модифікаторів твердне, що забезпечує механічне зчеплення з субстратом. Подібний механізм можливий при закріпленні на вугільній поверхні тільки масляних зв’язуючих.

Вплив електричної складової пов’язується з вірогідним проявом електричних сил, які виникають при контакті різнорідних фаз. Сили є тим більші, чим більша контактна різниця потенціалів. Наявність водного середовища, що знаходиться при селективній агрегації в зазорі між дотичними поверхнями, зводить до мінімуму прояв електричних сил і тому електрична складова адгезійної взаємодії невелика.

Таким чином, ефективність адгезійного закріплення реагенту на вугільній поверхні є функцією фізико-хімічного складу як адгезиву,

так і субстрату. Міцність комплексу «вугілля – зв'язуюче» тим вища, чим більша сумарна поверхня контакту фаз. При цьому адгезійні контакти обумовлені не тільки фізичною адсорбцією зв'язуючого за рахунок міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил, але й проявом специфічних і хімічних взаємодій, зокрема, водневих, донорно-акцепторних, π-зв'язків та ін. Ці зв'язки різко збільшують міцність адгезії і визначають її вибірковість.

7.2.3. Закономірності формування вуглемасляних агрегатів

Первинні та вторинні агрегати – це гранули, агломерати, флокули на різних стадіях їхнього формування. Сили зчеплення, які діють у первинних і вторинних агрегатах, ідентичні, але має місце тільки різний перерозподіл їхнього впливу [7, 22, 27].

«*Амальгамний» механізм* виникнення і наповнення маслову-гільної «амальгами», докладно досліджений Ю. Л. Папушиним [7], такий. При турбулізації водовуглемасляної суспензії, яка характеризується підвищеною об'ємною концентрацією аполярного масла і дисперсних частинок вугілля, відбувається часткове руйнування суцільного шару масляної фази, подрібнення її на краплі, розмір яких перевищує крупність дисперсної фази. Адгезійна взаємодія гідрофобних і гідрофобізованих вугільних зерен з вуглеводневою поверхнею, посилена гідродинамічними потоками, супроводжується їхнім закріпленням на поверхні розділу фаз «масло – вода» з подальшою міграцією всередину об'ємної масляної фази. За певного степеня заповення масляної фази частинками вугілля наступає термодинамічна нестабільність масляно-вугільної фази.

На першій стадії виникнення «амальгами» формуються пухкі каркаси з первинних частинок. У зоні контакту між ними залишається тонкий прошарок дисперсійного середовища, який перешкоджає подальшому зближенню частинок. На цьому етапі «амальгамі» властива повна тиксотропія, коли, з одного боку, під дією енергії ззовні у системі відбувається розрив найслабших зв'язків каркасу, а з іншого – відновлення структури шляхом виникнення нових, міцніших контактів. Цей механізм створює умови для подальшого формування агрегатів з оптимальною упаковкою зерен. Специфічною особливістю «амальгами» є її здатність до надмірного наповнення твердою фазою, що спричиняє підвищення міцності коагуляційної структури, зниження її тиксотропних властивостей і появу однофазних контактів у системі.

Висока дисперсність і розвинена мозаїчна поверхня твердої фази може бути основою для розгляду її як твердого емульгатора, що

активізує процес емульгування масла при турбулізації водовуглемасляної суспензії. При цьому початкова фаза виникнення «амальгами» супроводжується селективним закріпленням частинок вугілля на міжфазній поверхні «масло – вода». Гетерогенність твердої фази, що пов'язана наявністю в ній гідрофобних і гідрофільних зерен, обумовлює різноманітність механізмів емульгування масла в процесі агломерації у воді. Зокрема, за сприятливих умов, що визначаються об'ємним співвідношенням кількості масла і води в суспензії, на етапі «амальгамації» можливе обернення фаз. За інших умов явище обернення фаз відсутнє. У зв'язку з цим слід розрізняти два механізми формування вуглемасляної «амальгами» – у розведених і концентрованих суспензіях.

У першому випадку (*суспензія розведена*), коли об'єм водної фази перевищує об'єм масляної, турбулізація суспензії призводить до нестійкості руху шарів аполярної рідини в усьому об'ємі і неминучого їхнього потоншення та руйнування на цівочки і краплі. Ця обставина багато в чому сприяє гідрофобним взаємодіям, обумовленим силами притягнення між аполярними інгредієнтами масла та вугілля у водному середовищі. Деструкція шарів аполярної рідини супроводжується різким збільшенням ефективної, з точки зору «амальгамування», питомої поверхні розділу фаз:

$$s = k_1 \cdot We^{1/3} \cdot \exp\frac{k_2(\rho_c - \rho_\phi)}{\rho_c}, \qquad (7.32)$$

де k_1 , k_2 – постійні; ρ_c , ρ_ϕ – густина середовища і дисперсної фази; We – критерій Вебера ($We = \rho V r / \sigma$); ρ, V – густина і швидкість вихору води, руйнуючого шари аполярної рідини; r – радіус краплі аполярної рідини; σ – поверхневий натяг на межі розділу фаз «масло – вода».

Питома поверхня розділу фаз «масло – вода» прямо пропорційна різниці густин дисперсного середовища (суспензії) і дисперсної фази (масла). Отже, за інших рівних умов більш інтенсивно руйнуються шари «чистого» масла, тобто ще ненаповнені вугільними зернами.

Первинні контакти спричиняють закріплення дисперсних вугільних частинок на поверхні деструктурованої аполярної рідини, що можна розглядати як грубе емульгування масляним компонентом, частково стабілізованим твердим емульгатором. У подальшому інтенсивний гідродинамічний вплив і активно протікаючі процеси дифузії вугільних зерен усередину масляної фази сприяють злиттю контактуючих аполярних фрагментів і заповненню всього об'єму зв'язуючої рідини олеофільною дисперсною фазою. У результаті

описаних явищ виникає вуглемасляна «амальгама», тривалість життя якої обумовлена тривалістю повного переходу всієї вугільної маси суспензії в об'єм масляної фази. У цьому випадку масляна фаза – золеве середовище, а дисперсне вугілля – структуруючий агент. Адгезійні взаємодії між компонентами «амальгами» приводять золеві системи до напруженого стану з орієнтованими ланцюжками вугільних зерен. У таких системах зчеплення частинок між собою здійснюється через тонкі рівноважні прошарки масла, що визначає характерні структурно-реологічні властивості «амальгами» – невисоку міцність, структурну в'язкість, повзучість. В умовах підвищеної турбулентності в «амальгамі» найслабші структурні зв'язки розриваються. У випадку перевищення критичного значення числа Вебера порушується і суцільність рідкої фази. Характер розриву і форма фрагментів «амальгами» визначаються співвідношенням в'язкості масловугільної фази і води. Підвищена структура «амальгами» сприяє витягуванню елементарних флокул у циліндроподібні утворення, на середній перетин яких діє зсувна руйнуюча напруга $\tau_{зс}$:

$$\tau_{зс} = \frac{\pi \cdot r \cdot k_e^2 \cdot (grad\overline{V})^2}{2\left(1{,}43 - \lg \frac{l_e^2 \cdot \rho_c \cdot \overline{V}}{\eta_c \cdot k_e}\right)}, \qquad (7.33)$$

де ρ_c , η_c – густина і в'язкість суспензії; $k_e = l_e / d_e$ – відношення довжини до діаметра елемента; $\overline{V}$ – швидкість водного потоку; r – радіус краплі аполярної рідини.

За П. А. Ребіндером, структурна міцність $P_{с.м}$, що перешкоджає руйнуванню фрагменту «амальгами», визначається за формулою:

$$P_{с.м} = k \cdot F \cdot \varphi \cdot d^{-2}, \qquad (7.34)$$

де k – постійна; F – сила зчеплення кожного контакту (у цьому випадку визначається адгезією між контактуючими шарами зв'язуючої речовини); φ – об'ємна концентрація вугільних зерен; d – діаметр зерен.

За інших рівних умов міцність амальгамної структури визначається концентрацією в ній дисперсного вугілля. Малоконцентрована «амальгама» руйнується під дією гідродинамічних сил при $\tau_{зс} > P_{с.м}$ з виникненням порівняно низьков'язких флокул. Збільшення концентрації вугільних зерен в «амальгамі» супроводжується

зниженням її тиксотропних властивостей через підвищення жорсткості системи, що призводить до безпосередніх фазових контактів вугільних зерен, які викликають значні дефекти в структурі. У цьому випадку руйнування «амальгами» відбувається за механізмом зсуву при суттєвому внеску деформації обертання. У подібних умовах проявляється ефект надмалої в'язкості системи, який пов'язаний з переходом внутрішнього тертя ковзання в тертя кочення елементів «амальгами» і супроводжується виникненням первинних вуглемасляних комплексів.

У другому випадку (*суспензія концентрована*) при деякій критичній густині суспензії процес наповнення «амальгами» вугільними зернами супроводжується ефектом обернення фаз. Вугільні зерна в процесі адгезійної взаємодії з масляною фазою завдяки неповному змочуванню, уповільненню формування крайового кута, явищу гістерезису впроваджуються в масляний об'єм, проходячи три стадії: закріплення на межі розділу з боку водної фази → міграція в масляну фазу і закріплення на межі розділу з боку масляної фази → повне поглинання вугільного зерна об'ємом масла. Відповідно до цього вугільні зерна як тверді емульгатори виконують різні функції: на стадії закріплення вони є стабілізаторами емульсії типу «масло у воді», на стадії міграції – «вода у маслі», на стадії поглинання стабілізаційні функції вугільних зерен не виявляються. Разом із тим відомо, що без сильного емульгатора тип емульсії визначається співвідношенням об'ємів фаз «масло – вода». При масляній агломерації, коли кількість масляного агенту, що подається у процес, пропорційна масі твердої фази, співвідношення «масло – вода» еквівалентне співвідношенню «вугілля – вода». У зв'язку з цим при деякій критичній густині пульпи (тобто при деякому співвідношенні «вугілля – вода») слід чекати виникнення зворотної емульсії «вода в маслі». Активну роль у розглянутому механізмі відіграє й зольність вихідного вугілля, яка визначає вміст у суспензії породних частинок, що є природними стабілізаторами емульсії. Виникнення зворотної емульсії супроводжується різким збільшенням активної поверхні рідких фаз, що сприяє вилученню вугільних зерен з водних крапель суспензії у структуровану плівку масла. Цьому сприяє і велика деформаційна здатність «амальгамної» системи, яка втрачає стійкість і розпадається на первинні комплекси при перенасиченні вугільною фазою.

Фактор руйнування структурованої «амальгами» після переходу максимальної кількості вугілля в масляну фазу обумовлює високий ступінь вилучення органічної маси в концентрат, а також високе самовирівнювання процесу масляної агрегації.

«*Коалесцентний» механізм* виникнення первинних вуглемасляних комплексів ґрунтовно досліджений, зокрема В. С. Білецьким та П. В. Сергєєвим [7,27]. Він має місце при перемішуванні водовуглемасляної суспензії, яка, як правило, характеризується зниженою концентрацією масляного агенту. Оскільки концентрація водної фази в суспензії при коалесцентному механізмі набагато вище концентрації масляної фази, то згідно з правилом «співвідношення об'ємів фаз» при агітації може виникнути тільки емульсія типу «масло в воді». Збільшення числа крапель у процесі емульгування зв'язуючого можна описати залежністю:

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{N} \pm \left(\frac{1}{N_0} - \frac{1}{N_\infty} \right) \cdot \exp(-k\tau), \qquad (7.35)$$

де N_t – число крапель емульсії в момент часу τ; N_0 – первинне число крапель; N_∞ – число крапель зв'язуючого в момент завершення емульгування; k – експериментальна константа.

Початковий етап емульгування характеризується максимальною швидкістю диспергування і супроводжується різким (протягом секунд) зменшенням середнього діаметра емульсійних крапель. Подальше перемішування приводить до відносно повільного збільшення швидкості процесу коалесценції за рахунок зіткнення утворених крапель. Процес емульгування завершується при вирівнюванні швидкостей утворення і коалесценції емульсійних крапель, тобто при досягненні динамічної рівноваги системи. Диспергування зв'язуючого в процесі масляної агрегації відбувається, як правило, у присутності твердої фази, тому суттєво відрізняється від класичного процесу. Зіткнення твердих частинок з краплями зв'язуючого знижує швидкість коалесценції цих крапель. Крім того, контакт вугільних зерен з краплями масла-зв'язуючого супроводжується фактичним зв'язуванням вуглеводневої рідини вугільною поверхнею. У цих випадках має місце порушення динамічної рівноваги в емульсійній системі. Згідно з фундаментальним законом протікання фізико-хімічних процесів, у рівноважних оборотних динамічних системах (принципом Ле Шательє) при будь-якій зміні стану рівноваги в такій системі процес зміщується так, щоб компенсувати збурення. Оскільки емульгування зв'язуючого у водовугільній суспензії супроводжується зв'язуванням виникаючих крапель органічною масою вугілля, то рівновага в системі зміщується в бік процесу диспергування. Це виражається у збільшенні швидкості емульгування і зменшенні загальної тривалості процесу коалесцентного агрегатоутворення.

Фази аутогезійного контакту вугільних зерен, покритих

реагентом, схожі з фазами контакту «вугільне зерно – реагент», тобто: зустріч зерен → зближення → прорив водної плівки → зчеплення зерен. При цьому в фазах «зустріч» і «зближення» можуть мати місце як близька, так і далека гідродинамічна взаємодія. Фаза «прорив водної плівки» протікає, як правило, без димплу. Оскільки первинний агрегат являє собою скупчення мінімум декількох зерен і має радіус $R_з >> r$, то зустріч з ним ще незв'язаних зерен радіуса r можлива за інерційним і дифузійним механізмами. Градієнтний механізм, що частково має місце для зерен радіуса $r \leq 1/2\delta_{пр}$ і реалізується в основному в пристінній зоні товщиною $\delta_{пр}$, для пари $R_з – r$, втрачає своє значення.

Важливою особливістю є полідисперсність твердої агрегатоутворювальної фази, що обумовлює різну імовірність зустрічей для пар зерен радіусів $r – r$, $r – R$, $R – R$. Відповідно й структура первинних і вторинних агрегатів залежить від співвідношення цих ймовірностей.

7.3. Технологія селективної масляної агрегації вугілля

Результати селективної масляної агрегації залежать від ряду факторів, основними з яких є властивості вугілля, густина гідросуміші, витрата реагенту-зв'язуючого, використання поверхнево-активних речовин, частота обертання робочого органу агітатора гідросуміші, тривалість агітації, йонний склад водної фази [7].

Ефективність методу масляної агрегації як способу збагачення вугілля визначається дисперсністю вкраплень мінеральної складової і глибиною подрібнення. Матеріал, близький до монодисперсного при $d \geq 0{,}3$ мм, не гранулюється. Частинки крупністю 0,3 – 3 (4) мм втягуються у процес або при пастоподібному високов'язкому зв'язуючому, або при вмісті класів –0,2 мм у суміші не менше 15 – 20 %. При зменшенні крупності вугілля необхідне суттєве збільшення витрат зв'язуючого, що пов'язане з різким збільшенням сумарної площі поверхні частинок вугілля. Типові криві, що віддзеркалюють вплив крупності вихідного вугілля на результати процесу селективної масляної агломерації, наведені на рис. 7.6. Простежується чіткий оптимум кривих $d_{гр} = f(d_e)$ і $A^d_{хв} = f(d_e)$ у зоні $d_e = 0{,}05 – 0{,}15$ мм, різке зниження часу, необхідного для агрегатоутворення при $d_e > 0{,}05 – 0{,}1$ мм, а також стабільність зольності агрегатів при $d_e \leq 0{,}75$ мм.

Подрібнення вугілля спричиняє підвищення його агрегаційної здатності, що пояснюється приростом ентальпії органічної речовини, яка складається з приросту вільної енергії поверхні та внутрішньої енергії, акумульованої речовиною у вигляді деформацій.

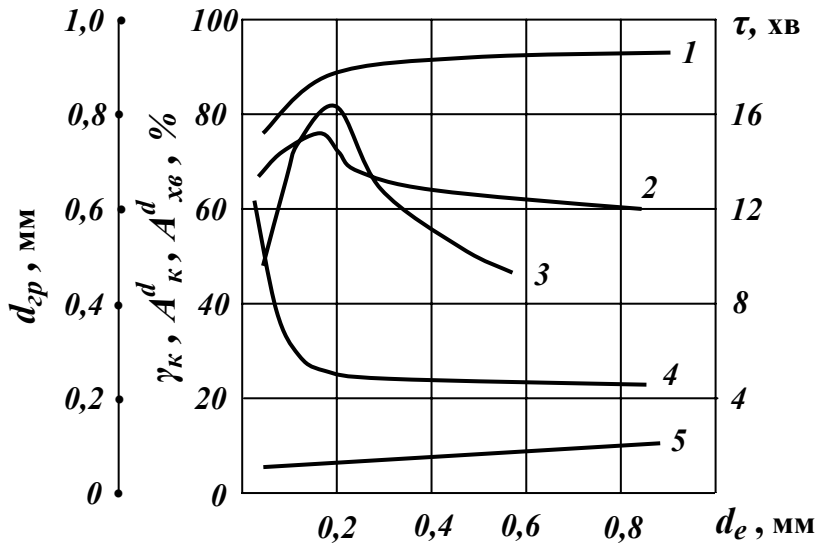


Рис. 7.6. Залежність впливу крупності вихідного вугілля на результати процесу селективної масляної агломерації.
1 – $\gamma_к$ – вихід гранульованого концентрату; **2** – $A^d_{хв}$ – зольність відходів; **3** – $d_{гр}$ – середній діаметр гранул; **4** – τ – тривалість агрегатоутворення; **5** – $A^d_к$ – зольність концентрату.

Суттєво впливає на процес селективної масляної агрегації зольність вихідного вугілля: збільшення зольності спричиняє уповільнення вилучення органічної маси в гранули, зменшення швидкості агрегатоутворення. Це пов'язано зі зменшенням імовірності результативних контактних взаємодій гідрофобних компонентів при пелетуванні.

Вплив густини пульпи на процес селективної масляної агрегації суперечливий, що, вірогідно, обумовлено вирішальним значенням такого фактора як механізм агрегації (коалесцентний або амальгамаційний). Різні автори вважають за доцільне здійснювати процес селективної масляної агрегації при концентрації твердого в пульпі від 4 до 50 %. Однак, у пульпах малої густини різко знижується інтенсивність агрегатоутворення. Залежності, що віддзеркалюють вплив густини пульпи на результати процесу селективної масляної агломерації, наведені на рис. 7.7.

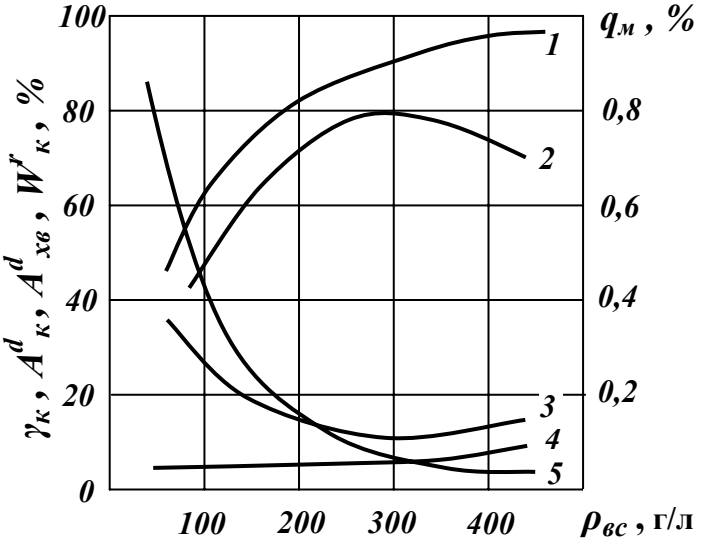


Рис. 7.7. Залежність впливу густини пульпи на результати процесу селективної масляної агломерації.
1 – $\gamma_к$ – вихід гранульованого концентрату; **2** – $A^d_{хв}$ – зольність відходів; **3** – $W^r_к$ – вологість концентрату; **4** – $A^d_к$ – зольність концентрату; **5** – $q_м$ – витрати зв'язуючого (гасу).

Вихід гранульованого концентрату, швидкість агрегатоутворення, діаметр гранул, зольність відходів прямо пропорційні витратам зв'язуючої речовини (рис. 7.8). При цьому залежності виходу концентрату від витрат зв'язуючої речовини відрізняються яскраво вираженою індивідуальністю і при збереженні загальних тенденцій кількісно залежать від властивостей пари «вугілля – масло».

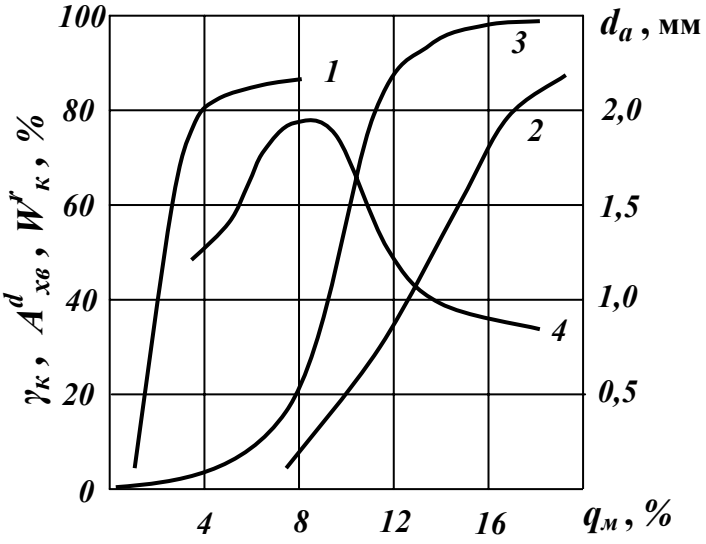


Рис. 7.8. Залежність впливу витрат зв'язуючої речовини на результати процесу селективної масляної агломерації. **1** – $A^d_{хв}$ – зольність відходів; **2** – d_a – діаметр гранул; **3** – $\gamma_к$ – загальний вихід гранул; **4** – $W^r_к$ – вологість гранул через дві доби дренування.

Частота обертання імпелера агітатора пульпи суттєво впливає на швидкість агрегатоутворення, зольність відходів, діаметр гранул. При цьому діаметр гранул зі збільшенням частоти обертання імпелера зменшується. Процес селективної масляної агрегації здійснюється в широкому діапазоні частот від 6–10 $с^{-1}$ до 170–250$с^{-1}$. Виявлено, що частота обертання робочого органу агітатора має незначний позитивний вплив на зольність продуктів селективної масляної агрегації. Залежності показників селективної масляної агрегації також відрізняються індивідуальністю, їхні кількісні характеристики (рис. 7.9) визначаються властивостями вугілля, зв'язуючого і режимними параметрами процесу.

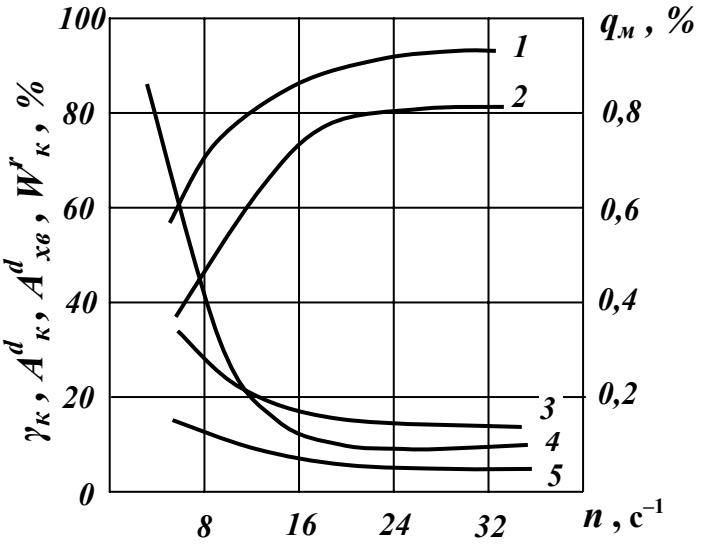


Рис. 7.9. Залежність впливу частоти обертання імпелера на результати процесу селективної масляної агломерації. **1** – $\gamma_к$ – вихід гранульованого концентрату; **2** – $A^d_{хв}$ – зольність відходів; **3** – $W^r_к$ – вологість концентрату; **4** – $A^d_к$ – зольність концентрату; **5** – $q_м$ – витрати зв'язуючого (гасу).

Тривалість агітації водовуглемасляної суміші позитивно впливає майже на всі параметри процесу, які з її збільшенням стабілізуються. Дослідженнями кінетики процесів масляної грануляції й агломерації тонкодисперсного матеріалу (менше 0,1 – 0,2 мм) у суспензіях малої щільності (менше 150–200 г/л) встановлено, що крива $d_a = f(\tau_a)$ має характерний «східчастий» вигляд (рис. 7.10). Ця залежність зберігається не тільки для вугілля, але й при масляній грануляції та агломерації бариту, кварциту, алюмосилікатів, скла і карбонатів, що свідчить про універсальність явищ, які лежать в основі механізму агрегатоутворення.

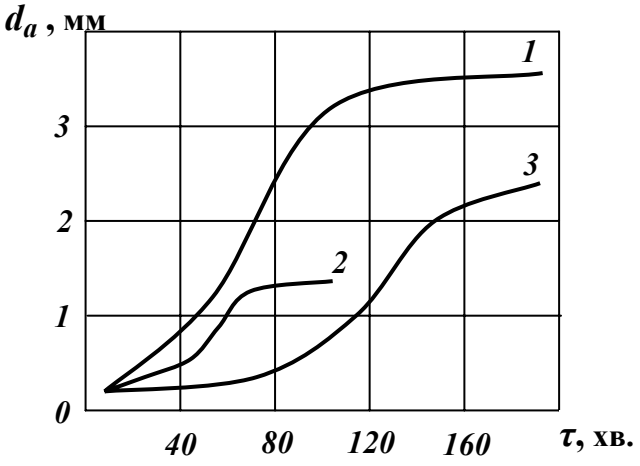


Рис. 7.10. Залежність впливу тривалості агітації на результати процесу селективної масляної агломерації.
1 – алюмосилікатний пил;
2 – відходи вуглезбагачення;
3 – скляний пил.

Кінетичні криві вилучення органічної маси з води при селективній масляній агрегації залежно від показника *pH* середовища пелетування можна описати рівнянням:

$$\varepsilon(\tau) = \varepsilon_{\max}[\exp(-k\tau)], \qquad (7.36)$$

де $\varepsilon_{\max} = 0{,}94$ – максимальне вилучення.

За даними Дж. Саркара і Б. Конара, вихід вугілля в агломерат (гранулят) максимальний при pH = 7–9 незалежно від різновиду зв'язуючої речовини. Це пояснюється мінімальною енергією відштовхування між частинками вугілля і краплями масла при pH = 6–8. Найбільш сприятливі умови для пелетування вугілля створюються у випадку мінімального заряду вугільної поверхні або тоді, коли її ξ-потенціал дорівнює нулю. Величина і знак вугільної поверхні визначаються природою поверхневих йоногенних груп, а також характером йонообмінних процесів на межі «вугілля – вода» (див.п. 7.2.2).

Функція $\xi = f(pH)$ має сильновиражений індивідуальний характер, залежить від часу і умов зберігання, складу атмосфери, типу пустих порід тощо, тому кожний окремий випадок слід розглядати

індивидуально, добираючи найраціональніший регулятор *pH* середовища пелетування.

Використання поверхнево-активних речовин позитивно впливає на процес селективної масляної агрегації. У результаті використання поверхнево-активних речовин розширюється сфера застосування грануляції за крупністю вихідного вугілля, підвищується коєфіцієнт знезолення. Встановлено, що введення у водовугільну суспензію поверхнево-активних речовин у кількості 0,01–0,02 % від маси вугілля при одночасному використанні електролітів-регуляторів середовища збільшує швидкість масляної грануляції на 15 – 20 % і суттєво (у 1,5 раза) знижує витрати масляного реагенту.

Можливі два варіанти введення поверхнево-активних речовин у процес: у вихідну водовугільну суспензію і безпосередньо у зв'язуюче. Уведеня поверхнево-активних речовин у суспензію на стадії її підготовки до агломерації забезпечує гідрофобізацію поверхні вугільних частинок і покращує її подальше змочування зв'язуючою вуглеводневою речовиною. При подачі поверхнево-активних речовин у зв'язуюче або при самостійному їхньому використанні покращується диспергування зв'язуючого в суспензії та підвищується його адгезійна активність до вугільної поверхні. У цьому випадку поверхнево-активні речовини є ефективним засобом управління процесами масляної агломерації, оскільки забезпечується цільове модифікування зв'язуючого залежно від стану вугільної поверхні. Як модифікуючі добавки можуть застосовуватись як йоногенні, так і нейоногенні поверхнево-активні речовини. Вибір йоногенної поверхнево-активної речовини визначається в основному величиною і знаком заряду поверхні вугільних частинок, а також показником *pH* суспензії. Останній фактор особливо важливий для аніонних поверхнево-активних речовин типу різних мил синтетичних жирних кислот, які втрачають свою поверхневу активність у кислому середовищі. У випадку переваги у суспензії вугільних частинок з негативним потенціалом найефективнішими є катіонні поверхнево-активні речовини (типу амідних сполук), а при перевазі частинок з позитивним потенціалом – аніонні поверхнево-активні речовини різного складу.

7.4. Практика селективної масляної агрегації

7.4.1. Селективна масляна агрегація вугілля

Залежно від режимних параметрів, технологічної схеми, виду одержуваного продукту процеси селективної масляної агрегації

класифікують на грануляцію, агломерацію і флокуляцію. Розглянемо основні технологічні процеси селективної масляної агрегації, які застосовують у промисловості.

Процес «Конвертоль» (Німеччина) розроблено для збагачення і зневоднення коксівного та енергетичного вугілля [7]. За першим варіантом вихідний матеріал змішується з нагрітим до 80°С важким мазутом і водою в послідовно встановлених мішалці й змішувальному насосі. Одержану суміш розводять водою до 400 – 600 г/л і гранулюють у диспергаторі – млині типу «Тевтонія». Продукт грануляції зневоднюється і знезолюється у фільтруючій центрифузі. Витрати реагенту (мазуту) становлять від 3 до 10 % (від маси вихідного). При крупності вихідного вугілля 0–1 мм і вмісті в ньому класу 0–0,06 мм 10–46 %, зольності вихідного 20 % отримують гранульований концентрат зольністю 8 % і вологістю 7 – 11 %. Зольність відходів грануляції складає 87–91 %.

Важливою характеристикою процесу «Конвертоль» є короткочасна тривалість перемішування пульпи (власне агрегація) – лише декілька хвилин. У подальшому насос і диспергатор замінюють одним пристроєм – дисковим млином ударновідбивної дії, а фугат фільтруючої центрифуги спрямовують на повторну грануляцію в камеру флотомашини. Технологічна схема процесу «Конвертоль» наведена на рис. 7.11. За цією схемою при зольності вихідного вугілля 15-20% отримують концентрат із зольністю 2–9,5 % і вологістю 10–15,5%.

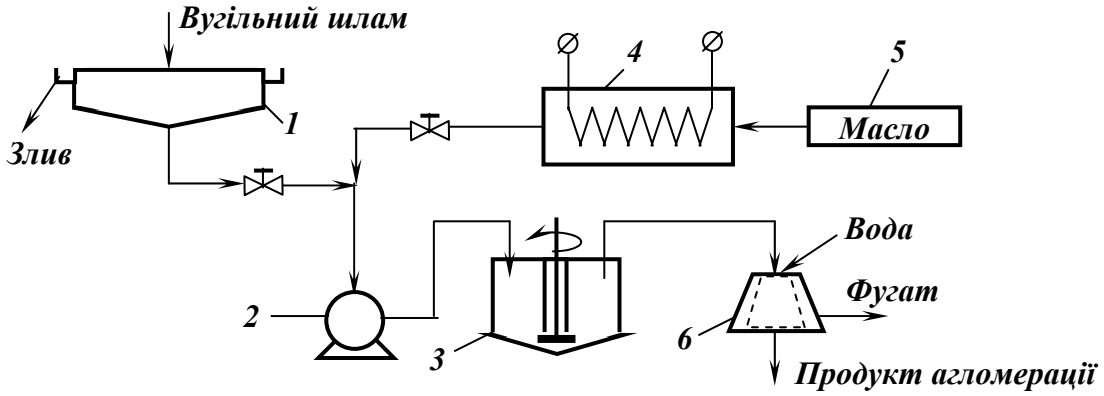


Рис. 7.11. Схема процесу «Конвертоль».
1 – згущувач; 2, 3 – вузол масляної агломерації; 4 – нагрівач масла;
5 – збірник масла; 6 – фільтруюча центрифуга.

Найбільша установка процесу «Конвертоль» для збагачення тонких класів коксівного вугілля мала продуктивність 100 т/год. Процес «Конвертоль» характеризується високою ефективністю і стабільністю якості одержуваних продуктів. Однак процес має і недоліки: великі витрати реагенту (порівняно з флотацією), значні енерговитрати, швидкий знос апаратів для агломерації і центрифуги,

пилоутворення після випарювання мазуту.

Процес «Оліфлок» (Німеччина) призначений для збагачення і зневоднення тонких фракцій вугілля крупністю 0–0,1 мм. Як масляні реагенти в процесі використовують легкий мазут, газойль, дизельні масла та ін. Технологія «Оліфлок» застосовується у декількох варіантах [7, 27].

Типові схеми процесу «Оліфлок» наведені на рис. 7.12. Продуктивність установки, яка використовувалася для збагачення і зневоднення вугільних шламів крупністю 0–0,1 мм, складала 3-15 т/год.

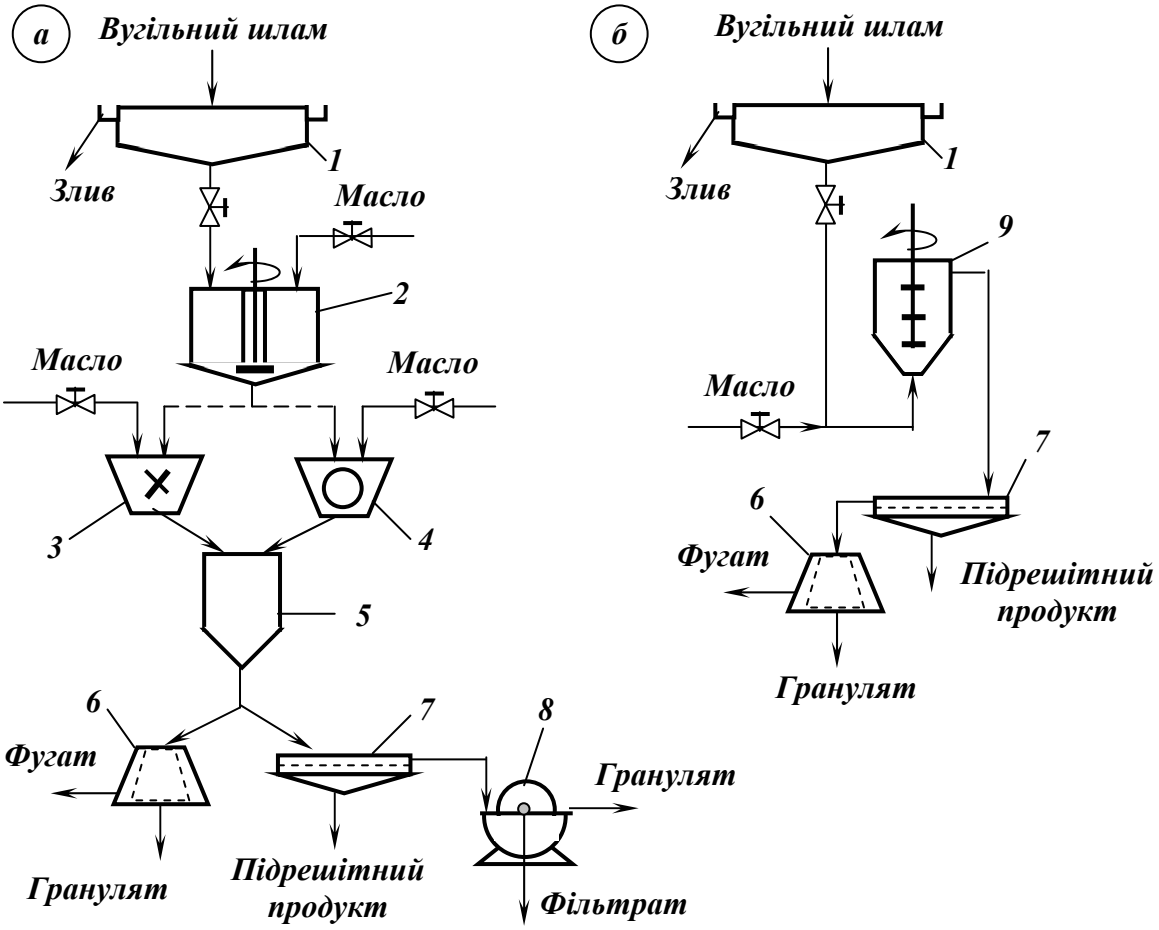


Рис. 7.12. Типові схеми процесу «Оліфлок».
а – схема з двостадійним змішуванням; *б* – схема з одностадійним змішуванням. 1 – згущувач; 2 – змішувач; 3 – млин Пальмана; 4 – реактор «Диспакс»; 5 – збірник; 6 – фільтруюча центрифуга; 7 – віброгрохот; 8 – барабанний вакуум-фільтр;9 – мішалка «Турботрон».

За першим варіантом (рис. 7.12 ***а***) вихідна пульпа змішується з низькокиплячою рідиною в декілька стадій: у мішалці й млині Пальмана або реакторі «Диспакс».

Продукт зневоднюється і знезолюється або у фільтруючій центрифузі, або у дві стадії: на віброгрохоті та барабанному вакуум-фільтрі. Двостадійне зневоднення матеріалу на агрегатах з невисоким рівнем механічної дії обумовлене невеликою міцністю гранул, які

одержують при використанні легких зв'язуючих. При витратах зв'язуючого 10–18 % і густині суспензії 200–400 г/л отримують гранульований продукт крупністю 0,5 мм і вологістю 15–20 %.

Другий варіант технологічної схеми (рис. 7.12 ***б***) відрізняється від першого операцією змішування вихідної суспензії зі зв'язуючим, яка здійснюється в одну стадію в циліндроконічній мішалці «Турботрон». При зольності вихідного 33 %, витратах зв'язуючого 9 %, густині суспензії 200–400 г/л і лінійній швидкості імпелера турботрона 20–26 м/с отримували гранульований продукт крупністю 0,5 мм, зольністю 8–9 % і вологістю 15 %. Зольність відходів складала 76 %. Масова частка масла в оборотних і скидних водах збагачувальної фабрики не перевищувала 0,003 %. Суттєва позитивна відмінність процесу «Оліфлок» – ефективна конструкція змішувача-турбулізатора у вигляді циліндроконічного турботрона з трьома лопатями, розташованими одна над одною (рис. 7.13).

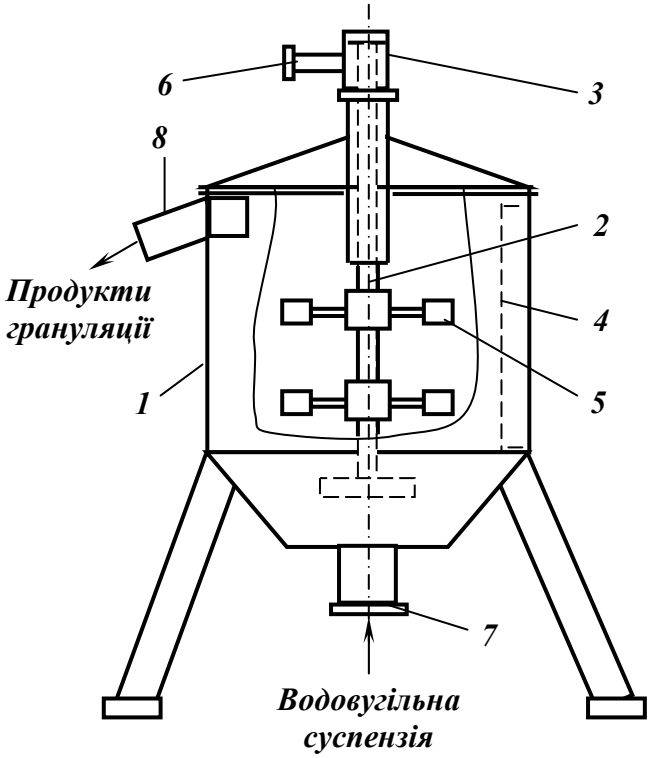


Рис. 7.13. Схема змішувача «Турботрон».
1 – корпус; **2** – вал;
3 – гідравлічний привод;
4 – відбійник потоку;
5 – лопаті імпелера;
6 – патрубок подачі робочої рідини гідроприводу; **7** – патрубок подачі водовугільної суспензії;
8 – патрубок виводу продуктів грануляції.

Третій варіант технологічної схеми процесу «Оліфлок» (рис. 7.14) передбачає роздільну обробку фракцій –0,1 і +0,1 мм. Фракції –0,1 мм обробляються за схемою, подібною другому варіанту. Фракції +0,1 мм у суміші з фугатом і підрешітним продуктом спрямовуються на флотацію.

Промислова експлуатація процесу «Оліфлок» показала можливість ефективного збагачення і зневоднення вугілля крупністю менше 100 мкм з використанням технології масляної агрегації, зокрема агломерації і флокуляції.

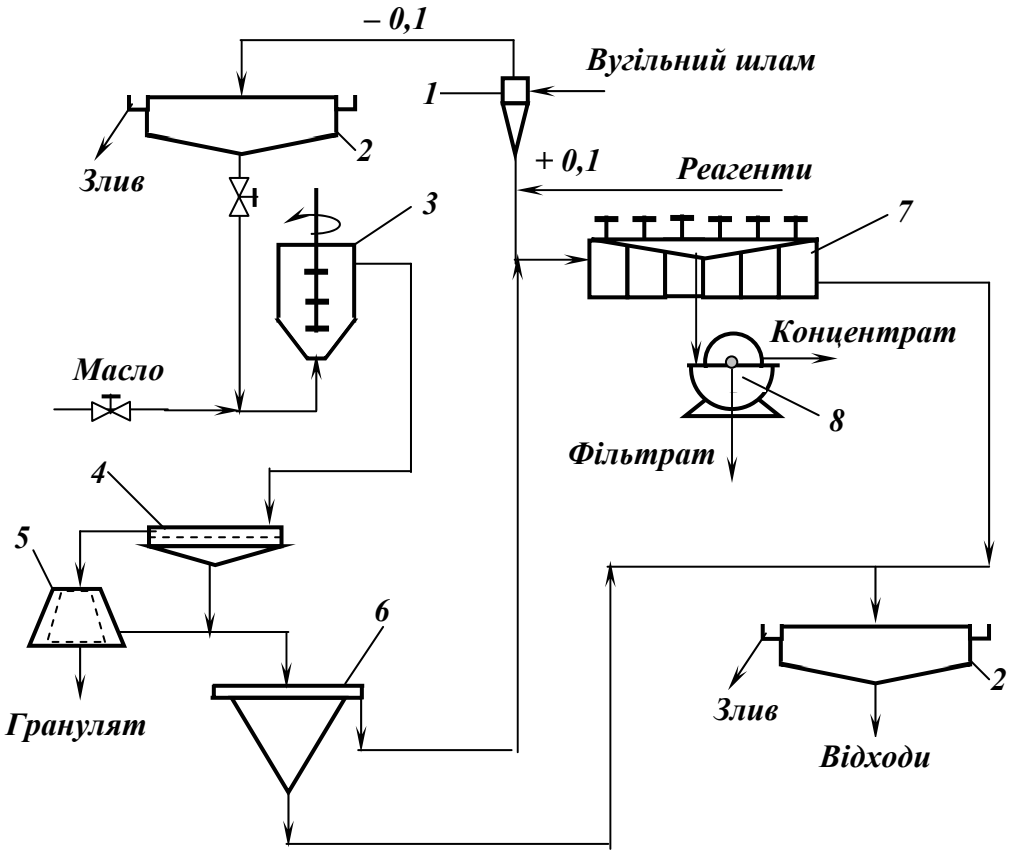


Рис. 7.14. Варіант технологічної схеми процесу «Оліфлок».
1 – гідроциклон; 2 – згущувачі; 3 – змішувач; 4 – віброгрохот;
5 – фільтруюча центрифуга; 6 – гідросепаратор; 7 – флотаційні камери;
8 – барабанний вакуум-фільтр.

Вперше була показана доцільність застосування як зв'язуючого низькокиплячих вуглеводневих рідин. Процес «Оліфлок» є універсальним щодо вугілля різних стадій метаморфізму і різної зольності.

Процес CFRI (Індія) призначений для переробки тонкодисперсного вугілля масляною агломерацією [7, 27]. Основні операції CFRI-технології такі:

– подрібнення (сухе або мокре) вихідного вугілля до крупності 100 % класу –100 мкм у присутності регулятора середовища і невеликої кількості (1–2 %) легкого масла;

– перемішування розрідженої до 4 % суспензії твердого з високов'язким зв'язуючим при його витратах 5–10 %;

– розділення продукту перемішування на грохоті на гранулят і відходи;

– грудкування грануляту на тарілчастому або барабанному грануляторі;

– згущення і прояснення суспензії відходів у відстійнику з використанням зливу для розрідження гідросуміші.

Розроблено декілька варіантів CFRI-технології.

У першому варіанті CFRI-технології (рис. 7.15 ***а***) на стадії кондиціонування застосовувалося дизельне паливо (як легке масло) і висококиплячі фракції масел (як високов'язке зв'язуюче). При подрібненні та перемішуванні фактор *pH* регулювався кислотою або лугом у межах *pH* = 5–9. Для коксівного вугілля підтримувалося слаболужне середовище, для енергетичного – кисле. Вихідне вугілля крупністю 0 – 0,1 мм і шлами крупністю 0 – 0,5 мм спрямовують на подрібнення і масляну агрегацію в кульовому млині. Отримана суспензія агломерованого вугілля розбавляється водою (з 35–40 % твердого до 15–20 %), до неї додається високов'язке масло, після чого вона послідовно перемішується у двох горизонтальних грануляторах (n_1 = 400 хв.$^{-1}$, n_2 = 600 хв.$^{-1}$). Отриманий агломерат зневоднюється на дуговому ситі та віброгрохоті, після чого піддається обкатуванню на тарілчастому грануляторі.

Витрати низькокиплячого зв'язуючого (дизельного масла) складають 1 – 2 %, висококиплячого зв'язуючого (креозоту, пічного масла) – 10–18 %. Тривалість агломерації становить 3–8 хв. При зольності вихідного вугілля A^d = 17 – 40 % характеристики продуктів агломерації були такі: концентрат – зольність A^d = 9–22 %, крупність d_a = 2–8 мм, вологість W_t^r = 10 %; відходи – зольність A^d = 62–71 %.

У другому варіанті CFRI-технології (рис. 7.15 ***б***) вихідний матеріал (коксівне вугілля і шлами) крупністю 0–0,1 мм змішується з водою регулятором середовища і низьков'язким маслом у колоїдному млині протягом 1–2 хв., потім суспензія розбавляється водою, вводиться високов'язке зв'язуюче і виконується агломерація у флотокамері без подачі повітря. Отриманий агломерат зневоднюється на дуговому ситі та віброгрохоті. Агломерат знемаслюється термічним способом при температурі 300°С. Витрати низькокиплячого зв'язуючого (дизельного масла або газойлю) складають 0,5–3 %, висококиплячого зв'язуючого (пічного або антраценового масла) – 8–12 %. Густина суспензії при подрібненні у млині становить 35–40 % твердого, при агломерації – 15–20 %. Агломерація в камері флотомашини здійснювалася при частоті обертання імпелера *n* = 1300 хв.$^{-1}$. При зольності вихідного вугілля A^d = 17 – 40 % характеристики продуктів агломерації були такі: концентрат – зольність A^d = 10–21 %, крупність d_a = 2 мм, вологість W_t^r = 7 %; відходи – зольність A^d = 58–77 %.

CFRI-технологія пройшла успішну апробацію різних технологічних параметрів і підтвердила універсальність процесу селективної масляної агрегації щодо вугілля різної зольності та стадій метаморфізму.

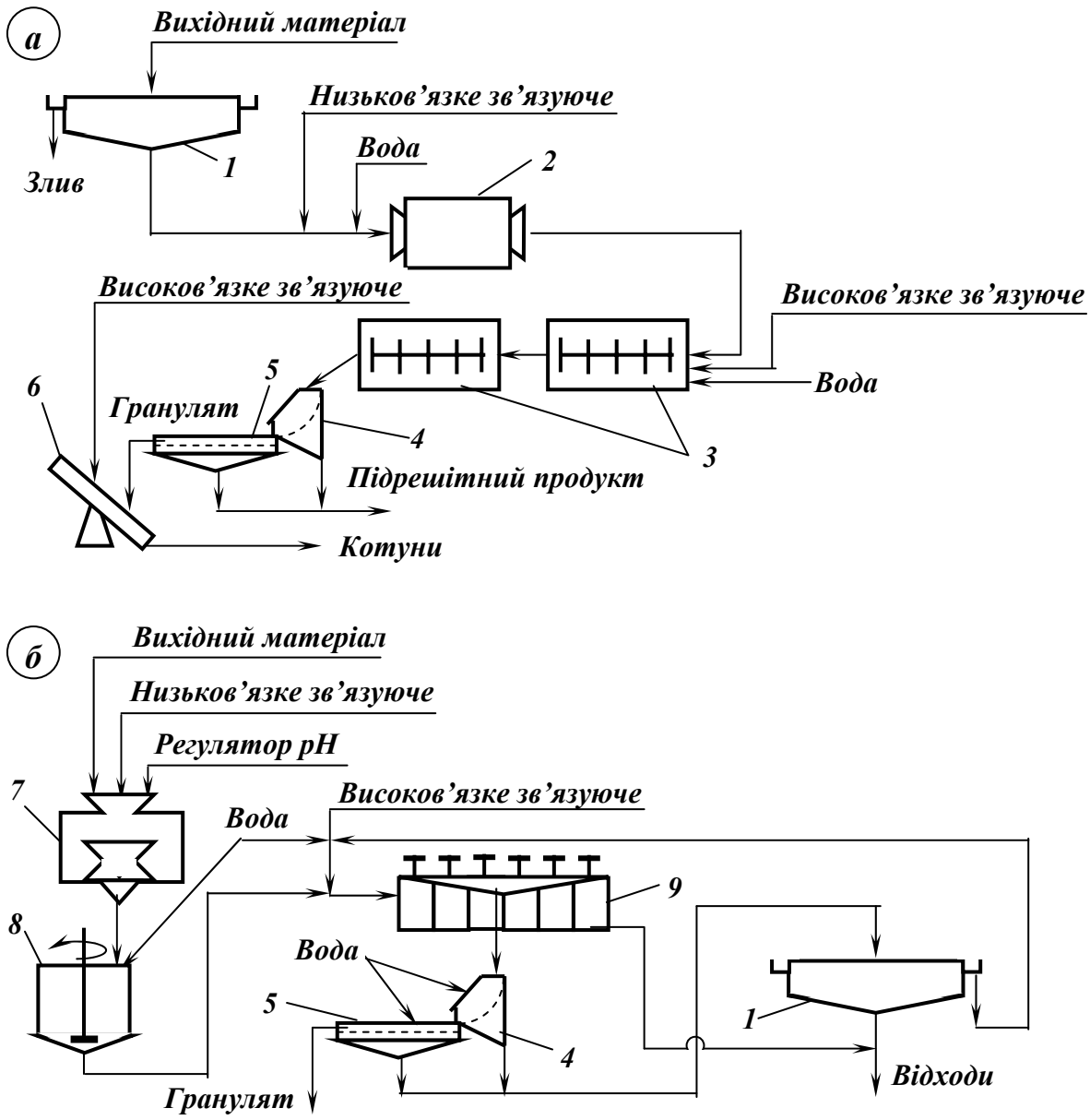


Рис. 7.15. Технологічні схеми CFRI-процесу: *а* – схема першого варіанту; *б* – схема другого варіанту. 1 – згущувач; 2 – кульовий млин; 3 – грануляторі; 4 – дугове сито; 5 – віброгрохот; 6 – обкотувач; 7 – колоїдний млин; 8 – збірник пульпи; 9 – флотаційні камери.

Процес NRCC (Канада) подібний процесам «Конвертоль» та «Оліфлок», але на відміну від них зневоднені агломерати піддаються обкатуванню, як у процесі CFRI. За схемою процесу NRCC (рис. 7.16) вихідна суспензія густиною 200 г/л змішується з низьков'язкою вуглеводневою рідиною (дизельним паливом) спочатку у високошвидкісному горизонтальному змішувачі, а потім у низькошвидкісній вертикальній мішалці [7, 27].

Продукт перемішування розділяється за густиною відстоюванням. Легка фракція зневоднюється на грохоті та обкатується з важким мазутом на тарілчастому обкотувачі (гранулятрорі).

Витрати дизельного палива складають 5 %, важкого мазуту –

20–70 %. Частота обертання імпелерів змішувачів *n* дорівнює 6000–8000 хв.$^{-1}$. Загальна тривалість грануляції в обох мішалках складає 17–18 хв. При збагаченні й зневодненні вугілля зольністю 17–18 % і крупністю менше 0,074 мм при вмісті класу 0,044 мм 90 % продукт грануляції мав крупність 0,5–1 мм і зольність 5–8 %. Після обкотування крупність концентрату складає 6–10 мм. Вологість концентрату після сушки становить 5 %.

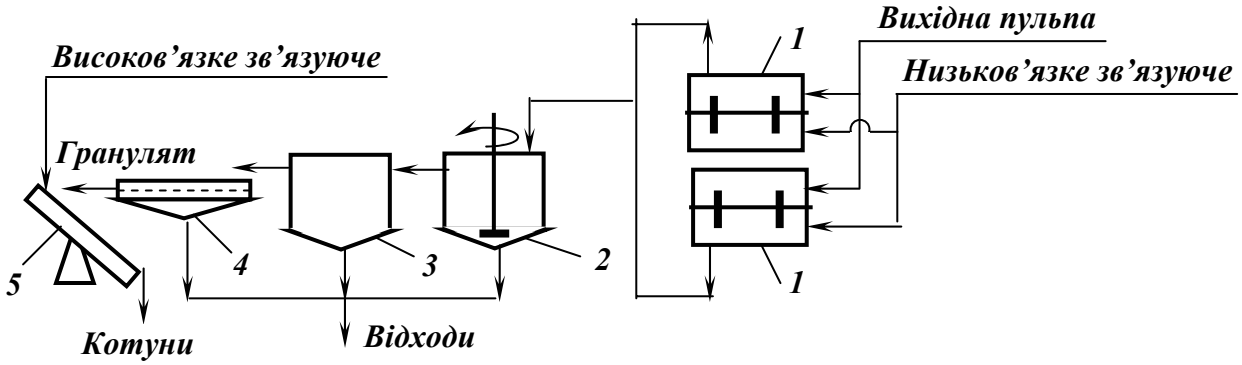


Рис. 7.16. Технологічна схема NRCC-процесу.
1 – високошвидкісний горизонтальний змішувач; 2 – мішалка; 3 – відстійник; 4 – віброгрохот; 5 – обкотувач.

Тривала експлуатація показала такі переваги NRCC-процесу:

– мала зольність і вологість котунів;

– покращення коксівних властивостей вугілля;

– добра транспортабельність матеріалу.

З метою зниження капітальних і експлуатаційних витрат та підвищення рентабельності NRCC-технології запропоновано спрощення процесу за рахунок використання млина «Szego» (рис. 7.17) як подрібнювача і гранулятора.

«Szego» – це планетарний млин з кільцевими роликами, що складається з нерухомої циліндричної подрібнювальної поверхні, усередині якої обертаються рамки зі спіральними каналами, розташованими на гнучких валах, що отримують обертальний імпульс від фланців, з'єднаних з центральним приводним валом. Матеріал надходить у млин самопливом або через циліндричний живильник, а вивантажується у нижній частині млина. Частинки, які надходять у робочу зону, подрібнюються під час проходу між обертальними рамками і нерухомою поверхнею. Канали на рамках забезпечують додаткове перенесення матеріалу в млині, що дозволяє регулювати час його перебування в робочій зоні та продуктивність млина. Конструкція «Szego» забезпечує розділення робочого простору млина на зону подрібнення і зону агломерації при введенні масляного агенту і води у вихідний матеріал. Відсутність ударного

руйнуючого фактора, що має місце, наприклад, у кульових млинах, перешкоджає руйнуванню виникаючих агломератів.

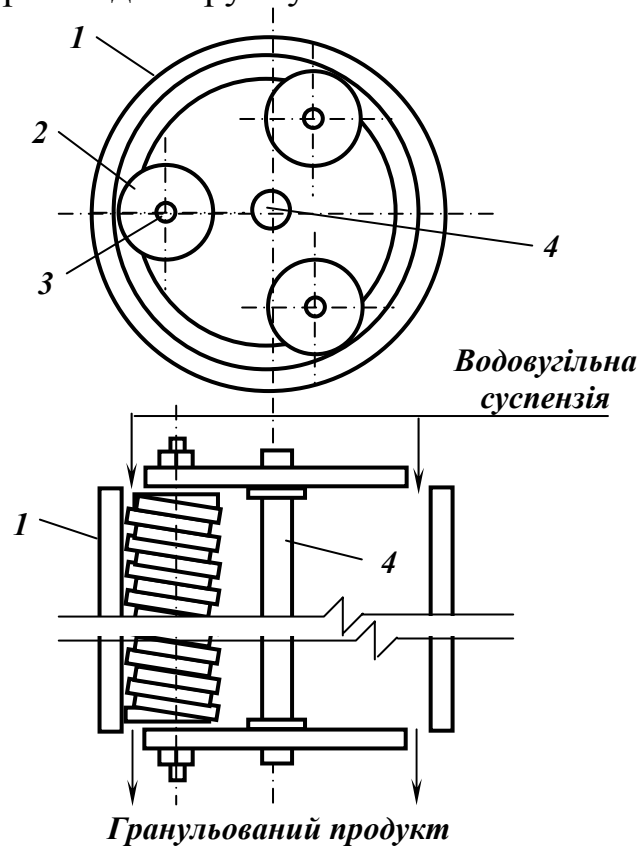


Рис. 7.17. Млин-агломератор «Szego».
1 – нерухома подрібнювальна поверхня;
2 – ролики;
3 – гнучкі вали;
4 – привідний вал.

При подрібненні й агломерації вугілля зольністю 26 % у випадку одноразового пропускання матеріалу через млин створюється флокульований концентрат крупністю більше 100 мкм і зольністю 12–15 %. Після промивки концентрату водою його зольність зменшується до 9 %. Витрати масла складають 10 мас. %.

Млини «Szego» можуть бути використані як агломераційні апарати, а також для приготування водовугільних суспензій (продукт подрібнення має крупність 80 % класу –0,074 мм).

Процес фірми «Шелл-Ойл» (Англія) спочатку призначався для очистки оборотної води від сажі в процесі газифікації рідкого палива. Однак виявилося, що при додаванні масляного агенту в сепараторі можлива також реалізація процесу селективної масляної грануляції вугілля з водних суспензій. За розробленою фірмою «Шелл-Ойл» SPS-технологією (рис. 7.18 ***а***) вихідна суспензія і важкий мазут подаються в торець горизонтально розташованого сепаратора [7].

Суміш перемішується мішалкою, обладнаною спеціальними пластинами. Гранульований продукт відділяється від мінеральної суспензії на дуговому ситі. Розроблено також варіант технології з гранулюванням вугілля у вертикальному грануляторі для збагачення і зневоднення вуглевмісного продукту крупністю 0–0,074 мм і

зольністю до 58 % (рис. 7.18 ***б***). Витрати масла складають 9–15 мас. %. При агломерації вугілля із суспензії з концентрацією твердого 11–28 % одержують гранульований продукт крупністю 1 – 16 мм і зольністю 18 %. Зольність відходів складає 82–96 %.

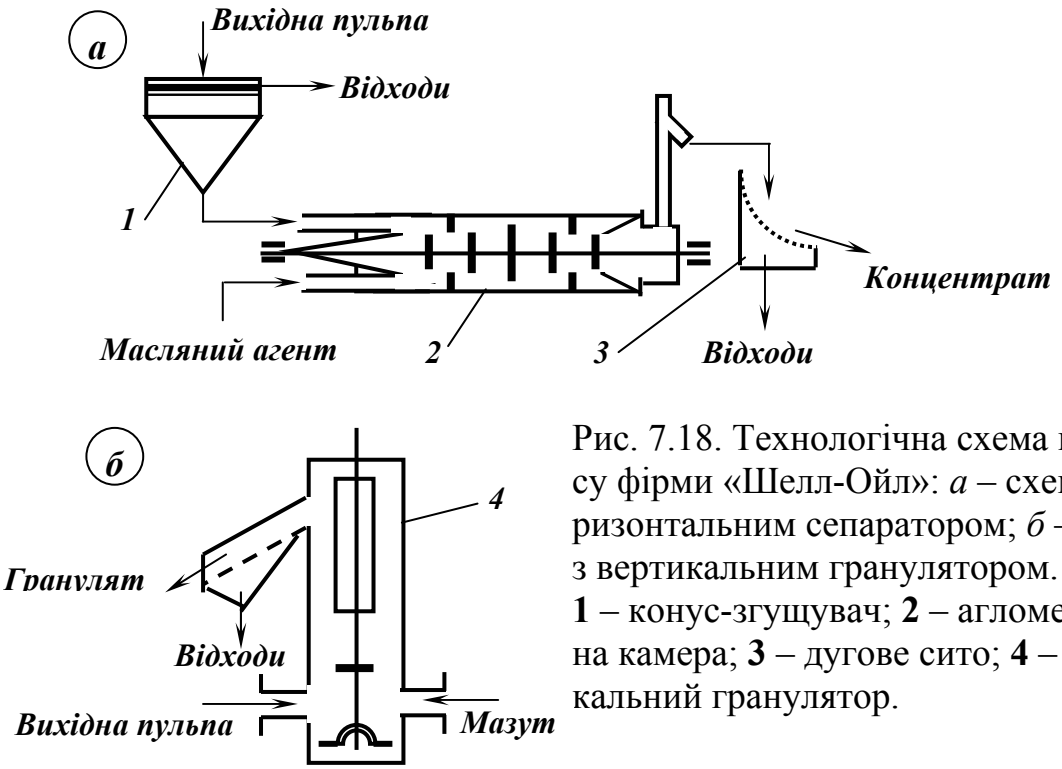


Рис. 7.18. Технологічна схема процесу фірми «Шелл-Ойл»: *а* – схема з горизонтальним сепаратором; *б* – схема з вертикальним гранулятором.
1 – конус-згущувач; **2** – агломераційна камера; **3** – дугове сито; **4** – вертикальний гранулятор.

Комплекс «Порто-Торрес» (Італія, фірма «Снампроджетті») призначений для збагачення вугілля крупністю 0 – 30 мм. Технологічна схема цеху збагачення забезпечує роздільну переробку двох класів крупності: 0,5–30 і 0–0,5 мм. Крупний клас збагачується важкосередовищною сепарацією (у гідроциклонах), вугільні шлами – селективною масляною агломерацією [7].

Технологічна схема відділення селективної масляної агломерації (рис. 7.19) передбачає попередню обробку суспензії вугільних шламів водним розчином *NaOH* (регулятор середовища) у спеціальному змішувачі. Далі суспензія з концентрацією 30 % твердого надходить у два послідовно встановлених змішувача, що призначені для обробки матеріалу зв’язуючою вуглеводневою речовиною. Застосовують композиційне зв’язуюче з пентану, етоксі-сполук і мазуту. Власне агломерація здійснюється в апараті, обладнаному вертикальною багатоярусною мішалкою.

Продукт агломерації розділяється на концентрат і відходи на грохоті з подачею води для відмивки з поверхні гранул мінеральних фракцій. Агломерат (гранулят) спрямовують конвеєром у бак збагаченого вугілля, де він розріджується технічною водою і подається на знемаслення у спеціальному пристрої. Знемаслений

концентрат подрібнюється в млинах відділення приготування висококонцентрованих водовугільних суспензій. Відходи агломерації спрямовують на сепарацію для вилучення з них пентану і далі із буферної ємності – на зневоднення в центрифузі.

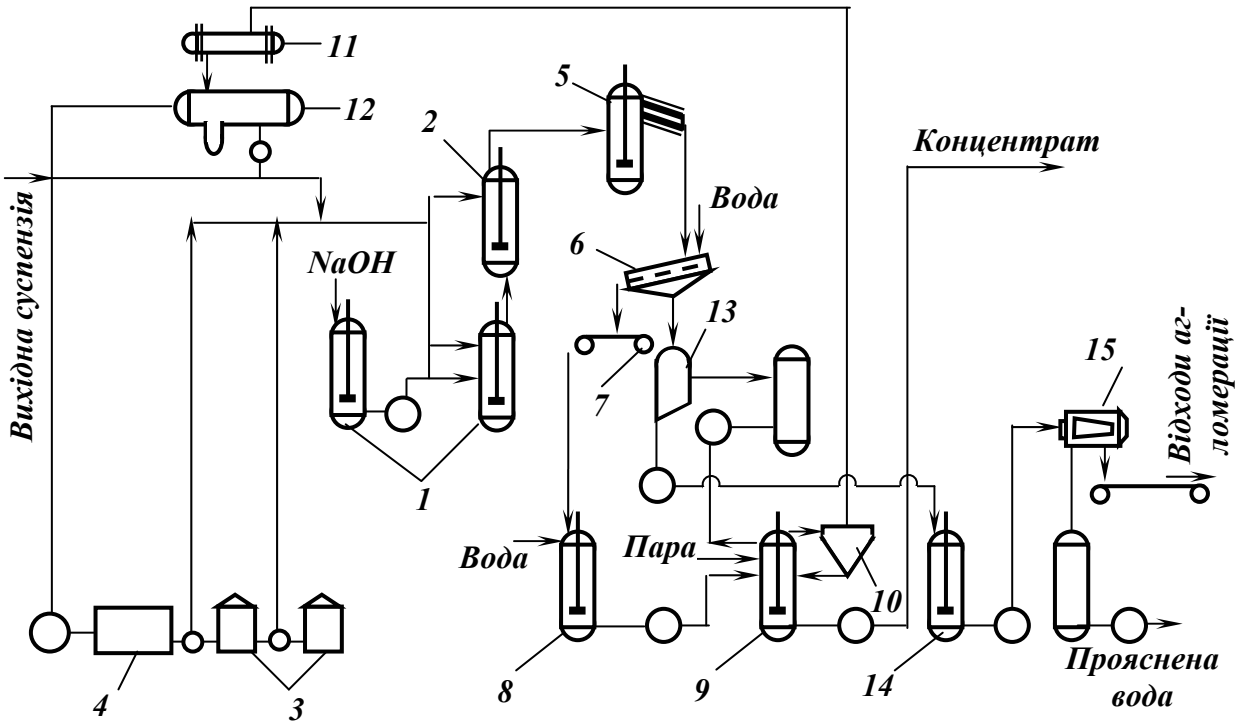


Рис. 7.19. Технологічна схема відділення масляної агломерації комплексу «Порто-Торрес».
1 – змішувачі; 2 – збірник мазуту; 3 – збірники етоксі-сполук; 4 – збірник пентану; 5 – агломераційний апарат; 6 – грохот; 7 – конвеєр концентрату; 8 – бак концентрату; 9 – пристрій знемаслення; 10 – циклон для уловлення вугільного дріб'язку; 11 – холодильник; 12, 13 – пентан-сепаратори; 14 – ємність відходів; 15 – центрифуга.

У цілому цех збагачення забезпечує одержання високоякісного концентрату зольністю не більше 3,5 % і вмістом сірки 0,9 %.

Процес ВУХІНу (Росія) призначений для збагачення і зневоднення шламів коксівного вугілля методом селективної масляної агрегації. В основу процесу ВУХІНу покладено спосіб «Конвертоль», доопрацьований з урахуванням специфіки коксівного вугілля сходу Росії. Як зв'язуючу речовину застосовують різні важкі нафтенові масла – крекінг-залишки, мазут, суміші асфальтенів з газойлем і гасом, суміші екстрактів та ін. Процес включає дві головні операції – власне агломерацію і виділення агломерату флотацією [22].

Один із варіантів такої технології було реалізовано на збагачувальній фабриці Губахінського коксохімічного заводу (рис. 7.20). Вихідна суспензія густиною 350 – 450 г/л нагрівалася до

40–70°С, після чого у неї вводився масляний агент. Одержану суміш перемішували в мішалці спеціальної конструкції (рис. 7.21) при n = 2000–3000 хв.$^{-1}$ протягом 5–10 хв. Застосування дифузора в конструкції мішалки сприяє ліквідації повітряної лійки при перемішуванні гідросуміші і поліпшенню умов агломерації.

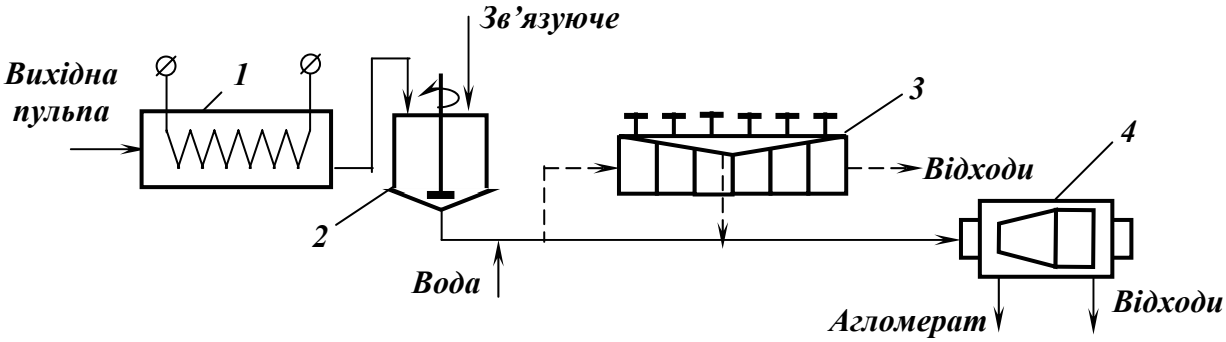


Рис. 7.20. Схема процесу ВУХІНу.
1 – нагрівач; 2 – гранулятор; 3 – флотомашина; 4 – осаджувальна центрифуга.

Продукт перемішування розділяється на осаджувальній центрифузі. Технологічна схема передбачає також розрідження продукту перемішування до 200–300 г/л з послідовним його розділенням флотацією і зневодненням у тій же центрифузі.

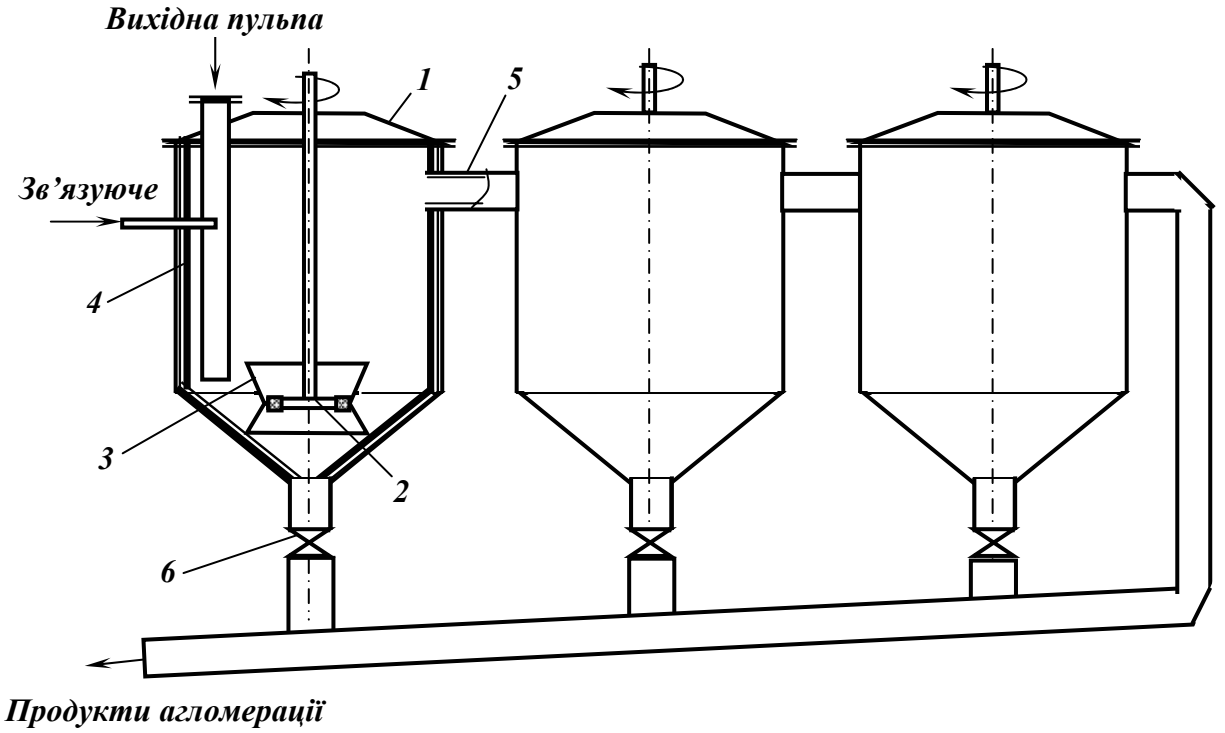


Рис. 7.21. Прилад селективної масляної агломерації конструкції ВУХІН.
1 – корпус гранулятора; 2 – імпелерна мішалка; 3 – дифузор; 4 – теплообмінник; 5 – перетечійна труба; 6 – випускний кран.

Збагачення вугільного шламу зольністю 15–27 % і крупністю 0–3 мм за цією технологічною схемою забезпечує одержання таких показників: концентрат – вихід 72 – 85 %; зольність – 8-13 %; вологість – 7 – 12 %; зольність відходів 80 – 83 %. Крупність гранул складає 2 мм; витрата зв'язуючого – 4–7 мас. %.

Спеціальні дослідження з коксування концентратів масляної агломерації показали, що їхня наявність у шихті покращує якість коксу і збільшує вихід цінних хімічних продуктів коксування.

Процес «Могіфлок» (Росія) – спосіб місточкової гідрофобної флокуляції, призначений для регенерації шламових вод вуглезбагачувальних фабрик. На рис. 7.22 наведена схема пілотної установки на Жильовській дослідно-промисловій збагачувальній фабриці [7, 22].

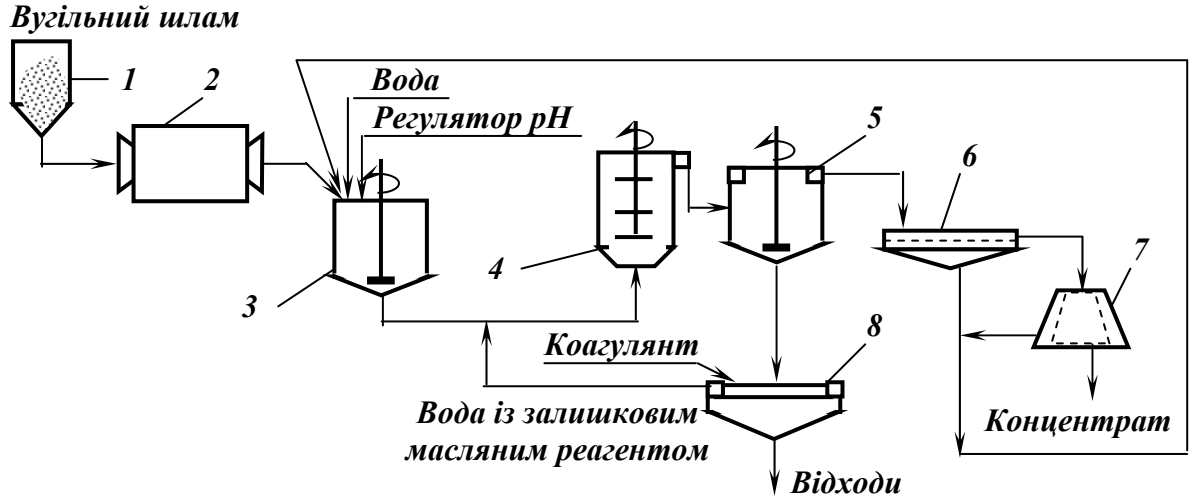


Рис. 7.22. Схема процесу «Могіфлок».
1 – бункер вихідного шламу; 2 – кульовий млин; 3 – мішалка; 4 – контактний апарат; 5 – розділювальний апарат; 6 – віброгрохот; 7 – фільтруюча центрифуга; 8 – апарат регенерації масляного агенту.

Установка забезпечує акумулювання вугілля у бункері; сухе подрібнення вугілля в кульовому млині до крупності 95 % класу – 0,074 мм; приготування в мішалці суспензії з вмістом твердого 100 г/л і добавкою *pH*-регулятора та зв'язуючого; агітацію водовуглемасляної суспензії в контактному апараті (рис. 7.23) протягом 7 – 17 хв.; зневоднення вуглемасляних агрегатів на віброгрохоті та фільтруючій центрифузі; очищення відходів агрегації від масел з поверненням технічної води із залишковою концентрацією масляного реагенту в процес.

При переробці шламів вугілля марок К і ПС зольністю 20–40 % і крупністю 90–95 % класу –0,074 мм за технологією «Могіфлок» були отримані такі результати: зольність концентрату 8–15 %; вологість концентрату 30–35 %; зольність відходів 60–82 %. Витрати масла склали 8–20 мас. %.

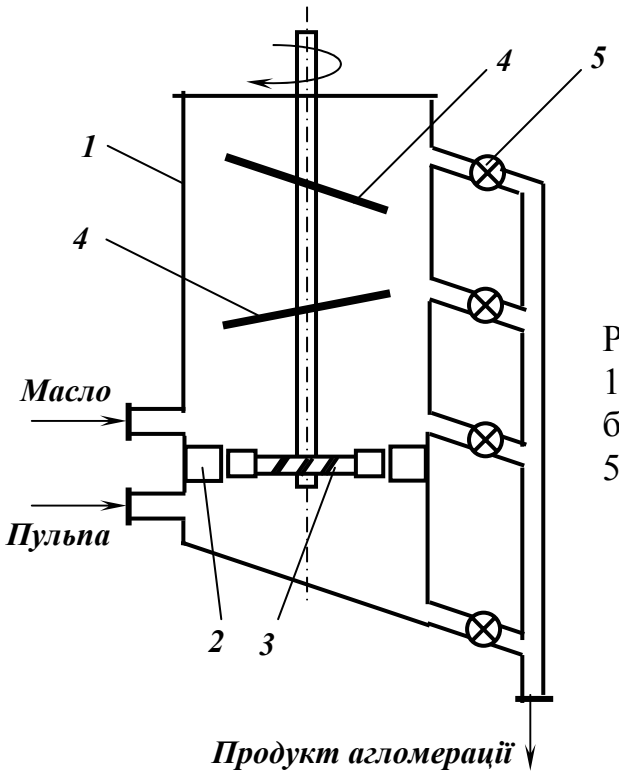


Рис. 7.23. Контактний апарат. 1 – корпус; 2 – статор; 3 – турбінна мішалка; 4 – косі шайби; 5 – регулюючі заслінки.

Метод «Могіфлок» можна використовувати на збагачувальних фабриках невеликої потужності для виведення мулів з водно-шламової системи, що покращить роботу флотаційно-фільтраційного відділення.

Процес «ОВЗУМС» (Україна), розроблений Донецьким державним технічним університетом (ДонДТУ), – це технологія збагачення високозольного вугілля масляною селекцією. Процес являє собою подальший розвиток технології селективної масляної агрегації, призначений для збагачення високозольних вуглевмісних продуктів збагачувальних фабрик – відходів флотації, шламових вод, фугатів центрифуг та ін. Характерною особливістю процесу є інтенсивне короткочасне (1–3 хв.) перемішування водовугільної суспензії з вуглеводневим зв'язуючим при витратах його 1–3 %. У результаті такої обробки пульпи виникають мікрофлокули крупністю 0,1–0,2 мм, а гідрофільні частинки залишаються у водній фазі. Для виділення зфлокульованого концентрату використовують або флотомашину (перший варіант), або осаджувальну центрифугу (другий варіант). Як зв'язуюче при збагаченні коксівного вугілля можна використати кам'яновугільні смоли. Найбільшу ефективність збагачення забезпечують мають для обмаслення шихти (МОШ), вбирне масло, антраценові фракції, полімер бензольного відділення коксохімічного виробництва [7, 27].

Перший варіант процесу «ОВЗУМС» було реалізовано Донецьким державним технічним університетом на вуглезбагачувальній фабриці Авдіївського КХЗ. Установка для

реалізації процесу (рис. 7.24) була створена на базі флотаційної машини МФУ-50.

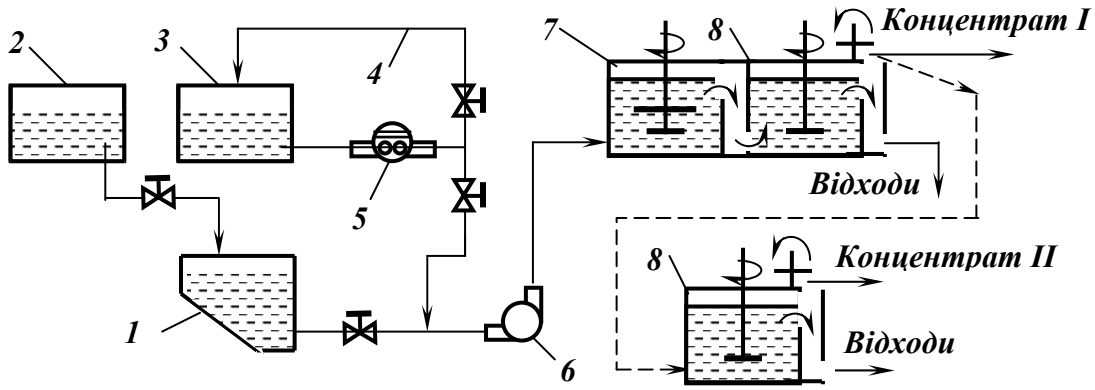


Рис. 7.24. Схема установки масляної флокуляції вугілля з відходів флотації методом «ОВЗУМС» на Авдіївському коксохімзаводі.
1 – збірник флотовідходів; 2 – ємність для pH-регулятора; 3 – ємність для реагенту-зв'язуючого; 4 – байпас; 5 – реагентний насос; 6 – шламовий насос; 7 – камера флокуляції; 8 – камера розділення (виділення вуглемасляних агрегатів з суспензії).

Першу камеру флотомашини було переобладнано на мішалку з двома імпелерами: верхнім чотирилопатевим хрестоподібним та нижнім – стандартним імпелером флотомашини. Стандартний електродвигун було замінено більш потужним (30 кВт). Аераційну трубу зі статором, а також пінознімач було демонтовано, а об'єм камери збільшено до 6 м^3. Вихідний продукт (відходи флотації) подавали в камеру перемішування і флокуляції шламовим насосом, у всмоктувальний патрубок якого подавали зв'язуюче (масло МОШ). З першої камери продукт самопливом перетікав у другу камеру (камеру розділення), яка була обладнана стандартним блок-імпелером зі зменшеною вдвічі частотою обертання. Для зниження інтенсивності турбулентних потоків над статором у цій камері встановлена «заспокійлива» решітка з чарунками розміром 50 х 50 мм. Для підвищення селективності розділення і забезпечення стабільного зйому зфлокульованого концентрату в камері розділення змонтована система примусової подачі повітря від ресивера вакуум-фільтру за допомогою перфорованих гумових трубок. Пінозйом виконано одностороннім, випуск відходів – через спеціальний карман з регульованою висотою зливу.

Основні параметри роботи установки: продуктивність по пульпі 150 м^3/год.; по твердому – 6 т/год.; витрати зв'язуючого 0,5–1 %; частота обертання валу турбулізатора 750 хв.$^{-1}$, імпелера камери розділення – 500 хв.$^{-1}$; pH = 9; тривалість селекції у турбулізаторі близько 1–1,5 хв. При зольності вихідного живлення 65–70 %

зольність і вихід концентрату складають 14–15 % та 12–21 %. Зольність відходів процесу селективної флокуляції становить 78–80 %. Концентрат масляної селекції – пухкий флокулят – зневоднювали спільно з флотоконцентратом на барабанних фільтрах і присаджували до шихти, призначеної для коксування. Окремі дослідження показали, що технологічні властивості концентрату «ОВЗУМС» як сировини для коксування в цілому не гірші ніж у флотоконцентрату.

Другий варіант процесу «ОВЗУМС» було реалізовано на ЦЗФ «Росія» виробничого об'єднання «Донецьквуглезбагачення». Переробці піддавався високозольний шлам енергетичного вугілля крупністю 0–6 мм. Пристрій складався з трьох апаратів масляної сепарації (рис. 7.25), що являли собою циліндроконічні ємності висотою 1,5 м, діаметром 1,3 м та об'ємом 2,3 м^3 кожна.

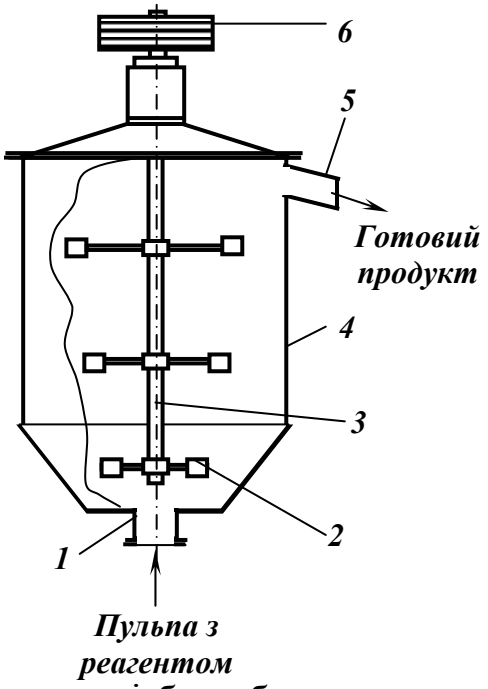


Рис. 7.25. Апарат масляної агломерації «ОВЗУМС».
1 – патрубок уведення вихідної пульпи і реагенту; **2** – турбіна гранулятора; **3** – консольний вал; **4** – корпус робочої камери; **5** – отвір для виводу готового продукту; **6** – шків.

Усередині бак обладнано консольним валом, який закріплено в обоймі подшипників. На валу розташовані три імпелера турбінного типу, діаметр яких зменшується зверху вниз. Вал обертається від привода з асинхронними електродвигунами потужністю 55 кВт. Середня лінійна швидкість турбін імпелерів становить 20 м/с.

Апарати масляної селекції були встановлені послідовно з невеликим перепадом висот, що забезпечувало найкращі умови транспортування пульпи самопливом. Схема технологічного комплексу збагачення і зневоднення вугільних шламів ЦЗФ «Росія» з використанням процесу ОВЗУМС наведена на рис. 7.26.

Первинні шламові води надходять у радіальний згущувач, де відбувається процес прояснення водної фази і згущення осаду без додання флокулянту. Прояснена вода є оборотною. У згущений осад

уводяться регулятор середовища і зв'язуюче, після чого його спрямовують на масляну селекцію. Завантаження апаратів ОВЗУМС пульпою здійснюється знизу.

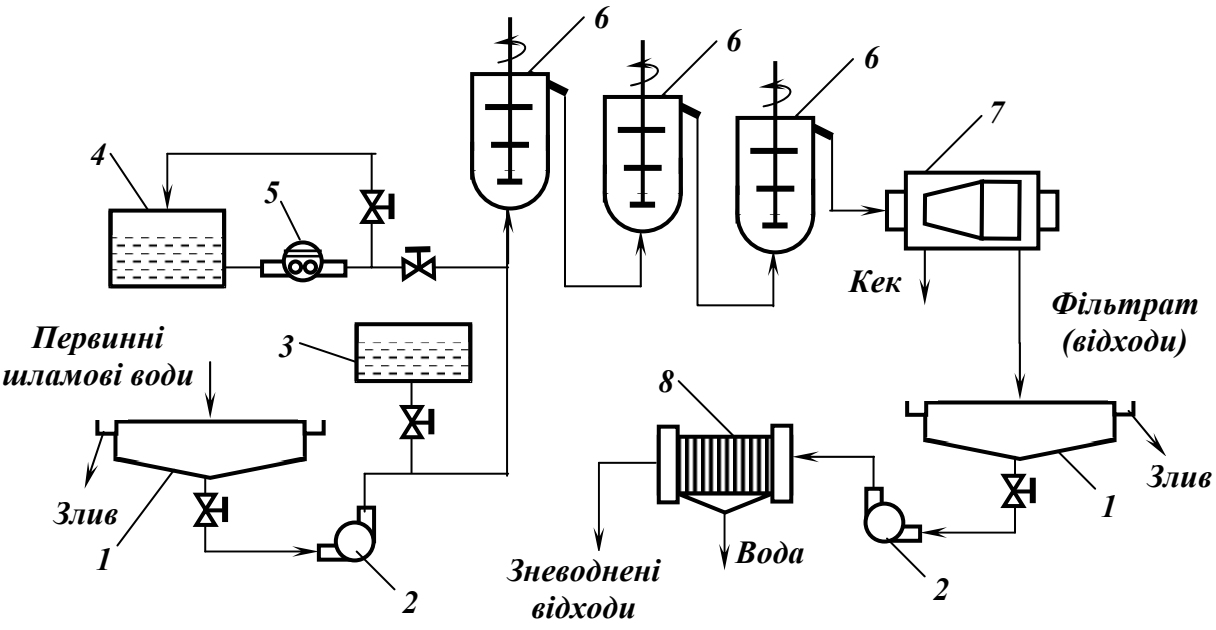


Рис. 7.26. Схема установки збагачення енергетичних шламів методом «ОВЗУМС» на ЦЗФ «Росія».
1 – радіальний згущувач; 2 – шламовий насос; 3 – ємність для pH-регулятора; 4 – ємність для реагенту-зв'язуючого; 5 – реагентний насос; 6 – апарат ОВЗУМС; 7 – осаджувальна центрифуга; 8 – фільтр-прес.

Продукт масляної агломерації (флокуляції) зневоднюється на осаджувальній центрифузі типу НОГШ. Концентрат (кек) змішується з відсівом, а відходи (фугат) спрямовують у радіальний згущувач. Для остаточного зневоднення згущені відходи шламовим насосом подаються у блок фільтрів-пресів. При цьому прояснення відходів (фугату) здійснювалося без застосування флокулянтів, тому що вони мають достатню коагуляційну здатність. Зневоднені на фільтрі-пресі відходи є відвальними. Особливістю схеми є те, що осаджувальна центрифуга є не тільки зневоднювальним, але й збагачувальним апаратом, який забезпечує селективне розділення агломерату і породи.

Основні параметри роботи установки: продуктивність по пульпі 100 $м^3$/год.; по твердому 30–40 т/год.; витрати зв'язуючого (МОШ) 1,0–1 %; витрати лугу (*NaOH*) 0,01–0,02 %; частота обертання валу турбулізатора 750 $хв.^{-1}$, імпелера камери розділення – 500 $хв.^{-1}$; тривалість селекції у турбулізаторі 1–1,5 хв. При зольності вихідного живлення 50–55 % зольність концентрату складає 18–23 %, зольність відходів – 75–76 %. Вміст масел у фугаті досягає 30–50 мг/л, що потребує додаткового його очищення, наприклад, флотацією.

Процес «МГ-ТЕС» (Україна), розроблений Донецьким державним технічним університетом, – це технологія масляної грануляції на теплоелектростанціях [7, 27]. В основу технології «МГ-ТЕС» покладено «амальгамний» механізм процесу. При цьому враховано, що його послідовно протікаючі етапи потребують різних режимних параметрів і тому повинні відбуватися в автономних апаратах.

Пілотний пристрій (рис. 7.27), який був розташований у котельному цеху Луганської ГРЕС, включав такі основні технологічні вузли: пилоприготування, агломерації, виділення агломерату.

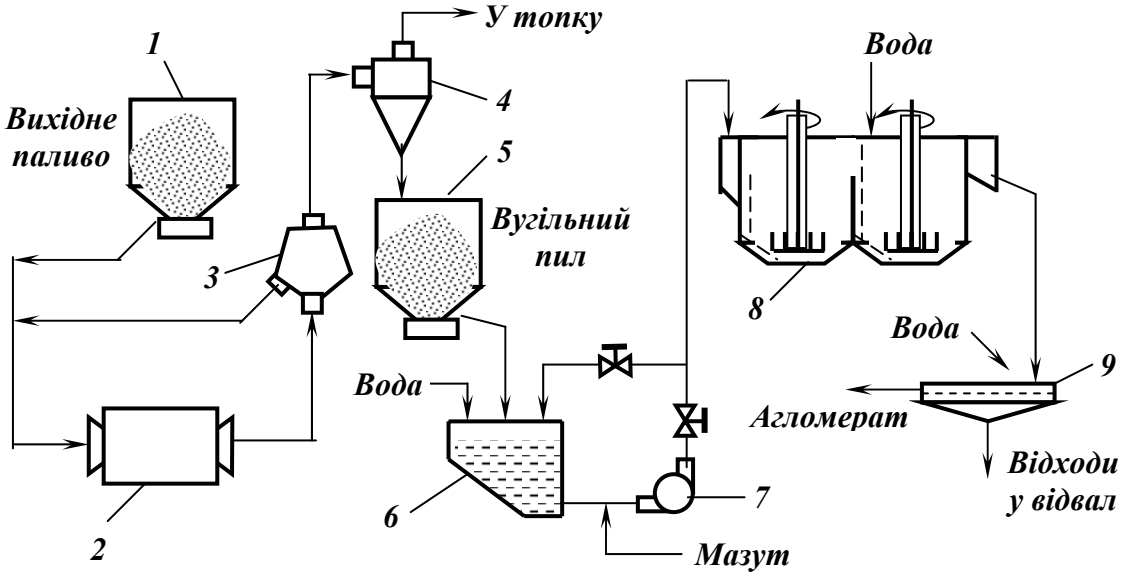


Рис. 7.27. Схема процесу «МГ-ТЕС».
1 – бункер вихідного палива; 2 – кульовий млин; 3 – пневмосепаратор; 4 – циклон; 5 – бункер вугільного пилу; 6 – зумпф; 7 – шламовий насос; 8 – апарат агломерації; 9 – віброгрохот.

Вузол пилоприготування складався з бункера вихідного палива, кульового млина, пневмосепаратора, циклона і бункера вугільного пилу з живильником. Підготовка пульпи для агломерації здійснювалася у зумпфі, куди подавалася підігріта вода і кальцинована сода (0,01–0,05 % за масою). Зв'язуюче (мазут при температурі 80°С) подавалося у всмоктувальний патрубок насосу, що сприяло його рівномірному розподілу в об'ємі пульпи. Агломерація здійснювалася в апараті, який складався з двох послідовно встановлених циліндроконічних ємностей з сумарним робочим об'ємом 2,8 м^3. Бак кожного апарата обладнано імпелерними мішалками і відбивачами потоку. Відбивачі призначені для ліквідації повітряної лійки, що виникає при обертанні мішалки і дисипації енергії по всьому об'єму апарата. Змінні привідні шківи забезпечують варіювання окружної швидкості мішалок у межах 18–20 м/с для

першого апарата, що реалізує етап «амальгамоутворення», і 10–16 м/с для другого апарата, призначеного для структурування й обкатування гранул.

Основні параметри роботи пристрою: витрати мазуту 14–18 %; *pH* = 10–11 на етапі амальгамування і *pH* = 8–9 на етапі структурування; окружна швидкість імпелера на етапі амальгамування 19 м/с, на етапі структурування 11,5 м/с; тривалість етапу амальгамування 1–1,5 хв., етапу структурування 6–6,5 хв. При зольності вихідного живлення 32,5–58,5 % зольність агломерату складає 9,5–12 % при його виході 40–70 % і середній крупності гранул 1,5 мм; зольність відходів – 87–89 %. Вологість агломерованого концентрату складає 14–18 %.

Одержаний продукт можна використати як сировину для приготування низькозольних вуглемасляних або водовуглемасляних паливних суспензій.

Процес флокуляційно-флотаційного збагачення вугільних шламів (Україна, УХІН, ДонДТУ) пройшов апробацію у вуглепідготовчих цехах коксохімічних заводів і на вуглезбагачувальних фабриках Донбасу. Технологія полягає у селективній флокуляції вугільних шламів латексами, що сприяє підвищенню селективності та швидкості подальшого збагачення флокульованого шламу флотацією [24].

У вуглепідготовчому цеху Макіївського КХЗ впроваджено процес обробки вугільних шламів латексом БС-30Ф перед флотацією (до подачі флотаційних реагентів). Обробці піддавали злив гідроциклонів, що класифікують шлами перед флотацією (густина зливу 90–100 г/л). Флокуляція здійснювалася в мішалці (n = 1500 хв.$^{-1}$) протягом 30 с. Продукти флокуляції розділялися седиментацією в радіальному згущувачі. При витраті латексу 150 г/т досягається висока селективність розділення. При переробці шламів зольністю 16 % вихід флотоконцентрату зріс на 6 %, швидкість флотації – на 40 %, продуктивність вакуум-фільтрів – на 30 %. Збільшення витрати латексу не спричиняє підвищення показників процесу, а сприяє тільки підвищенню вологості концентрату.

У вуглепідготовчому цеху Авдіївського КХЗ обробці латексом БС-30Ф піддавався злив пірамідальних відстійників густиною 125 г/л, який є живленням флотації. Флотація суспензії після флокуляції здійснювалась на флотаційних машинах ФМ-25 із застосуванням збирача (гас) і спінювача (КОБС). При переробці шламів зольністю 19–20 % вихід флотоконцентрату склав 82–88 % при зольності 7–11 % та при витраті латексу 240 г/т. При цьому швидкість флотації збільшується вдвічі, а також збільшується вміст твердого у концентраті та знижуються витрати флотаційних реагентів.

В умовах ЦЗФ «Чумаківська» здійснена дослідно-промислова апробація флокуляційно-флотаційної технології (рис. 7.28).

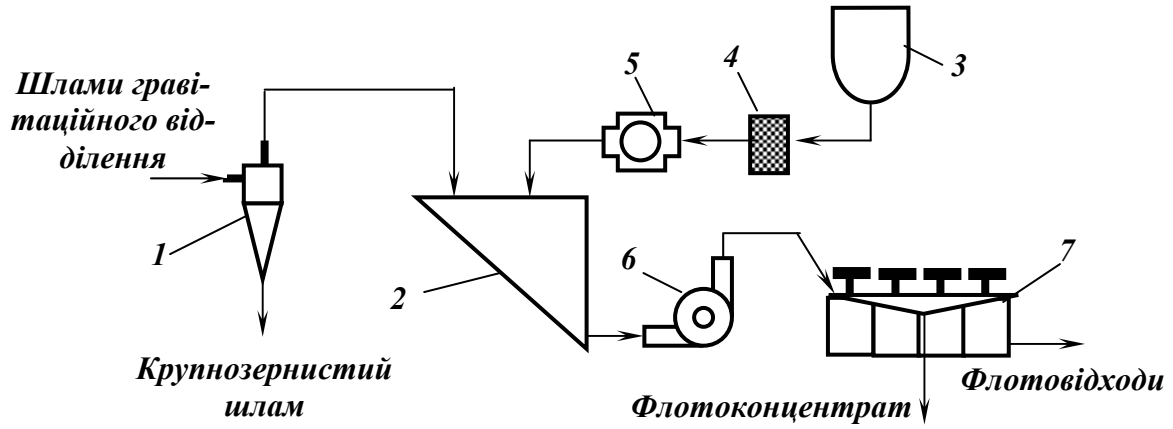


Рис. 7.28. Схема флокуляційно-флотаційного збагачення вугільних шламів на ЦЗФ «Чумаківська».
1 – гідроциклон; 2 – зумпф; 3 – бак флокулянту (латексу); 4 – фільтр; 5 – дозатор; 6 – насос; 7 – флотомашина.

Латексний флокулянт БС-30Ф (50–100 г/т) дозувався у зумпф насоса, що подавав шламову суспензію на флотацію. Це забезпечувало необхідну інтенсивність перемішування і тривалість флокуляції (30–40 с). Результати досліджень показали, що при переробці шламів зольністю 21 – 24 % вихід флотоконцентрату склав 78–85 % при зольності 7,5–11,5 %, зольність відходів – 70–80 %. Порівняно з власне флотацією вихід флотоконцентрату збільшився на 1–3 % при практично тій же зольності, а зольність відходів збільшилася на 1,5–3,5 %. Крім того, слід відзначити значне підвищення швидкості флотації – 25–30 %.

Дослідно-промислова апробація флокуляційно-флотаційного збагачення вугільних шламів на ЦЗФ «Дзержинська» здійснена за двома схемами (рис. 7.29):

– з дозуванням латексу у вихідний продукт флотації;

– з дозуванням латексу у злив пірамідального відстійника.

У першому варіанті подача флокулянту (латексу БС-50) здійснювалася у витратомірний бак флотаційного відділення перед апаратом АКП-1600. При витратах латексу 100 г/т одержані такі показники: збільшення виходу концентрату на 1,2–3,6 %, підвищення зольності концентрату на 1–2 %, відходів на 3–6,5 %.

У другому варіанті флокулянт дозувався у зливний вузол пірамідального відстійника, де змішувався з шламовими водами. Пульпа з латексом подавалася насосом у радіальний згущувач, звідки продукт спрямовували на флотацію. У цьому технологічному варіанті суттєво зростає сумарний час контакту флокулянта зі шламом.

Одночасно спостерігається підвищення густини згущеного продукту, зниження густини зливу радіального згущувача і зростання зольності твердої фази зливу. При витратах латексу 60–120 г/т одержані такі показники: збільшення виходу концентрату на 1,8–7,9 %, підвищення зольності концентрату на 0,7–2,7 %, відходів на 4–19 %.

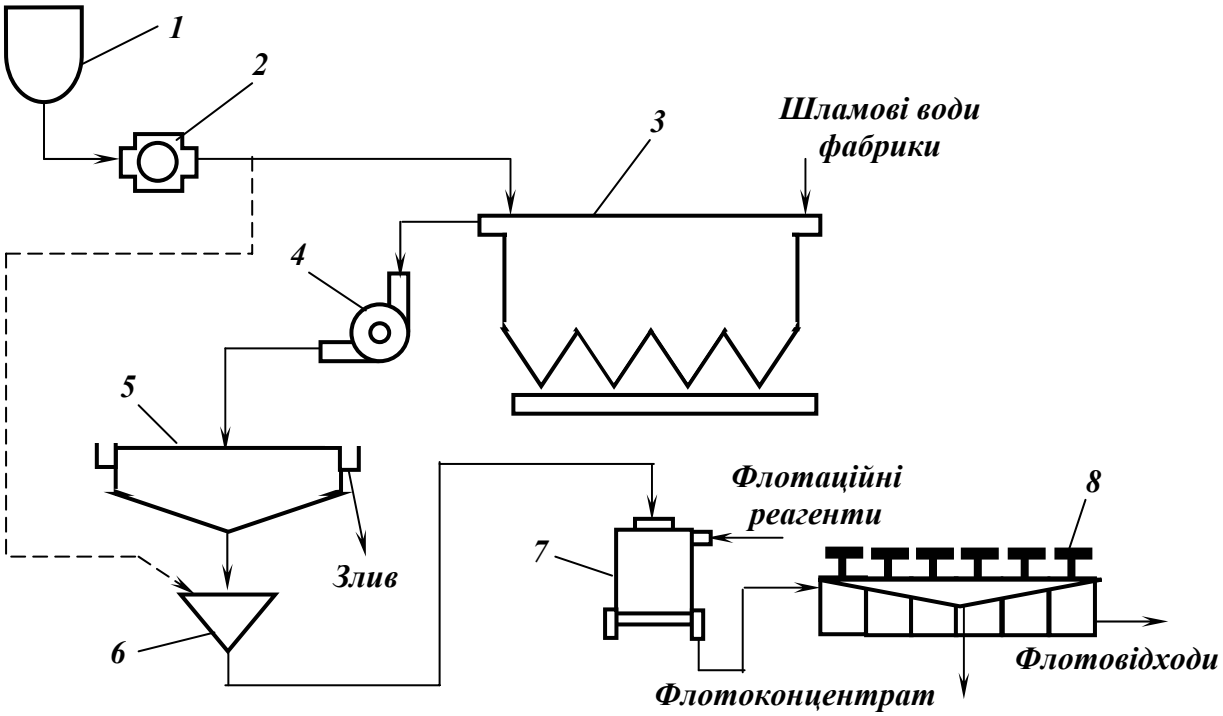


Рис. 7.29. Схема флокуляційно-флотаційного збагачення вугільних шламів на ЦЗФ «Дзержинська».
1 – бак флокулянту (латексу); 2 – дозатор; 3 – пірамідальний відстійник; 4 – насос; 5 – радіальний згущувач; 6 – витратомірний бак; 7 – апарат АКП; 8 – флотомашина.

Кращі показники другого варіанта схеми флокуляційно-флотаційного збагачення обумовлені значно більшою тривалістю контакту латексу з шламовою суспензією.

7.4.2. Процеси масляної агломерації «вугілля – золото»

За останні роки рядом фірм і дослідних центрів розроблено принципово новий технологічний процес вилучення золота з руд і розсипів, який базується на ефекті селективної адгезії олеофільних частинок золота до вуглемасляних гранул. Технологія включає перемішування золотовмісної пульпи з вугільномасляними гранулами, відділення гранул від пульпи на грохоті або флотацію, рециркуляцію гранул з метою збільшення ступеня насиченості їх

золотом і вилучення золота з гранул, наприклад, спалюванням [7].

Фірмою British oil and minerals та Davy McKee розроблено *процес CGA* (Coal Gold Agglomeration). Технологічна схема процесу CGA наведена на рис. 7.30.

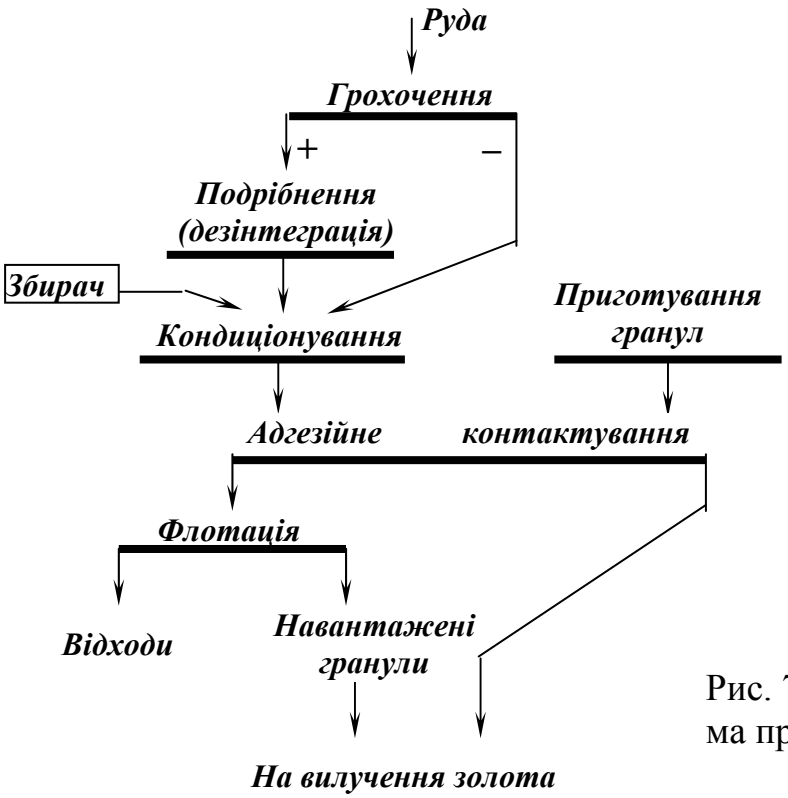


Рис. 7.30. Технологічна схема процесу CGA.

У лабораторних умовах на золотовмісних рудах різних типів (золото-кварцова суміш, гравітаційний концентрат, відходи збагачення) на пристрої продуктивністю 20 кг/год. встановлено, що за 30 хв. досягається вилучення золота на рівні 80–90 %, а вміст золота у гранулах досягає 80%. У Балларати (Австралія) на напівпромисловому пристрої продуктивністю 1 т/год. перероблялися відходи з вмістом золота менше 1 г/т і після 230 год. роботи вміст золота у гранулах склав 1000 г/т. Крім того, вилучалося срібло (аргентит) і метали платинової групи. Оптимальна крупність вихідної руди становила від 80 % класу –200 мкм до 80 % класу –90 мкм.

Фірма Precions Mineral Technologies Pty Ltd запатентувала спосіб вилучення благородних металів і алмазів, який передбачає контакт рудної пульпи з вуглемасляними гранулами, одержаними з присадкою бітуму. Це зменшує дезінтеграцію гранул при інтенсивному перемішуванні рудної пульпи. Гранули крупністю 0,75–5 мм містять 1,5 % бітуму та 15–25,5 % масляного агенту. Контакт руди з вуглемасляними гранулами триває 1–10 хв. На практиці цей патент знайшов реалізацію у технології збагачення золота «Карбед» (рис. 7.31).

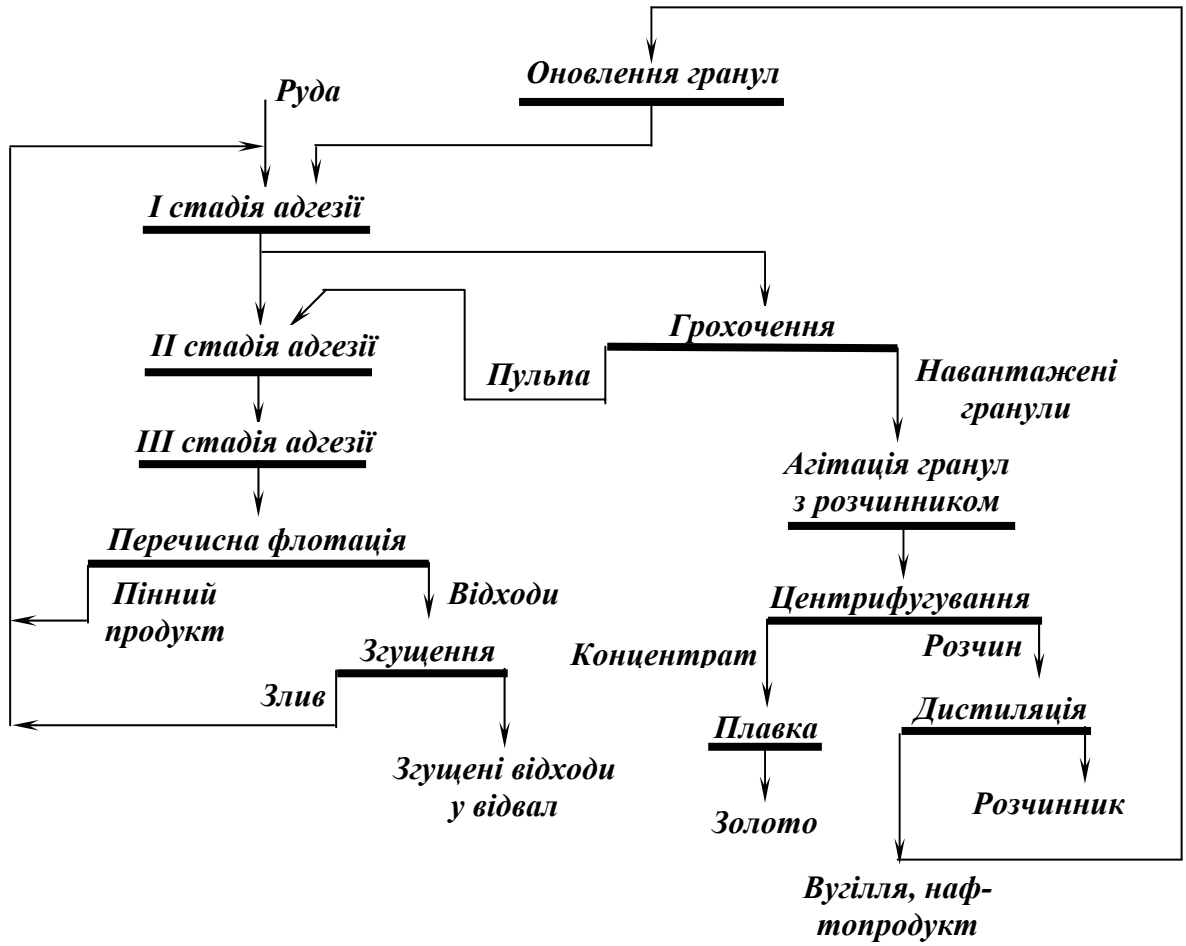


Рис. 7.31. Технологічна схема процесу «Карбед».

Руда і гранули рухаються в режимі протитоку з використанням проміжних грохотів, які затримують крупні гранули і пропускають потік пульпи у наступний апарат. Гранули залишаються в апаратах до досягнення заданого ступеня насиченості їх золотом. Для підтримки високої адгезійної активності вуглемасляних гранул у процес безперервно подається невелика кількість нафтопродукту. Процес успішно випробувався у промислових умовах на пристрої продуктивністю 5 т/год.

У ІРГІРЕДМЕТі (Росія) російськими та українськими дослідниками проведені стендові випробування адгезійного методу збагачення золота з використанням як концентраторів і носіїв золотовмісного матеріалу вуглемасляних гранул, отриманих за технологією ДонДТУ. Дослідження виконували на руді копальні «Многовершинное» ВО «Приморськзолото» крупністю 0–100 мкм з вмістом золота 72 г/т. Спочатку рудна суспензія (концентрація 33 % твердого) спрямовувалася на кондиціонування з бутиловим ксантогенатом калію (500 г/т), а потім у неї вводили вуглемасляні гранули розміром 0,7–2 мм. Процес проводили в послідовно розташованих камерах у безперервному режимі протягом 7 діб. Гранулят відділяли на ситі з розміром чарунок 0,5 мм. Підрешітний продукт флотували і

отриманий флотоконцентрат додавали до грануляційного концентрату. У результаті випробувань одержано сумарне вилучення золота 80 %.

7.5. Перспективні напрямки розвитку процесів селективної масляної агрегації вугілля

Таким чином, технологія селективної масляної агломерації сприяє підвищенню ефективності збагачення і зневоднення вугільних шламів і може бути застосована також при збагаченні інших гідрофобних та гідрофобізованих мінералів та матеріалів.

Можна виділити три перспективні напрямки розвитку процесів селективної масляної агрегації вугілля [7].

По-перше, необхідне подальше удосконалення процесу селективної масляної агрегації вугілля з метою його спрощення, зниження витрат реагентів, створення ефективного технологічного обладнання. Тому, виходячи з теоретичних уявлень і практики, доцільною є оптимізація процесу за фактором рівня турбулентності, зокрема, з варіюванням її у стадіях процесу; температури суспензії та різниці температур «суспензія – реагент». Замість традиційно використовуваних громіздких вертикальних грануляційних пристроїв необхідно створити більш зручні горизонтальні трубчаті пристрої з агітацією пульпи вздовж трубопроводу. Але вони теж потребують удосконалення, зокрема, поділу на модулі, компактності компонування. Перспективним є також створення промислового віброгранулятора. Широкий спектр технічних рішень з апаратурного забезпечення процесів масляної грануляції, агломерації і флокуляції можливий на основі їхнього суміщення з гідротранспортом, мокрим подрібненням, перекачуванням пульпи насосами через байпас тощо. Перспективним є й напрямок безреагентного регулювання електрокінетичних властивостей вугілля у суспензіях.

По-друге, важливим є ретельне опрацювання кожного з прикладних напрямків застосування процесів селективної агрегації вугілля. Ряд напрямків слабо або взагалі не розроблено. Один із цих напрямків – процес адгезійного збагачення золота, металів платинової групи, алмазів із застосуванням вуглемасляних гранул.

Другий, ще не розроблений прикладний напрямок – підготовка вугілля до піролізу (зокрема, «солоного вугілля») методом масляної грануляції й агломерації. Існує великий фронт роботи з оптимізації агрегатів, призначених для термопереробки, зокрема, за структурою, типом і кількістю зв’язуючого, крупністю агрегатоутворювального вугілля, режимом обмаслення.

Особливо перспективним є застосування процесів масляної грануляції і агломерації перед скрапленням вугілля. За допомогою цих процесів порівняно просто вирішується важлива технічна задача глибокого зневоднення і стабілізації низької вологості вугілля перед скрапленням. Це досягається такою послідовністю операцій: масляна грануляція – зневоднення грануляту – дезінтеграція грануляту в органічному розчиннику з одержанням масловугільної суспензії – термічне зневоднення суспензії – герметизація суспензії.

Майже не розробленим, але перспективним напрямком є підготовка вугільної шихти з використанням техніки масляної грануляції для одержання металококсу. При цьому одночасно вирішується декілька проблем: екологічна – утилізація металу і масловмісних відходів; технологічна – підвищення якості металококсу. Головні проблеми у цієй галузі – пошук раціональної структури, якісних та кількісних характеристик вуглемаслометалічних агрегатів, призначених для коксування, раціональних способів їхнього коксування, оптимального складу шихти.

Перспективним є напрямок знесірчування вугілля масляною агломерацією.

По-третє, необхідним є подальший розвиток теорії процесів селективної масляної агрегації вугілля. Важливим є опрацювання питання міжфазних взаємодій «вугілля – зв'язуюче» з урахуванням специфіки окремих різновидів адгезиву і субстрату, кількісної оцінки адгезії масляного агенту на вугіллі, одержання багатофакторних моделей процесу.

Таким чином, існує цілий ряд перспективних напрямків дослідження, удосконалення і застосування процесів селективної масляної агрегації вугілля.

8. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

8.1. Вплив людини на природу

У процесі своєї діяльності людина завжди впливала на природу. У сучасних умовах розвиток галузей промисловості, пов'язаних із добуванням і збагаченням корисних копалин, є основою технічного прогресу. Проникаючи у надра землі при добуванні корисних копалин, людина змінює навколишнє середовище, втручається у природні процеси, що відбуваються на землі. Сучасна техніка зробила людину настільки могутньою, що природа в більшості випадків поступається людині у здатності до зміни ландшафту і рельєфу поверхні. Кар'єри довжиною до 10 км і глибиною до 1000 м, «гори» породних відвалів, терикони біля шахт, басейни-сховища дрібних відходів площею в декілька квадратних кілометрів – усе це результат людської діяльності.

Внаслідок гірничотехнічної діяльності у світі порушено не менше 15-20 млн га земель, з них 59 % площі використано під різні гірничі виробки, 38 % – під відвали пустої породи або відходи збагачення, 3 % – місця осідання, провалів та ін. порушень поверхні, пов'язаних з підземними розробками. Обсяг відвалів порід, що утворилися, і виробничих відходів складає понад 2000 км^3. Для отримання мінеральної сировини і палива людство мусить використовувати дедалі глибші шари земної кори (наприклад, золоторудні шахти ПАР досягли позначок 3-4 км нижче земної поверхні; амплітуда висот між дном найглибших кар'єрів і поверхнею найвищих відвалів перевищує 1100 м).

Внаслідок переміщення великих обсягів гірничої маси погіршується режим ґрунтових і підземних вод, змінюється поверхневий водостік і структура ґрунту, інтенсифікується ерозійна робота води і вітру, що в деяких випадках спричиняє зміну клімату в районі ведення гірничих робіт. Гірничодобувні роботи супроводжуються штучним водозниженням. Скидання стічних вод, що відкачуються при проведенні гірничих робот, призводить до забруднення поверхневих водних об'єктів різними солями, нафтопродуктами і важкими металами. Зсуви гірських порід на територіях, що підробляються, осідання поверхні, вивітрювання породи з відвалів негативно впливають на стан земельних ресурсів. Значні надходження забруднюючих речовин відбуваються в зонах комунікацій і транспортних вузлів (90 т пилу на 1 км залізничного полотна на рік). При експлуатації нафтопроводів та продуктопроводів найбільшої шкоди навколишньому середовищу завдають аварійні витоки нафти, суспензій тощо.

Одна з найгостріших екологічних проблем, зумовлених посиленням техногенного впливу на природне середовище, пов'язана зі станом ***атмосферного повітря***. Вона включає ряд аспектів.

По-перше, охорона озонового шару необхідна у зв'язку зі зростанням забруднення атмосфери фреонами, оксидами азоту та ін. До середини XXI ст. це може призвести, за оцінками вчених, до зниження вмісту стратосферного озону на 15 %.

По-друге, зростає концентрація CO_2, що відбувається в основному за рахунок згоряння викопного палива, зменшення площ лісів, виснаження гумусового шару і деградації ґрунтів. До середини XXI ст. очікується подвоєння концентрації вуглекислого газу, що мала місце перед початком НТР. У результаті «парникового ефекту» до 30-х рр. XXI ст. може статися підвищення середньої температури приземного шару повітря на $3 \pm 1{,}5^{o}C$, причому максимальне потепління станеться в приполярних зонах, мінімальне – біля екватора. Очікується збільшення швидкості танення льодовиків і підняття рівня океану понад 0,5 см/рік. За прогнозами Потсдамського інституту вивчення клімату, уже до 2050 р. Антарктида розтане, океан затопить о. Магадан, Бангладеш, узбережжя Індійського океану, Флориду, узбережжя Великобританії, Південної і Північної Америки, міста Шанхай, Александрія, Бостон, Нью-Йорк, Венеція, Буенос-Айрес.

По-третє, кислотні опади стали істотними компонентами атмосфери. Вони випадають у країнах Європи, Північної Америки, а також у районах найбільших агломерацій Азії і Латинської Америки. Головна причина кислотних опадів – надходження сполук сірки й азоту в атмосферу при спаленні викопного палива в стаціонарних установках і двигунах транспорту. Кислотні опади завдають шкоди будівлям, пам'ятникам і металевим конструкціям, викликають дигресію і загибель лісів, знижують урожай багатьох сільськогосподарських культур, погіршують родючість ґрунтів, що мають кислу реакцію, і стан водних екосистем. У процесі сушіння продуктів збагачення, металургійної і хімічної переробки руд і концентратів утворюються димові гази, що містять тверді частинки, оксиди сірки, вуглецю, азоту, тому в атмосферу вони повинні випускатись тільки після очищення.

Проблема виснаження ***водних ресурсів*** спричинена зростанням споживання води промисловістю, сільським і комунальним господарствам, з одного боку, і забрудненням водних джерел, з іншого. Щорічно людство використовує в середньому до 6000 $км^3$ води, з них у сільському господарстві – близько 3400, у промисловості – 2200, на комунально-побутові потреби – 400 $км^3$. Забруднення багатьох водних об'єктів суші (особливо в країнах Західної Європи і Північної Америки) і вод Світового океану досягло небезпечного рівня. Щоріч-

но в океан потрапляє (млн т): 0,2–0,5 отрутохімікатів; 0,1 – хлорорганічних пестицидів; 5–11 – нафти та інших вуглеводнів; 10 – хімічних добрив; 6 – фосфорних сполук; 0,004 – ртуті; 0,2 – свинцю; 0,0005 – кадмію; 0,38 – міді; 0,44 – марганцю; 0,37 – цинку; 1000 – твердих відходів; 6,5–50 – твердого сміття; 6,4 – пластмас. У Північній Атлантиці нафтова плівка займає 2–3 % площі. Найбільш забруднені нафтою Північне і Карибське моря, Перська затока, а також прилеглі до Африки і Америки ділянки, де здійснюється її перевезення танкерним флотом.

Значна частина водних запасів нашої держави використовується для технічних потреб. Величезні об'єми водоспоживання висувають проблему збереження якості води у водоймах і раціонального використання водних ресурсів у ряд найбільш актуальних. Збільшення водоспоживання спричиняє зростання обсягів стічних вод і забруднення водойм. Крім того, на збагачувальних фабриках як реагенти застосовують ксантогенати, ціаніди, нафтопродукти та інші хімічні речовини. Складність і мінливість стічних вод збагачувальних фабрик, їх висока токсичність, переважний вміст розчинених речовин вимагають застосування хімічних, фізико-хімічних і біологічних методів очищення стоків.

Одна з головних екологічних проблем пов'язана з погіршенням стану ***земельних ресурсів.*** Внаслідок прискореної ерозії, дефляції та інших негативних процесів людство втратило майже 2 млрд га продуктивних земель. До утворення пустель схильна площа в 4,5 млрд га, на якій проживає близько 850 млн осіб. Пустелі швидко розвиваються (до 5 – 7 млн га на рік) у тропічних районах Африки, Азії і Америки, а також у субтропіках Мексики. Швидкість зникнення лісів складає 6 – 20 млн га на рік.

Важлива для людства проблема – охорона ***геологічного середовища*** верхньої частини літосфери, яка розглядається як багатокомпонентна динамічна система, що перебуває під впливом інженерно-господарської діяльності людини і певною мірою визначає цю діяльність. Найголовніший компонент геологічного середовища – гірські породи, що містять поряд із твердими мінеральними й органічними компонентами гази, підземні води. Негативний вплив на довкілля здійснюють техногенні катастрофи, найбільша з яких у XX ст. – на Чорнобильській атомній електростанції – сталася в Україні.

Під охороною навколишнього середовища розуміють сукупність державних, адміністративних, правових, економічних, політичних і суспільних заходів, спрямованих на раціональне використання, відтворення і збереження природних ресурсів землі.

Охорона навколишнього середовища здійснюється на рівні під-

приємств, населених пунктів, регіонів, держав і глобально – у масштабах планети. Велика робота ведеться під егідою ООН, з ініціативи якої в 1972 р. створена постійно діюча Програма ООН з довкілля (ЮНЕП). У рамках ООН природоохоронні проблеми вирішують також Всесвітня метеорологічна організація (ВМО), Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ), Міжнародна морська організація (ММО), Міжнародне агентство з атомної енергії (МАГАТЕ), Міжнародна комісія з навколишнього середовища і розвитку (МКНСР), ЮНЕСКО та ін. Велику увагу проблемам охорони довкілля приділяють Організація економічної співпраці і розвитку (ОЕСР), Європейське економічне співтовариство (ЄЕС), Організація американських держав (ОАД), Ліга арабських країн з питань освіти, культури і наук (АЛЕКСО). Генеральна Асамблея ООН прийняла в 1982 р. Всесвітню хартію природи, яка є розвитком Стокгольмської декларації про довкілля (1972), і Всесвітню стратегію охорони природи, розроблену МСОП (1980). За останні десятиліття XX ст. під егідою ООН розроблено Концепцію сталого розвитку, яка передбачає глобальні (у просторі й часі) підходи до охорони навколишнього середовища. В Україні питання охорони довкілля перебувають у компетенції Міністерства екології і природних ресурсів.

8.2. Заходи з охорони навколишнього середовища

Один із найважливіших факторів зменшення забруднення навколишнього середовища – удосконалювання технологій. Виробництво мусить бути безвідходним, а відходи – стати корисною сировиною для інших галузей промисловості. Безвідходна технологія переробки корисних копалин передбачає такі аспекти цієї проблеми:

– комплексне використання корисних копалин;

– переведення збагачувальних фабрик на безстічну технологію;

– утилізація відходів збагачення.

Комплексне використання корисних копалин – один із найважливіших напрямків розвитку гірничодобувної промисловості. Але вимоги до комплексного використання мінеральної сировини складні, тому для їх вирішення необхідно застосовувати найбільш ефективні технологічні процеси. Рівень комплексного використання сировини може бути показником технічного розвитку галузі.

Використання оборотного водопостачання збагачувальних фабрик дозволяє скоротити споживання свіжої води. Повний перехід фабрик на оборотне водопостачання запобігає забрудненню навколишнього середовища.

Одна з проблем при збагаченні корисних копалин – раціональне

використання відходів, складування яких пов'язане зі значними матеріальними витратами. Відходи можна використати у промисловості будівельних матеріалів і добрив, керамічній і скляній. Разом із тим вміст корисних компонентів у відходах має бути мінімальним, оскільки втрати у відходах стають безповоротними після їх використання в інших галузях промисловості. Важливе значення для охорони навколишнього середовища має раціональне розміщення джерел забруднення (винесення промислових підприємств з великих міст, розміщення промислових підприємств з урахуванням рози вітрів і топографії місцевості, створення санітарних зон навколо підприємств) та очищення стоків промислових підприємств від шкідливих домішок.

8.3. Очищення стічних вод

Збагачувальні фабрики споживають на технологічні потреби значні обсяги води – від 3 до 8 $м^3$/т сировини. Збільшення збагачувальною фабрикою об'єму водоспоживання спричиняє зростання обсягу стічних вод. З метою зниження обсягів стічних вод збагачувальні фабрики повинні повністю перейти на оборотне водопостачання. Крім того, внаслідок посилення заходів з охорони водних ресурсів актуальнішою стає проблема очищення стічних вод збагачувальних фабрик.

Хімічний склад стічних вод залежить від характеру корисної копалини, що переробляється, наявності токсичних флотаційних реагентів (ксантогенатів, роданідів, ціанідів, нафтопродуктів, спінювачів) і застосованого методу збагачення. До стоків збагачувальних фабрик належать флотаційні відходи, зливи згущувачів, фільтрати вакуум-фільтрів.

Флотаційні відходи рудних збагачувальних фабрик, у яких міститься 15-35% твердого, складають 60-90% усіх стічних вод збагачувальної фабрики. Флотаційні відходи, зливи згущувачів, фільтрати вакуум-фільтрів об'єднують і відкачують у басейн-сховище сумісно.

Стічні воді фабрик з магнітними і гравітаційними процесами забруднені в основному грубодисперсними домішками, що складаються з породних частинок різної крупності.

У стічних водах флотаційних фабрик містяться флотаційні реагенти – збирачі, спінювачі та модифікатори. Крім того, при збагаченні сульфідних руд поверхні мінералів окиснюються, тому в стоках містяться катіони кольорових металів та інші сполуки, що є результатом взаємодії реагентів з мінеральними поверхнями.

До основних забруднюючих речовин стічних вод збагачувальних фабрик належать:

– *грубодисперсні домішки* – відходи фабрик з флотаційними, гравітаційними процесами і з мокрою магнітною сепарацією;

– *кислоти і луги*, що подають у технологічний процес як реагенти-регулятори. У будь-яких водоймах *pH* середовища має бути в межах 6,5 – 8,5;

– *йони кольорових і чорних металів*, концентрація яких визначається мінеральним складом сировини;

– *ксантогенати і дитіофосфати*, які застосовуються при збагаченні руд кольорових металів і надають їм неприємного специфічного запаху;

– *сірчаний натрій*, який використовують на багатьох збагачувальних фабриках і має неприємний запах. Сульфідів у воді не повинно бути;

– *ціаніди* (високотоксичні реагенти), які застосовують при збагаченні руд кольорових металів і при вилученні золота;

– *роданіди* (високотоксичні реагенти), що утворюються в стічних водах при взаємодії сульфідів з ціанідами;

– *флуориди*, які присутні в стічних водах при збагаченні барит-флюоритових та інших руд плавиковою кислотою і кремнефлуористим натрієм;

– *феноли і крезоли*, що застосовуються на фабриках як реагенти. Феноли і крезоли токсичні, мають неприємний запах, особливо коли воду піддають хлоруванню. Гранично допустима концентрація фенолу – 0,001 мг/л. Хімічна реакція фенолів з хлором дає хлорфеноли близькі до деоксинів;

– *нафтопродукти* – найбільш поширені реагенти при збагаченні вугілля, мідно-молібденових і молібденово-вольфрамових руд, а також інших корисних копалин. Нафтопродукти надають воді неприємного запаху і присмаку;

– *інші реагенти*, які використовують на збагачувальних фабриках. Гранично допустимі концентрації (ГДК) деяких реагентів (мг/л) такі: талове і соснове масло – 0,2; терпінеол – 0,05; ОПСМ – 7; ОПСБ – 0,5; АНП – 0,05.

Сольовий склад стоків збагачувальних фабрик характеризується підвищеним вмістом сульфатів, хлоридів і карбонатів. У Правилах охорони поверхневих вод від забруднення стічними водами зазначено, що концентрація солей у воді водойм не повинна перевищувати 1000 мг/л за сухим залишком.

Випуск стічних вод у водойми допускається у тих випадках, коли вміст у них різних хімічних елементів не перевищує ГДК. Стічні води з вмістом домішок більше ГДК необхідно піддавати очищенню або, якщо це можливо, розбавляти чистою водою.

Стічні води очищують такими методами: йонним обміном, електродіалізом, ультрафільтруванням, зворотним осмосом, флотацією.

Пристрої, основані на мембранних методах, застосовують для очищення стоків, які містять ціаніди і сполуки хрому, від йонів важких металів. Особливо перспективним є поєднання методів йонного обміну з вакуумним відгоном та зі зворотним осмосом.

До основних заходів очищення стічних вод належать: видалення зі стічних вод механічних домішок, застосування системи зворотного водопостачання, зниження витрати і зміна складу застосовуваних реагентів, хімічне очищення шляхом осадження шкідливих солей. Видалення механічних домішок здійснюють їхнім осадженням у відкритих відстійниках або у спеціальних басейнах-сховищах і водоймах. При наявності тонких шламів і при застосуванні в процесі збагачення соди або рідкого скла пульпа, що містить відходи, повністю не прояснюється. У цих випадках необхідно прискорити процес відстоювання частинок додаванням у стічну воду флокулянтів. Задачу очищення стоків збагачувальних фабрик можна суттєво полегшити застосуванням системи зворотного водопостачання і за рахунок цього скороченням витрати свіжої води. Для поліметалічних збагачувальних фабрик ця задача вирішується застосуванням зворотного водопостачання окремо для кожного циклу флотаційного процесу.

8.3.1. Природне очищення стічних вод

Природне очищення стічних вод збагачувальних фабрик відбувається в басейнах-сховищах, де під дією сили ваги тверда фаза відходів осаджується, а прояснений злив через водозабірні пристрої безперервно відкачується на збагачувальну фабрику і використовується як оборотна вода або частково скидається у природні водойми (якщо вода задовольняє нормам ГДК).

Видалення грубодисперсних частинок, які містяться у стічних водах, здійснюють за одну або дві стадії: за першу – відділяють на решітках і ситах найбільш крупні частинки, за другу (або одну стадію) – відстоюванням у полі сил тяжіння і відцентрових сил видаляють тонкі частинки. Для збільшення швидкості осадження тонких частинок у стічні води додають коагулянти і флокулянти. Крім відстоювання води від механічних домішок, у басейнах-сховищах відбувається розкладення шкідливих домішок, що містяться в стічних водах збагачувальних фабрик. Згідно з Правилами охорони поверхневих вод від забруднення, концентрація шкідливих речовин не повинна перевищувати 0,25 мг/л для водойм господарсько-питного значення і 0,75 мг/л для водойм рибогосподарського значення.

При відстоюванні у басейні-сховищі під дією температури, кис-

ню повітря, сонячної радіації, біологічних та інших факторів концентрація реагентів у стічних водах зменшується. У басейні-сховищі протікають фізико-хімічні процеси, у результаті яких у стоках знижується вміст міді, цинку, свинцю, ціанідів, ксантогенатів і *pH* середовища. Зниження *pH* середовища обумовлене взаємодією стоків з вуглекислим газом повітря. Так, за 5 – 6 діб *pH* середовища зменшується з 10 – 10,5 до 7,5 – 8.

В усіх випадках спостерігається зниження окиснювання і зменшення концентрації реагентів.

Зниження концентрації ціанідів у стічних водах пояснюється їх вивітрюванням у вигляді синильної кислоти, що обумовлено зниженням *pH* середовища, а також їх біологічним окисненням. Феноли руйнуються повільно і тільки влітку.

Швидкість розкладення ксантогенатів залежить від їхнього спиртового радикалу. Ксантогенати з малим радикалом (напр., етилові) розкладаються швидше, ніж ксантогенати з великим радикалом. Ксантогенати окиснюються киснем повітря, розчиненим у рідкій фазі стоків. У басейні-сховищі відбувається розкладення дитіофосфатів, поверхнево-активних речовин та інших реагентів.

Таким чином, басейни-сховища збагачувальних фабрик є не тільки акумулюючими, але й очисними спорудами.

Якщо після відстоювання в басейні-сховищі вміст шкідливих домішок у проясненій воді перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК), то вона спрямовується на додаткове очищення.

8.3.2. Хімічні методи очищення стічних вод

До хімічних методів очищення стоків належать нейтралізація кислот і окиснення різних мінеральних сполук.

У стічних водах збагачувальних фабрик можуть знаходитися *мінеральні кислоти*. Найчастіше в них присутня сірчана кислота, що додається у флотаційний процес як регулятор середовища. Основний реагент, що застосовується для нейтралізації кислих стічних вод, – гашене вапно (найдешевший із застосованих лугів). Кислі води нейтралізують також лугами та їхніми відходами, крейдою, магнезитом, мармуром і меленим вапняком. Незважаючи на дешевизну вапняку, цей метод має ряд недоліків, головний з яких – невелика швидкість реакції між кислотою і частинками вапнякової суспензії. Вода нейтралізується через 15 – 20 хв. після введення вапна у стічні води. Обробка стічних вод вапном спричиняє також осадження з них катіонів кольорових металів.

Для нейтралізації кислих вод можна застосовувати й метод фі-

льтрування крізь шар матеріалу, що складається з магнезиту або доломіту. Перевагами даного методу є простота обслуговування пристрою і відсутність апаратів для дозування реагентів. Фільтри-нейтралізатори можуть бути горизонтальними і вертикальними. У вертикальних фільтрах застосовують грудки магнетиту або доломіту крупністю 30 – 80 мм, висота фільтруючого шару складає 0,8 – 1,2 м. Швидкість фільтрування не повинна перевищувати 5 $м^3$/год·$м^2$.

Вибір методу очищення стоків від *катіонів міді* залежить від їхньої концентрації. Концентровані стоки очищують у два етапи, а розбавлені – в один. Найбільш розповсюдженим є метод цементації міді на залізному скрапі або нікелевому піску. Мідь у кислому середовищі виділяється на поверхні заліза або нікелю, а останні переходять в об'єм розчину:

$$2Cu^{2+} + Fe_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu_2\downarrow;$$

$$2Cu^{2+} + Ni_2 \rightarrow 2Ni^{2+} + Cu_2\downarrow.$$

Метод цементації застосовують для попереднього очищення стоків. Після цементації стічні води піддають нейтралізації і доочищенню стоків від катіонів міді, заліза і нікелю.

Другий етап очищення стічних вод – осадження міді у вигляді гідроксиду або лужної вуглекислої солі міді:

$$2Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow;$$

$$2Cu^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2+} \rightarrow Cu_2(OH)_2\,CO_3\downarrow.$$

Отримані осади важко розчиняються у воді. Оскільки розчинність карбонату міді у декілька разів менше ніж гідроксиду, мідь рекомендується осаджувати зі стоків у вигляді гідрокарбонату. Для цього застосовують вапно III сорту.

Крім катіонів міді, у кислих стічних водах містяться також катіони інших металів, тому вапно витрачається на зв'язування катіонів, присутніх у стічних водах, і на нейтралізацію кислоти.

Оскільки катіони міді, нікелю, цинку, свинцю, кобальту, кадмію та інших металів можуть знаходитися тільки у кислих стічних водах, усі вказані елементи можна виділити зі стічних вод за допомогою вапна. Однак при осадженні деяких катіонів необхідно суворо витримувати інтервали *pH*, особливо для гідроксиду цинку, який при *pH* = 12 – 13 починає розчинятися і переходити у розчин у вигляді цинкатів $[Zn(OH)_3]^-$.

Значення *pH* середовища початку і повного осадження катіонів металів з кислих і нейтральних розчинів наведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. – Значення *pH* середовища початку і повного осадження катіонів металів

Катіон	Cu^{+2}	Ni^{+2}	Zn^{+2}	Pb^{+2}	Co^{+2}	Cd^{+2}	Fe^{+2}	Fe^{+3}
pH середовища:								
початку осадження	5,3	6,7	5,4	6	6,7	7,2	7	2,7
повного осадження	8–9	9–9,5	8–9	8,5	8	8,5–9	9–14	4–14

Стічні води очищують від катіонів кольорових металів електрохімічним окисненням і йонообмінними смолами.

Ртуть видаляють зі стічних вод осадженням її у вигляді важкорозчинного сульфіду або поглинанням при фільтруванні стічних вод крізь шар сильнолужного катіоніту:

$$2RSO_3H[Na] + Hg^{2+} \rightarrow (RSO_3)_2Hg + 2H^+[Na]^+.$$

Обробка стічних вод реагентами, що містять хлор, дозволяє розкласти до нешкідливих речовин ксантогенати, дитіофосфати, ціаніди і роданіди.

Ціаніди, що містяться у стічних водах, представлені простими і складними сполуками. Відомі такі способи очищення стічних вод від ціанідів: адсорбція активованим вугіллям; видалення залізним купоросом, яке полягає в утворенні ціанистого заліза, що випадає в осад; обробка хлорним вапном, гіпохлоритами, залізним купоросом спільно з гашеним вапном. Найбільш ефективними є методи окиснення ціанідів «активним хлором», озоном, йонообмінне очищення, електрохімічне анодне окиснення з отриманням катодного металу.

Метод очищення хлорним вапном або гіпохлоритом кальцію полягає в окисненні ціанідів вільним хлором, який легко виділяється при їхньому розкладенні. Утворення гідроксиду кальцію або лугу запобігає появі токсичного хлор-ціану, який виникає при окисненні газоподібним хлором. При подачі у стічні води «активного хлору» окиснення простих ціанідів відбувається за реакціями:

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^-;$$

$$CN^- + Cl_2 + 2OH^- \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + H_2O.$$

При окисненні ціанідів рідким хлором у лужному середовищі (pH = 10 – 11) рекомендується попередньо прохлорувати вапнякове молоко і додати отриманий розчин до стічної води, що очищується. Принципова схема очищення стічних вод цим методом наведена на рис. 8.1.

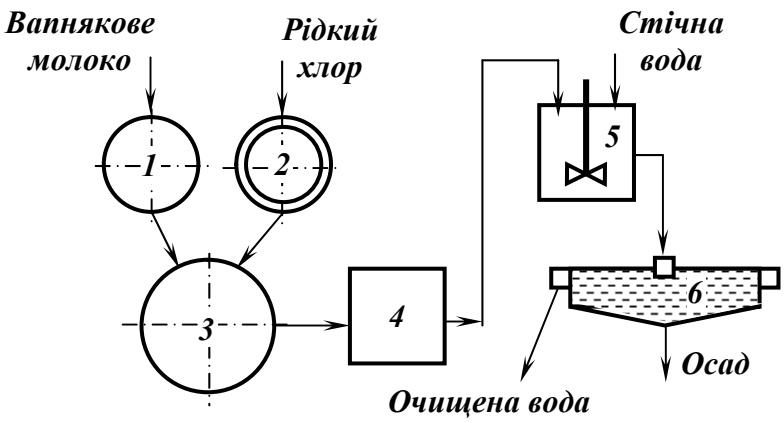


Рис. 8.1. Схема очищення стічних вод рідким хлором.
1 – бак із вапняковим молоком; 2 – випарна станція; 3 – бак приготування розчину гіпохлориту кальцію; 4 – дозатор; 5 – контактний чан; 6 – згущувач.

У результаті змішування вапнякового молока з рідким хлором утворюється гіпохлорит кальцію:

$$2Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Приготовлений розчин подають у стічну воду дозатором. Контактування розчину зі стічними водами триває 3 – 5 хв. По закінченні реакції окиснення стоки відстоюють з метою видалення створених осадів. Очищену воду подають в оборот.

Процес окиснення ціанід-йонів озоном здійснюється з постійною швидкістю до їхньої остаточної концентрації 1 – 4 мг/л. Процес базується на сильній окиснювальній дії, яку спричиняє на ціанід атомарний кисень при розпаді озону O_3. Окиснення простих ціанідів протікає за реакцією:

$$CN^- + O_3 \rightarrow CNO^- + O_2 .$$

Для одержання озону використовують «тихі» електричні розряди у повітрі, який потім пропускають через воду.

Схема озонаторного пристрою для очищення стічних вод наведена на рис. 8.2.

Атмосферне повітря проходить декілька етапів підготовки у теплообмінниках ***1***, вологовіддільниках ***2***, повстинних фільтрах ***3*** і осушувальних камерах ***4***, після чого надходить в озонатор ***5***. Отриманий озон послідовно подають в основний ***6*** і попередній *7* реактори. Стічні води надходять на озонування спочатку в попередній, а потім в основний реактори. Очищена вода видаляється з основного реактора, а відпрацьований газ – з попереднього.

Для зниження втрат озону з відпрацьованим повітрям процес має відбуватися при pH = 12,5 – 13,5. Вміст Cu^{+2} у кількості 0,5 мг/л спричиняє зниження витрат озону на окиснення ціанідів до 75 % від теоретичного. Окиснення ціанідів озонуванням є простим легко контрольованим процесом, але він удвічі дорожче процесу окиснення «активним хлором».

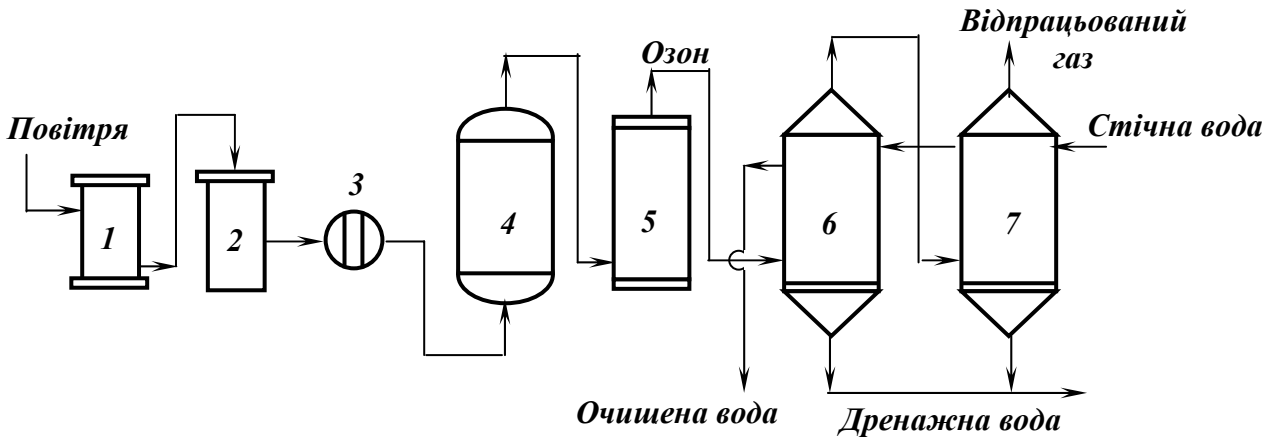


Рис. 8.2. Схема озонаторного пристрою.
1 – теплообмінник; 2 – вологовіддільник; 3 – повстинний фільтр;
4 – осушувальна камера; 5 – озонатор; 6 – основний реактор;
7 – попередній реактор.

Роданіди утворюються в стічних водах при взаємодії ціанідів і сульфіду натрію. Роданіди, як і ціаніди, окиснюються до ціанітів «активним хлором».

При концентрації *фенолів і крезолів* більше 2 г/л стічні води очищають методами екстракції, адсорбції та йонного обміну. У стічних водах збагачувальних фабрик концентрація фенолів невелика, тому для їхнього очищення застосовують методи, основані на окисненні фенолів до нешкідливих сполук. До таких методів належать окиснення фенолів і крезолів хлорним вапном, гіпохлоритами натрію і кальцію, озоном і електрохімічне окиснення. Вміст фенолів в очищених водах, згідно з нормами ГДК, не повинен перевищувати 0,001 мг/л.

Ксантогенати – розповсюджені збирачі при флотації сульфідних руд. Ксантогенати ефективно діють у лужних середовищах, а в кислих розкладаються з утворенням сірководню і спирту. Тому одним із методів очищення стічних вод від ксантогенатів є їхнє розкладення у кислому середовищі ($pH < 4$) з послідовним доочищенням від утворених сульфід-йонів і сірчистого ангідриду. Цей метод застосовують у тих випадках, коли у стічних водах немає ціаністих сполук.

Більш ефективним і розповсюдженим є метод окиснення ксантогенатів «активним хлором». Основну дію при застосуванні хлорного вапна або гіпохлориту кальцію спричиняє гіпохлорит-йон. Окиснення ксантогенатів «активним хлором» протікає за реакцією:

$$2ROCSSK + 16Cl_2 + 20H_2O \rightarrow 2ROH + K_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 32HCl + 2CO_2.$$

Обробка стічних вод реагентами, які містять хлор, дозволяє розкласти до нешкідливих речовин також *дитіофосфати і сульфіди*.

8.3.3. Йонообмінний метод очищення стічних вод

Процес йонного обміну використовують для очищення стічних вод від багатьох органічних і неорганічних сполук, а також від катіонів кольорових металів. При хімічному очищенні стоків від катіонів кольорових металів за допомогою подачі вапна або їдкого натру і осадження у вигляді гідратів оксидів не завжди вдається очистити стоки повністю. Крім того, осадження гідратів оксидів вимагає суворого дотримання визначених значень *pH* стоків. Недоліками хімічного способу очищення стоків є значні витрати вапна і великі обсяги отриманих осадів гідратів оксидів металів. Використання більш досконалих процесів йонного обміну дозволяє практично повністю виділити зі стічних вод катіони кольорових металів та утилізувати отримані метали.

Найбільше розповсюдження при йонному обміні одержали синтетичні йонообмінні нерозчинювані у воді смоли – іоніти (катіоніти й аніоніти). Катіоніти – іоніти, у яких протийони мають кислотний характер, тобто обмінюють йони водню на інші катіони. Аніоніти – іоніти, у яких протийони мають лужний характер, тобто обмінюють гідроксильні йони лугу або аніони солей на інші аніони. При йонообмінному очищенні стічних вод застосовують також сильнокислотні сульфокатіоніти КУ-1 та КУ-2, слабокислотний карбоксильний катіоніт КБ-4, аніоніти ЕДЕ-10П і АВ-17.

У стічних водах звичайно містяться різні катіони кольорових металів, тому за таких умов важливе значення має селективність поглинання катіонів іонітами. Так, при йонному обміні на сульфокатіоніті КУ-2 за енергією витиснення йони розташовуються в такій послідовності:

$$H^+ < Na^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}.$$

Стічні води очищують при фільтруванні зі швидкістю до 0,16 м/хв. крізь нерухомий або псевдорозріджений шар іоніту. Найчастіше застосовують очищення стоків у завислому шарі, оскільки у цьому випадку частинки іонітів переміщаються в об’ємі колони, постійно перемішуючись. Швидкість очищення у такому шарі більша, ніж у нерухомому. Застосування завислого шару не вимагає ретельного очищення стічних вод від завислих твердих домішок. По мірі заміщення в смолах протийонів катіонами кольорових металів густина зерен іонітів суттєво збільшується, тому такі зерна переміщуються у нижні шари іоніту, звідки іоніт відводиться на регенерацію. Найчастіше застосовують йонообмінні колони з решітками і конічними перетічними трубами (рис. 8.3).

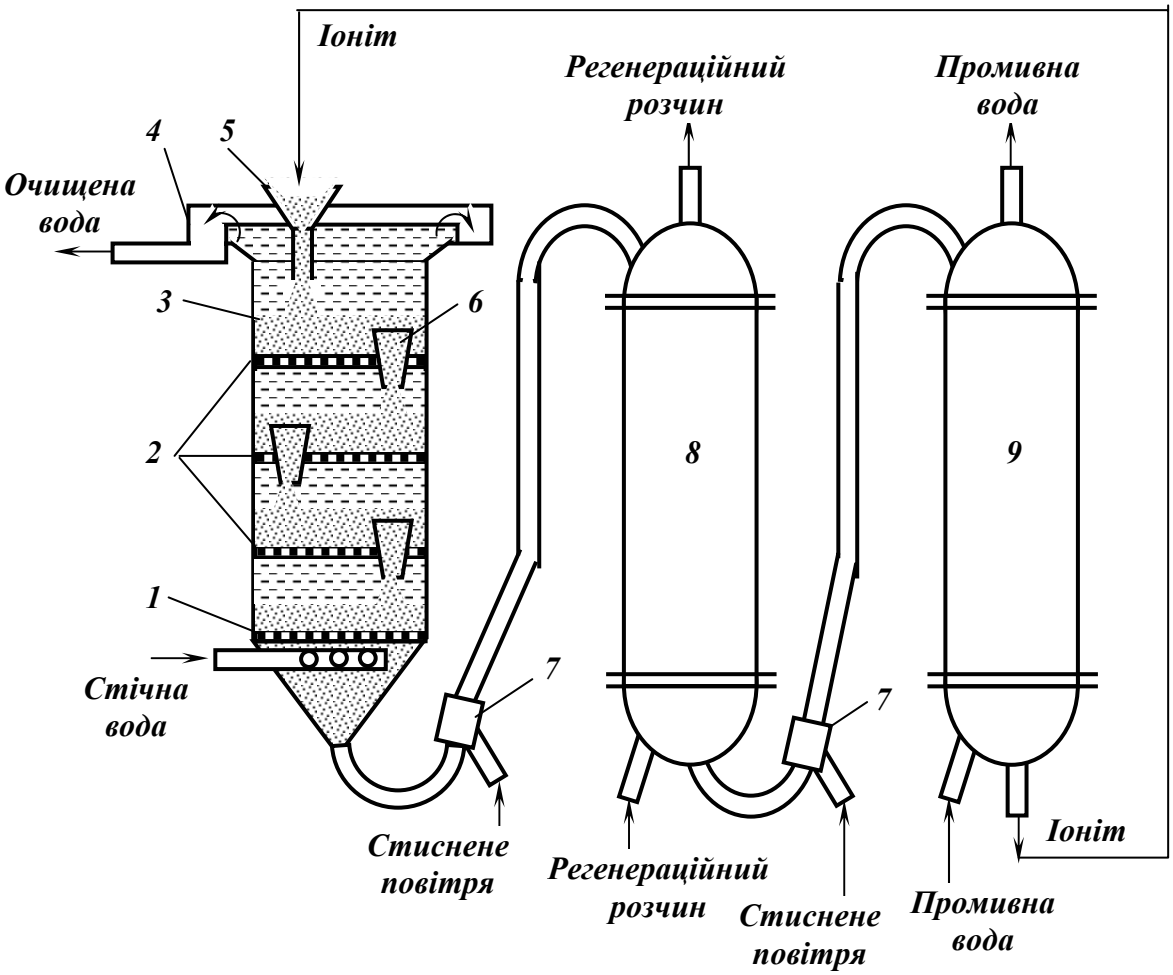


Рис. 8.3. Схема йонообмінного пристрою.
1 – провальна решітка; 2 – безпровальні решітки; 3 – йонообмінна колона; 4 – зливний жолоб; 5 – конічна лійка для подачі іоніту; 6 – перетічні лійки; 7 – аероліфт; 8 – регенераційна колона; 9 – промивна колона.

У йонообмінній колоні ***3*** на різній висоті встановлені безпровальні ***2*** і провальна ***1*** решітки. У безпровальних решітках змонтовані конічні перетічні лійки ***6***. У верхній частині колони передбачені кільцевий зливний жолоб ***4*** і конічна лійка ***5*** для подачі іоніту. Стічна вода подається у нижню частину колони і переміщується з визначеною швидкістю знизу вгору, при цьому на безпровальних решітках утворюється завислий шар іоніту. Очищена вода відводиться з колони через кільцевий жолоб. При насиченні іоніту збільшується його густина, тому він переміщується з верхнього шару в нижній через перетічні лійки. Насичений іоніт відводиться з конічного днища колони і за допомогою аероліфта *7* подається зверху в регенераційну колону ***8***, звідки розчин надходить у колону знизу. З колони регенерований іоніт подається у промивну колону ***9***. Відмитий іоніт знову повертається у йонообмінну колону.

Особливістю йонообмінного методу очищення стічних вод є

можливість очищення до будь-якого ступеня та утилізація цінних компонентів, що виділяються зі стічних вод.

Йонообмінне очищення ціанистих стоків дозволяє утилізувати кольорові та благородні метали у вигляді товарної продукції. Для вилучення благородних металів і очищення стоків їх спершу пропускають через фільтри з активованим вугіллям. Фільтрат вугільних фільтрів після вилучення золота і срібла подається в іонітові фільтри для вилучення міді та цинку. Сорбентом в іонітових фільтрах слугує аніонообмінна смола марки АВ-17.

8.3.4. Електрохімічний метод очищення стічних вод

При електричному методі очищення стічних вод відбувається або руйнування шкідливих речовин окисненням їх на аноді, або вилучення металів зі стічних вод відкладенням їх на електродах.

Електрохімічне анодне окиснення стоків дозволяє поряд із зневодненням здійснити регенерацію цінних компонентів. При електрохімічному окисненні ціанідів відбувається створення ціанат-йонів, подальше їхнє електрохімічне окиснення на аноді, а також розкладення гідроксильних йонів і хлориду натрію, який вводиться у воду перед її обробкою. Електрохімічний метод окиснення часто застосовується в поєднанні з електролітичною флотацією гідрату оксиду міді та інших металів.

Сполуки шестивалентного хрому високотоксичні, їхнє знешкодження здійснюють у дві стадії. Спочатку Cr^{+6} відновлюють до Cr^{+3}, а потім виконують осадження тривалентного хрому у вигляді гідроксиду. Як відновники йонів Cr^{+6} до Cr^{+3} використовують сірчистий газ, сульфіт і бісульфіт натрію, сірчанокисле залізо. Сьогодні найбільш розповсюджений реагентний метод знешкодження стічних вод, що містять хром, починає поступатися місцем досконалішим методам очищення. Одним із таких методів є електрокоагуляція. Метод електрокоагуляційного очищення стічних вод від хрому полягає у відновленні шестивалентного хрому до тривалентного в процесі електролізу оброблюваної води з використанням сталевих електродів. Процес очищення здійснюється таким чином: вода через завантажувальний карман надходить у міжелектродний простір ванни-коагулятора, футерованої вінілпластом. Блок електродів являє собою набір сталевих пластин, зібраних у вигляді пакетів. Електроди через один підключаються до позитивної і негативної шин джерела постійного струму (напругою 6 – 12 В); тривалість обробки складає 15 – 20 хв.

За допомогою цього методу можна вилучати катіони міді, ніке-

лю, цинку, свинцю та інших металів. Вилучення міді здійснюється способом електролізу, при цьому мідь виділяється на мідному катоді, а анод виготовляється з графіту. На катоді осаджується 60 – 70 % міді, а інша частина випадає у ванні в осад у вигляді $Cu(OH)_2CO_3$ або $CuCN$.

Електрохімічний метод слід застосовувати при концентрації ціанідів у стічних водах не менше 200 мг/л.

Електрохімічний метод вимагає великих витрат електроенергії, що обмежує його застосування.

8.3.5. Екстракційне очищення стічних вод

Екстракція застосовується при концентрації органічних речовин у стічних водах понад 2 г/л. При подачі екстрагенту він розчиняє органічні сполуки, які містяться в стічних водах. Після розчинення органічних сполук їх концентрація в екстрагенті суттєво перевищує концентрацію в стічних водах. Надалі екстрагент виділяють зі стічних вод, регенерують, вилучають з нього органічні сполуки і знову використовують для очищення.

До екстрагенту, який застосовують для очищення стічних вод, висувають такі вимоги: він має добре розчиняти органічну речовину, що вилучається, і не розчинятися у воді; густина екстрагенту повинна бути більше густини води для їхнього відносно простого розділення. Крім того, бажано, щоб регенерація розчинника здійснювалася легкодоступними методами без втрат екстрагенту.

При очищенні стічних вод як екстрагенти застосовують хлороформ, чотирихлористий вуглець, диізопропіловий і дибутиловий ефіри, бутилацетат, бензол, толуол та ін.

Технологія очищення стічних вод складається з таких послідовних стадій: змішування стічної води з екстрагентом, максимально можливого виділення екстрагенту після розчинення органічних сполук, видалення екстрагенту та його регенерації.

Для змішування екстрагенту з водою у промислових умовах використовують метод протитечійної екстракції, при якому екстрагент і вода рухаються назустріч один одному. При цьому стічні води, як більш легка фаза, рухаються знизу вгору, а екстрагент – зверху вниз. Екстрагент розподіляється по об’єму екстракційної колони (рис. 8.4) за допомогою насадок, тарілок або механічним перемішуванням.

Для рівномірного розподілення екстрагенту по об’єму екстракційної колони її внутрішній простір заповнюють насадками. Екстрагент подають у верхню частину колони. З метою інтенсифікації очищення, екстрагент подають у декількох точках через інжектори, які

розпилюють його на дрібні краплі. Швидкість руху стічних вод у колоні має бути на 15 – 20 % менше критичної, при якій екстрагент виноситься стічними водами з колони.

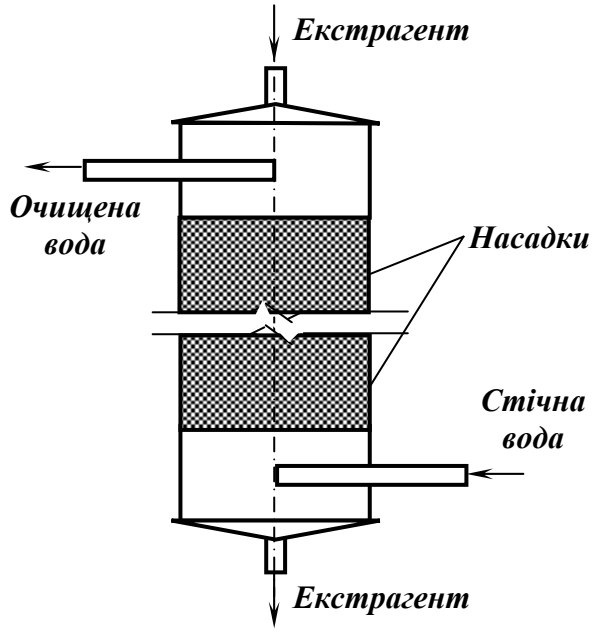


Рис. 8.4. Екстракційна колона.

Для екстракції можна застосовувати колони з перфорованими сітчастими насадками, колони з рухомими сітчастими насадками, відцентрові екстрактори і екстрактори змішувально-відстійного типу.

Найчастіше екстракцію застосовують для очищення стічних вод від фенолів (екстрагент – бензол).

8.3.6. Адсорбційне очищення стічних вод

Адсорбцію застосовують для очищення стічних вод при концентрації органічних сполук менше 1 г/л. У більшості випадків адсорбенти – активоване вугілля, коксовий і шлаковий дріб'язок – використовують у вигляді зерен неправильної форми розміром від 1,5 до 5 мм.

До активованого вугілля, що використовується для очищення промислових стічних вод, висувають такі вимоги: легка змочуваність водою; відносно крупна пористість; невелика утримуюча здатність при регенерації; мінімальна каталітична активність щодо реакцій окиснення, конденсації тощо.

Ефективність адсорбції органічних речовин зі стічних вод залежить від хімічного складу адсорбенту і властивостей його поверхні.

При очищенні стічних вод їх пропускають через нерухомий і псевдорозріджений шар адсорбенту. Застосування адсорбенту в нерухомому шарі – один із найбільш простих методів очищення стоків. У промислових умовах для його реалізації стічні води фільтрують через колону (рис. 8.5), заповнену адсорбентом. У колоні ***4*** закріплена безпровальна решітка ***1*** з діаметром отворів 5 – 10 мм. На решітку укла-

дають підтримуючий шар ***2*** висотою 400 – 500 мм з дрібного щебеню або гравію. На цей шар засипають активоване вугілля ***3***. Зверху на вугілля знов укладають шар щебеню, який притискають решіткою. Шар щебеню у нижній частині колони запобігає випадінню зерен адсорбенту в підрешітний простір і забезпечує рівномірний розподіл потоку стічної води по об'єму колони. Верхній шар щебеню запобігає виносу вугілля з колони при фільтруванні стічних вод.

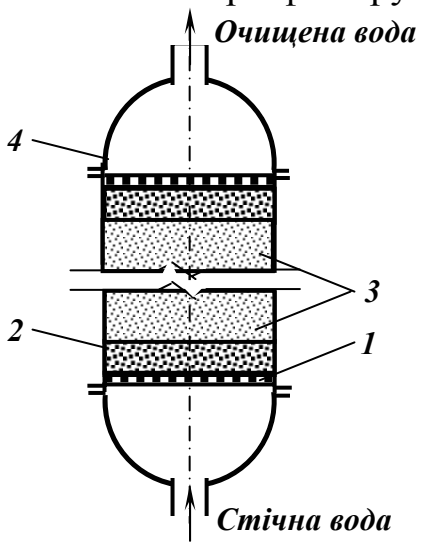


Рис. 8.5. Адсорбер колонний з нерухомим шаром.
1 – безпровальна решітка;
2 – підтримуючий шар;
3 – активоване вугілля;
4 – колона.

Стічна вода переміщується в колоні знизу вгору, при цьому вона рівномірно заповнює перетин колони і витісняє бульбашки газів і повітря. Швидкість фільтрування стоків залежить від концентрації речовин, що містяться в стічних водах, і складає від 2 до 6 $м^3/год \cdot м^2$. Очищення стоків у нерухомому шарі застосовують тоді, коли у стічних водах майже відсутні завислі частинки. Такі частинки закупорюють проміжки між частинками адсорбенту, у результаті чого зростає опір шару адсорбенту потоку рідини і знижується швидкість фільтрування.

Після насичення адсорбенту поглиненою речовиною подачу стоків у колону припиняють і вугілля піддають регенерації.

Очищення стічних вод активованим вугіллям у псевдорозрідженому завислому шарі здійснюється в циліндричних адсорберах. Циліндричний одноярусний адсорбер (рис. 8.6) являє собою колону ***3*** висотою 4 м. Діаметр верхньої частини колони збільшений. На розширеній частині колони *7* закріплений кільцевий зливний жолоб ***6*** для відводу очищеної води. У нижній частині колони передбачене конічне днище ***1*** з патрубками для подачі стічних вод на очищення. Над конічним днищем розташована розподільна решітка ***2*** з діаметром отворів 5 – 10 мм. На решітку завантажують активоване вугілля (висота його шару 2,5 – 2,7 м). У центрі колони передбачена труба ***4*** з напрямною лійкою ***5*** для подачі в колону активованого вугілля, яке дозують живильником.

Швидкість подачі стічних вод обирається такою, щоб вугілля на решітці знаходилося у завислому стані. Верхня межа шару адсорбенту визначається положенням розвантажувального патрубка ***8***, через який вода, що очищується, разом із вугіллям надходить в ущільнювач ***10***.

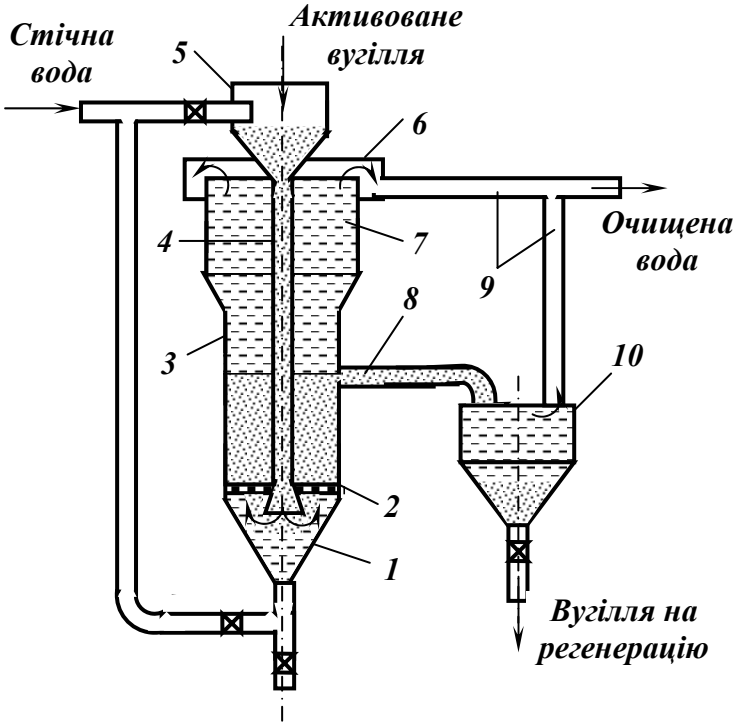


Рис. 8.6. Адсорбер циліндричний з псевдорозрідженим шаром.
1 – конічне днище; **2** – розподільна решітка; **3** – колона; **4** – центральна труба; **5** – напрямна лійка; **6** – зливний жолоб; **7** – розширена частина колони; **8** – розвантажувальний патрубок; **9** – труби відводу очищеної води; **10** – ущільнювач вугілля.

Очищена вода зливається у кільцевий жолоб і разом із водою ущільнювача вугілля відводиться трубами ***9***. Активоване вугілля з ущільнювача періодично або безперервно відводиться через кран і спрямовується на регенерацію, після якої знов повертається в адсорбер. Великі грудки вугілля накопичуються в підрешітному просторі адсорбера, звідки вони періодично видаляються через кран днища адсорбера.

Поглинені речовини вилучають при регенерації адсорбенту екстракцією органічними розчинниками, відгоном водяною парою і випарюванням у струмені інертного газоподібного теплоносія.

8.3.7. Флотаційне очищення стічних вод

Йонна флотація та її різновиди дозволяють забезпечити високу ефективність очищення стічних вод, запобігти забрудненню навколишнього середовища, підвищити вилучення корисних компонентів і комплексність використання сировини, що переробляється.

Пінне фракціонування використовується для очищення стічних і природних вод від органічних речовин, і в першу чергу від миючих речовин (напр., алкілбензосульфонатів), які не піддаються біологічному руйнуванню. Вилучення поверхнево активних речовин зі стічних вод складає 90 – 95 %.

Власне йонна флотація застосовується для вилучення з розчинів аніонів ортофосфорної кислоти четвертинними амонієвими лугами, аніонів $Cr_2O_7^{2-}$ бромистим цетилетилдиметиламонієм, катіонів радіоактивних металів алкілбензосульфонатами, амінополікарбоксильними кислотами та іншими аніонними збирачами. Чотири-п'ять з'єднаних послідовно протитечійних колон для йонної флотації забезпечують ступінь очищення близько $10^8 – 10^{10}$.

Для очищення стічних вод від *молібдену* застосовують метод йонної флотації первинними амінами. Цей метод використовують також для очищення від йонів, осадів і ультратонких частинок.

Флотація гідрофобних осадів застосовується для вилучення *ртуті* ксантогенатом з промивних вод при pH = 4,5 у концентрат, який містить 21 – 22 % ртуті при вилученні 90 %. Процес рекомендований для вилучення нікелю і кобальту зі стоків гідрометалургійних заводів та з розчинів вилуговування піритних шлаків; міді з шахтних вод та інших металів з різних розчинів. Цей процес можна використати для вилучення заліза, міді, цинку, свинцю, нікелю, кобальту, паладію, ванадію, марганцю, церію, селену з розведених (10^{-5} – 10^{-4} моль/л) водних розчинів при використанні таких селективних реагентів, як диамінобензидин, гідроксихінолін, α-нітрозо-β-нафтол, купферон, оксими. Вилучення осадів досягає 90 – 95 %.

Флотацію гідрофобізованих осадів можна застосовувати для вилучення *важких металів* зі стічних вод промислових підприємств осадженням їх фероціанідом калію і послідовною флотацією осаду з желатином; для вилучення цинку зі стоків віскозного виробництва після осадження його у вигляді сульфіду і послідовною флотацією осаду з лауриламіном; для селективного вилучення важких металів з розчинів при ступеневому підвищені pH, що призводить до послідовного випадіння металів у вигляді гідроксиду, і стадіальної флотації осадів, які випали. Наприклад, при низьких значеннях pH можна вилучити гідроксид заліза, а при послідовному ступеневому підвищені pH виділити гідроксиди міді, цинку, нікелю і кобальту. Технологічні переваги флотації гідрофобізованих осадів полягають у малій витраті збирача, високій швидкості процесу, низькій чутливості до присутніх електролітів.

Флотоекстракція є комбінацією флотації і рідинної екстракції. При однаковій ефективності з рідинною екстракцією флотоекстракція вимагає значно менших витрат екстрагента (збирача) і розчинника.

Найскладніше завдання – очищення стоків від *нафтопродуктів*, концентрація яких у стічних водах збагачувальних фабрик близько 10 мг/л, а за нормами ГДК допускається 0,1 – 0,3 мг/л. Очищення стічних вод від нафтопродуктів здійснюється за складною схемою, яка

передбачає вловлювання їх у нафтопастках, коагуляцію стоків сульфатом заліза і вапном, флотаційне очищення, фільтрування стічних вод крізь кварцові й сульфовугільні фільтри.

Для очищення вод, які містять масло і нафту, використовують адгезійну і напірну флотації. Схеми пристроїв адгезійної сепарації наведені на рис. 8.7 та 8.8.

В основі адгезійної сепарації лежить принцип створення комплексу твердої або іншої речовини з повітряною бульбашкою завдяки силам адгезії.

Повітряні бульбашки, тверді речовини і речовини, які до них прилипли, виносяться на межу «повітря – вода» потоками рідини (пульпи).

Переваги пристроїв адгезійного очищення стічних вод такі: пристрої самонастроюються; займають невелику площу; разом із нафтою і маслами виводяться й тонкі шлами; вміст кисню збільшується відповідно до вмісту звичайної води; застосування коагулянтів не потрібне.

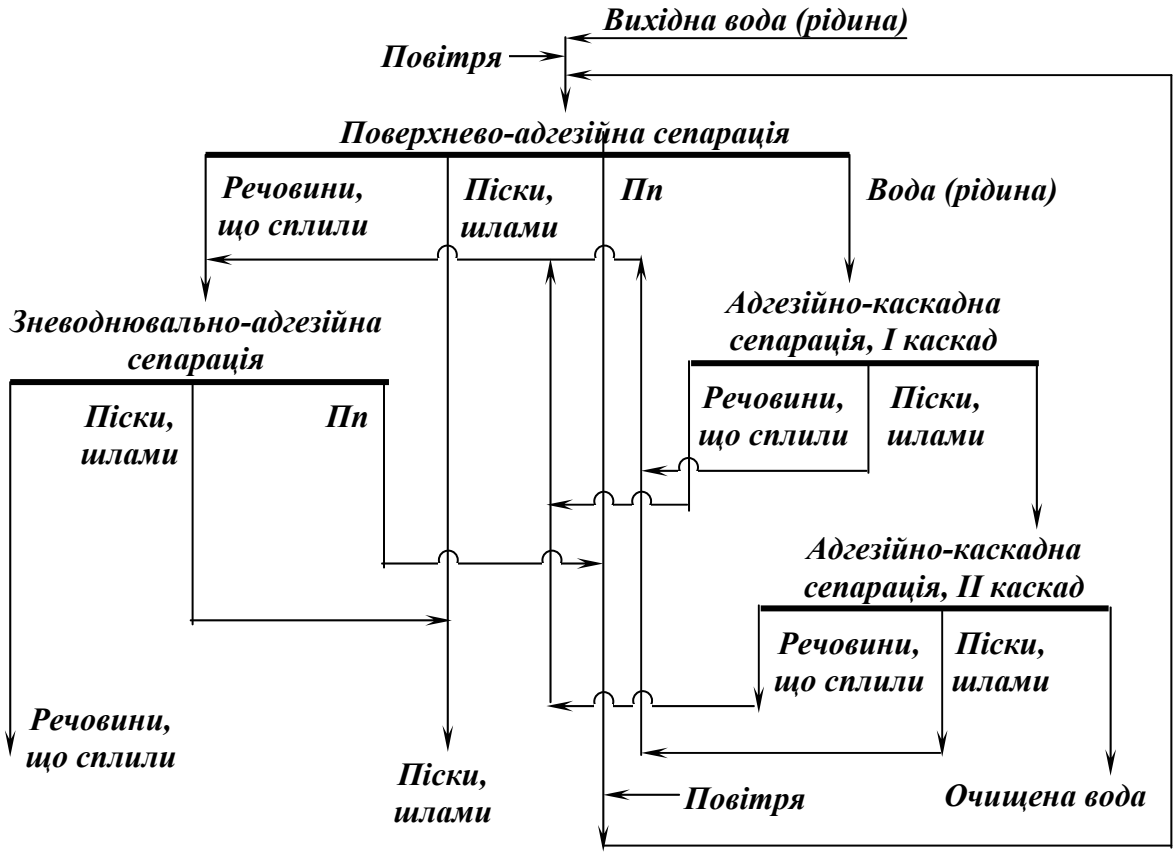


Рис. 8.7. Схема пристрою поверхневої, каскадної і зневоднювальної адгезійної сепарації.

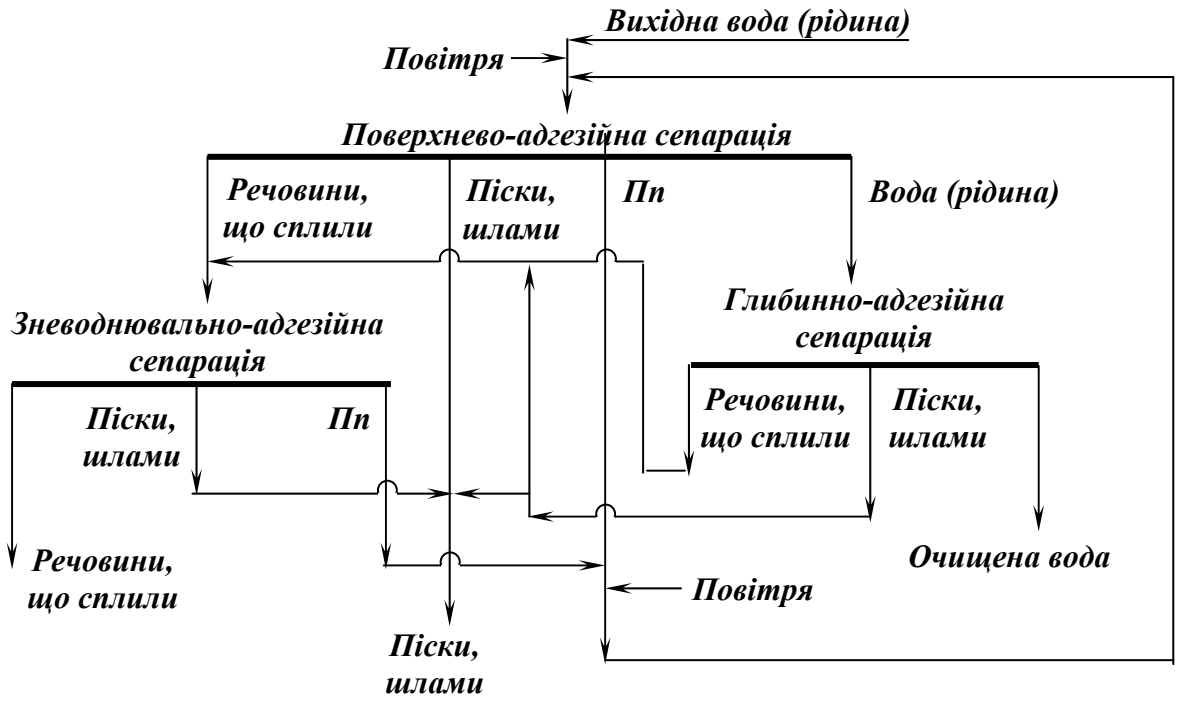


Рис. 8.8. Схема пристрою поверхневої, глибинної і зневоднювальної адгезійної сепарації.

8.3.8. Біохімічне очищення стічних вод

Біологічні методи очищення стічних вод базуються на використанні мікроорганізмів, які окиснюють органічні речовини, присутні у стічних водах у колоїдному і розчиненому стані. Мікроорганізми руйнують молекули різних сполук і використовують їх для живлення, розмноження і збільшення біологічної маси – активного мулу і біоплівки. Для нормальної життєдіяльності мікроорганізмам потрібні різні хімічні елементи, які вони засвоюють зі стічних вод. Відсутні елементи – азот, фосфор, калій – штучно вводять у воду, яку очищують.

Біохімічні методи застосовують для остаточного очищення стічних вод після використання фізико-хімічних методів обробки, за допомогою яких видаляють речовини, які не піддаються біологічному очищенню, або знижують концентрацію цих речовин. Сьогодні широко застосовують спільне очищення побутових і промислових стічних вод, оскільки у побутових стоках містяться розчинені речовини, що найбільш легко засвоюються мікроорганізмами.

Процес біохімічного очищення стічних вод здійснюється у пристроях різного типу: аеротенках, біофільтрах, полях зрошення, полях фільтрування і біологічних ставках.

Біохімічне очищення стічних вод у штучно створених умовах здійснюється в аеротенках і біофільтрах.

Аеротенки являють собою залізобетонні резервуари різної форми, що складаються з декількох секцій, у яких рухаються стічні води. Завдяки аерації стічних вод і мулу активний мул руйнує різні сполуки. Аерація стічних вод в аеротенках може бути здійснена механічними і пневматичними методами. Чим дрібніше дисперговане повітря, тим більша поверхня контакту повітряних бульбашок з водою, тобто тим повніше насичуються стічні води киснем, який є необхідним для життєдіяльності мікроорганізмів. Іноді застосовують поверхневу аерацію стічних вод, яка полягає у поверхневому розбризкуванні води, що відкачується з нижньої частини аеротенка. При пневматичній аерації часто замість повітря вводять кисень. З одного боку, застосування кисню здорожує процес біохімічного очищення стічних вод, а з іншого, суттєво інтенсифікує його, оскільки майже вдвічі збільшується концентрація активного мулу і зменшується час, необхідний для розкладення різних речовин мікроорганізмами.

За схемою повного біологічного очищення (рис. 8.9) стічна вода надходить в усереднювач ***1*** з решіткою для механічного очищення води від крупних частинок і різних сторонніх предметів. З усереднювача вода подається у пісковловлювач ***2***, що являє собою циліндроконічний резервуар з тангенціальним вводом води. У пісковловлювачі осаджується зерниста фракція – пісок. Злив пісковловлювача надходить у первинний відстійник ***3***, у якому осаджується тонкозерниста фракція завислих частинок. Злив первинних відстійників разом із зворотним мулом подається в аеротенки 4, де за допомогою мікроорганізмів розкладаються різні органічні й мінеральні речовини. В аеротенках стічні води аерують стисненим повітрям.

З аеротенка стічну воду разом із активним мулом спрямовують на відстоювання у вторинний відстійник ***5*** для уловлювання активного мулу. Злив вторинного відстійника надходить у контактний резервуар ***6***, у який подають також рідкий хлор для знезаражування стічних вод. Контактування стічних вод з рідким хлором триває 15 – 20 хв. Після контактування з хлором стічні води відстоюють у чані *7*, а потім подають у буферні ставки, де очищена вода повинна перебувати не менше 3 діб. Мул із вторинного відстійника відкачують насосами станції ***8*** у мулонакопичувач ***9***. Частину мулу – зворот – подають у аеротенк. Ущільнений мул і осад первинного відстійника подають у метантенк ***10*** – герметично закритий резервуар для бродіння осаду без доступу кисню. Осад у метантенку інтенсивно перемішується пропелерною мішалкою. Інтенсивність бродіння осаду підвищується при температурі 50 – 55°С, тому в метантенк з котельної ***12*** подають пару. При бродінні 1 т осаду утворюється 10 м^{3} газу. Газ, що виділяється в результаті бродіння, містить 70–75 % метану, 20–25 % вуглекислого

газу і спалюється у котельній. З метантенку осад подають на муловий майданчик ***11*** зі штучною або природною дренуючою основою.

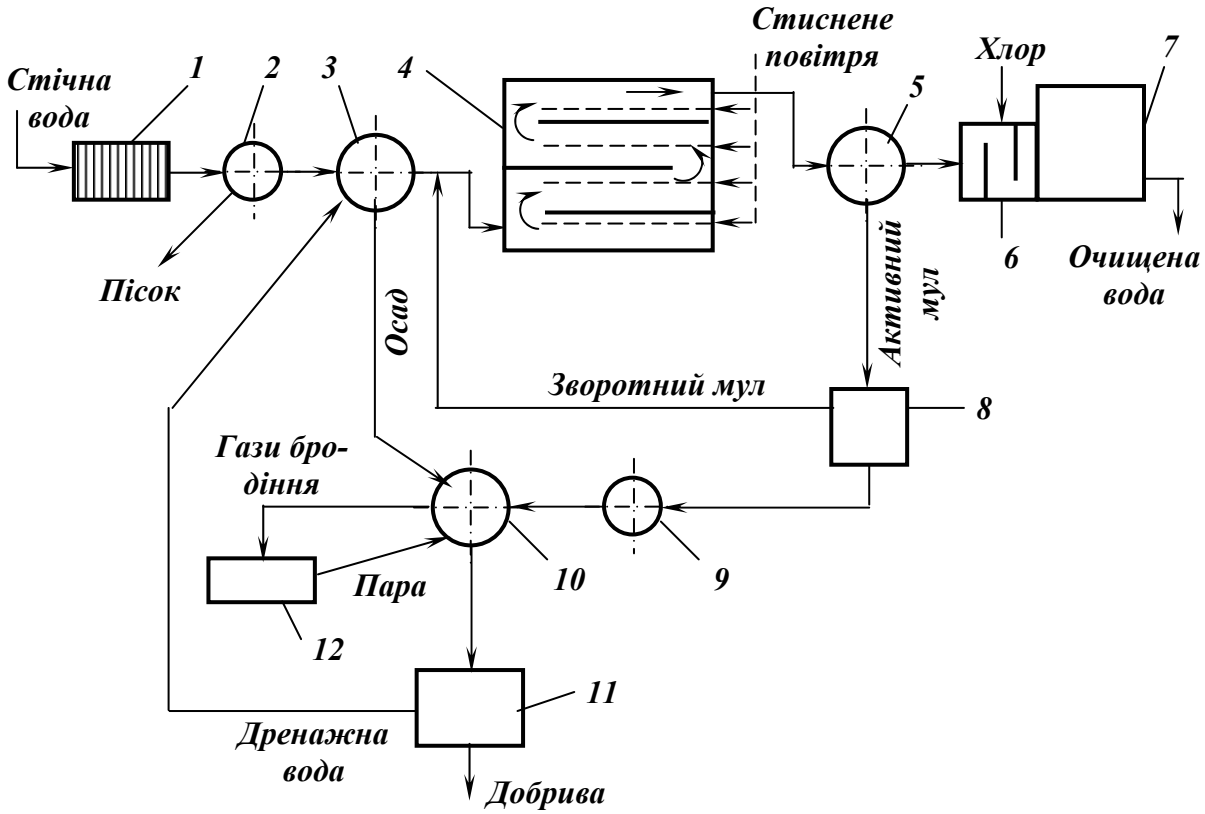


Рис. 8.9. Схема повного біохімічного очищення стічних вод.
1 – усереднювач; 2 – пісковловлювач; 3 – первинний відстійник;
4 – аеротенк; 5 – вторинний відстійник; 6 – контактний резервуар;
7 – чан; 8 – насосна станція; 9 – мулоущільнювач; 10 – метантенк;
11 – муловий майданчик; 12 – котельна.

Дренажна вода мулового майданчика перекачується у первинний відстійник. На муловому майданчику осад зневоднюється до вмісту твердого 75–80 %, після чого його можна використовувати як добриво. Іноді осад метантенків зневоднюється у фільтр-пресах і термічних сушарках.

У *біофільтрах* окиснення забрудненої стічної води здійснюється при її фільтруванні через наповнювач фільтра, на поверхні якого ростуть і розвиваються організми біоплівки. Біофільтри являють собою бетонні, залізобетонні або цеглові споруди циліндричної форми. Біофільтр заповнюють фільтруючим матеріалом, який складається з грудок розміром 40 – 60 мм. Матеріал має бути шорсткуватим для того, щоб краще утримувати біоплівку. Стічна вода у біофільтрі створює умови для розвитку мікроорганізмів, які прикріплюються до фільтруючого матеріалу. При фільтруванні стічних вод через наповнювач фі-

льтру різні сполуки розкладаються біоплівкою. Очищені води концентруються на непроникному для води днищі фільтру, звідки відводяться дренажними трубами.

Біофільтри поділяють на високонавантажені й слабонавантажені або крапельні. Висота високонавантаженого фільтра складає 2 – 4 м, а крапельного – менше 2 м. У високонавантажених фільтрах застосовують штучну вентиляцію стічних вод. Продуктивність високонавантажених і крапельних біофільтрів по очищеній воді складає 10 – 30 і 0,5 – 3 $м^3$/доб·$м^2$, відповідно. Оптимальні умови роботи біофільтрів такі: *pH* середовища стічних вод дорівнює 7–8; температура становить 18 – 25°С; концентрація у стічних водах калію, азоту, фосфору і завислих речовин – не більше 100 мг/л.

Біологічне очищення стічних вод в умовах наближених до природних здійснюється на полях зрошення і фільтрування, а також у біологічних ставках.

8.4. Рекультивація земель, зайнятих відходами збагачення

Використовувані для складування відходів збагачення землі займають значні площі та слугують джерелом забруднення навколишнього середовища пилом і газами. Зменшення земельних площ, відчужуваних для складування відходів, досягається застосуванням різних схем обробки відходів збагачення.

Найпростішою є схема згущення відходів флотації з вмістом твердого 700 – 800 кг/$м^3$, після чого вони змішуються з породою гравітаційного відділення у співвідношенні 1:4 (за масою). Якщо отримана суміш виявляється недостатньо зневодненою, у суміш додають негашене вапно в кількості 1–10 кг/т. Підготовлену в такий спосіб суміш відходів можна транспортувати автосамоскидами в плоскі відвали, яри, відпрацьовані кар'єри. Засипані площі після покриття шаром чорнозему піддають рекультивації.

Різновидом розглянутої технології є схема, за якою до згущених відходів флотації для стабілізації суміші флотовідходів з крупною породою додають цемент (6 % від маси твердої фази у відходах).

Перспективною є технологічна схема, що передбачає послідовне зневоднення відходів флотації в циліндроконічних згущувачах і фільтрах-пресах та складування їх разом із відходами гравітаційного відділення.

Маса відходів збагачення, що знаходяться у відвалах, становить десятки мільйонів тонн. Відвали минулих років, розташовані поблизу або всередині населених пунктів, є джерелами пило- і газоутворення,

а також займають значні площі, що можуть бути використані під забудову.

Матеріал відвалів може бути сировиною для добування деяких металів, у тому числі й рідкісних.

Можливі такі технологічні рішення по приведенню площ, зайнятих відвалами, у первісний стан або під забудову:

– розробка відвалів з вивозом породи для використання її як закладальний матеріал або для заповнення вільних ємностей у кар'єрах;

– гасіння відвальних мас і перетворення териконів у плоскі відвали, озеленення і використання їх як вільних територій, позбавлених зон шкідливого впливу;

– планування породної маси на вільній площі або в межах відвалу;

– осушення, нанесення родючого ґрунтового шару й озеленення територій, зайнятих басейнами-сховищами.

ДОДАТОК А
Характеристика основних реагентів-збирачів

Реагент	Склад	Основна характеристика	Спосіб застосування
1	2	3	4
1. Йоногенні збирачі			
1.1. Катіонні збирачі			
Аміни $C_{16} – C_{20}$ аліфатичні (технічні)	$C_nH_{2n+1}NH_2$	Вміст первинних амінів не менше 76,5 %, вторинних не більше 15 %, нитрилів не більше 5 %.	0,5 – 5 % водні розчини хлоргідратів, що отримують обробкою амінів соляною кислотою.
Реагент АНП-2	Суміш хлоргідратів первинних амінів з RNH_2HCl радикалами ізобудови, що мають 14 – 15 атомів вуглецю	Вміст хлоргідратів: первинних і вторинних амінів і вуглеводнів не менше 80 %, води не більше 20 %.	0,5 – 5 % водні розчини. Для приготування розчину необхідна пом'якшена вода або додавання у воду соляної кислоти.
1.2. Аніонні оксигідрильні збирачі			
Олеїнова кислота (технічна)	Суміш олеїнової $C_{17}H_{33}COOH$, пальмітинової $C_{16}H_{31}COOH$ і стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$ кислот	Виробляються три марки: А, Б, В. Вміст залежно від марки: органічних кислот 95 – 92 %, до 10 – 15 % нафтенових кислот, не більше 2,5 – 6,5 % необмилених речовин. Температура замерзання марок А, Б, В – 10, 16, 34°С, відповідно.	Безпосередньо, розчин у гасі 1:1; 1:2 або водний розчин натрієвих мил. У ряді випадків олеїн і розчини емульгують з додаванням соди, їдкого натру, рідкого скла, нейоногенних поверхнево активних речовин.
Сульфатне мило (сіре)	Суміш натрієвих солей жирних і смоляних кислот приблизно у рівній кількості з домішкою нейтральних речовин	Сумарний вміст жирних, смоляних кислот і нейтральних речовин не менше 45 %, вологи не більше 50 %, золи 8 %.	Водні розчини концентрацією до 20 %. Для зменшення піноутворення застосовується разом із нафтовими вуглеводнями і твердими карбоновими кислотами.

Продовження додатку А

1	2	3	4
Масло талове дистильоване	Суміш жирних і смоляних кислот, що входять до складу сирого талового масла	Виробляються дві марки: А, Б. Вміст залежно від марки: органічних кислот 95 – 92 %, нафтенових кислот не більше 40 % .	Безпосередньо, 1 – 10 % водні емульсії, 1 – 15 % водні розчини натрієвих мил.
Жирні кислоти талового масла (ректифіковане талове масло)	Суміш олеїнової і лінолевої кислот (1:1), смоляних кислот і неомилених речовин, що входять до складу сирого талового масла	Виробляються чотири марки: А, Б, В, Г. Вміст залежно від марки: смоляних кислот у реагентах марок А і Б не більше 2 %, марки В – 3 %, марки Г – 18–25 %; необмилених речовин у реагенті марки А не більше 3 %, марок Б і Г до 4 %, марки В до 5 %.	Безпосередньо, 1 – 10 % водні емульсії, 1 – 15 % водні розчини натрієвих мил.
Милонафт	Суміш натрієвих солей нафтенових кислот, вуглеводнів і води	Виробляються два сорти. Вміст нафтенових кислот не менше 43 %, необмилених речовин не більше 13 %.	Водні розчини концентрацією до 20 %.
Синтетичні жирні кислоти (СЖК)	Суміш нормальних насичених вищих карбонових кислот	Виробляються фракції С7-С9, С10-С16, С17-С20 та ін. Вміст необмилених речовин не більше 5 %.	Фракція С7-С9 у вигляді 1 – 10 % водних розчинів. Фракції С10-С16, С17-С20 разом з іншими аніонними збирачами.
Окиснені рідкі нафтові вуглеводні (окиснені уайт-спірит, гас, рісайкл)	Суміш карбонових і оксикарбонових кислот, вуглеводнів, ефірокислот та інших продуктів окиснення	Вміст оксикарбонових кислот в окисненому уайт-спіриті (реагент ФР-1) і в окисненому гасі не більше 5 %, в окисненому рісайклі (реагент ОР-100) не більше 15 %.	Безпосередньо або 5 – 10 % водні емульсії.

Продовження додатку А

1	2	3	4
Окиснений петролатум	Суміш карбонових, оксикарбонових і ефірокислот, неокисненого петролатуму і різних продуктів його окиснення	Вміст води не більше 2 %	Водні розчини натрієвих мил або розчини у рідких окиснених вуглеводнях.
Алкілсульфати синтетичних первинних жирних спиртів фракції C_{10}-C_{16}	Суміш алкілсульфатів натрію $CH_3(CH_2)_nOSO_3Na$ (n = 9 – 15)	Вміст алкілсульфатів не менше 30 %, сульфату натрію не більше 20 %, несульфованих речовин не більше 5,5 %.	5 % водний розчин разом із карбоксилвмісними реагентами.
Алкілсульфати вторинних жирних спиртів	Суміш алкілсульфатів вторинних спиртів С11-С20	Вміст алкілсульфатів не менше 20 %, сульфату натрію не більше 14 %, несульфованих речовин не більше 7 %.	1 – 5 % водні розчини сумісно з карбоксилвмісними реагентами.
Миючий засіб «Прогрес»	Суміш натрієвих солей сірчанокислих ефірів вторинних спиртів RCH3CHOSO3Na (R – вуглеводневий радикал з 11 – 18 атомами вуглецю)	Вміст алкілсульфату не менше 20 %, несульфованих речовин не більше 18 %, ізопропілового спирту не більше 5 %, сульфату натрію не більше 4 %.	5 – 20 % водні розчини разом із карбоксилвмісними реагентами.
Сульфонат (алкілсульфонат)	Суміш натрієвих солей алкілсульфонових кислот RSO3Na (R – алкільний радикал, що містить 11 – 18 атомів вуглецю)	Вміст натрієвих солей алкілсульфонових кислот не менше 40 %, хлористого натрію не більше 7 %, води не більше 50 %.	0,5 – 10 % водні розчини разом із карбоксилвмісними і вуглеводневими збирачами.
Сульфонат-емульгатор «Волгонат»	Суміш натрієвих солей алкілсульфонових кислот	Виробляються два сорти: «Плав» і «Паста». Вміст алкілсульфонату не менше 92 %, хлористого натрію не більше 6 %, вологи у «Плаві» не більше 2 %, у «Пасті» не більше 56 %.	0,5 – 10 % водні розчини разом із карбоксилвмісними і вуглеводневими збирачами.

Продовження додатку А

1	2	3	4
Сульфоноли	Суміш натрієвих солей алкіларил- сульфонових кислот	Вміст натрієвих солей алкіларилсульфокислот не менше 30 %, несульфованих сполук 2 – 5 %, сульфату натрію 2,5 – 10 %.	1 – 10 % водні розчини разом із карбоксилвмісними і вуглеводневими збирачами.
Реагенти серії ІМ-50	Активна частина реагентів – гідроксамові кислоти RNHCOOH (R – вуглеводневий радикал з 7 – 9 атомами вуглецю)	Вміст алкілсульфату не менше 20 %, карбонових не більше 12 %, неорганічних сульфатів не більше 7 %.	1 – 4 % водні розчини разом із вуглеводнями і поверхнево активними речовинами.
1.3. Аніонні сульфгідрильні збирачі			
Ксантогенати	Калієві або натрієві солі алкіл- ксантогенових кислот $ROCS_2Me$	Вміст активних речовин у ксантогенатах (не менше): етиловий – 93 %, ізопропіловий – 86 %, бутиловий (1 сорт) – 90 %, аміловий – 90 %. Основні домішки – карбонати, тіо-, дитіо- і тритіокарбонати, сульфати і тіосульфати, сульфіти калію і натрію, волога.	2 – 10 % водні розчини.
Спиртові дитіофосфати	Вторинні кислі ефіри алкілдитіо-фосфорних кислот $R_2S_2O_2PH$ та їхні солі $R_2S_2O_2PMe$	Вміст активних речовин у дитіофосфатах (не менше): натрієво-ізобутиловий – 60 %, етиловий, натрієво-ізопропіловий і крезиловий – 60 %, ксиленоловий – 75 %. Основні домішки – сода, поташ, спирти, фосфати і сульфіди калію і натрію, п'ятисірчистий фосфор, вільна фосфорна кислота.	5 – 10 % водні розчини.

Продовження додатку А

1	2	3	4
Дитіокарбамати	Калієві або натрієві солі N-алкіл- абоN-арилдитіо-карбаминової кислоти $RNHCS_2Me$	Виробляються карбамат «Д» – водний розчин диметилдитіокарбамату натрію (300 – 400 г/л) і карбамат «Е» – водний розчин диетилдитіокарбамату натрію (125 – 175 г/л).	2 – 10 % водні розчини.
Тіокарбанилід	Дифенілтіомочевина $(C_6H_5NH)_2CS$	Вміст активної речовини не менше 90 %.	Безпосередньо або розчин в органічних розчинниках.
Меркапто-бензотіазол	Похідне тіазолу $RNCS_2H(Me)$	Виробляються три сорти у виді гранул і порошку з вмістом активної речовини 90 – 97 %. Гранули містять до 0,7 % триетаноламіну і до 3,5 % стеаринової кислоти.	2 – 3 % водні розчини натрієвої солі, які отримують при обробці меркапто-бензотіазолу їдким натром або содою.
2. Нейоногенні збирачі			
Гас	Фракція нафти, що складається з суміші вуглеводнів різних класів (від C_{12} до C_{15}).	Застосовують гас відсульфований, тракторний, освітлювальний, для всіх сортів вміст сірки складає не більше 1 %.	Безпосередньо або 1 – 10 % водні емульсії.
Нафтові масла	Суміш вуглеводнів різних класів	Застосовують масла: солярове, індустріальні 30 і 50, трансформаторне; вміст фенолів у нафтових маслах не більше 5 %.	Безпосередньо або 1 – 10 % водні емульсії.
Реагент ІМ-5	СУМІШ ВУГЛЕВОДНІВ РІЗНИХ КЛАСІВ З ПЕРЕВАГОЮ АРОМАТИЧНИХ	Виробляються дві марки. Марка А містить не менше 65 % екстракту фенольної очистки. Марка ЛГМ-5 містить не менше 65 % екстракту фурольної очистки. До складу обох марок входить близько 35 % гасу або солярового масла.	Безпосередньо або 1 – 10 % водні емульсії.

Продовження додатку А

1	2	3	4
Реагент АФ-2	Суміш аполярних вуглеводнів	Вміст вуглеводнів: парафіно-нафтенових 80 % і ароматичних 20 %.	Безпосередньо або 1 – 10 % водні емульсії.
Реагенти ААР-1 і ААР-2	Суміш ароматичних вуглеводнів	Вміст вуглеводнів: парафіно-нафтенових 25 – 58 % і ароматичних 42 – 75 %.	Безпосередньо або 1 – 10 % водні емульсії.
Диксантогеніди	–	Отримують реагенти диізопропілдиксантогенід і дибутилдиксантогенід, які складаються в основному з головного продукту. Диксантогенід C_6-C_8 поряд із основним продуктом містить до 30 % вищих спиртів.	Безпосередньо або 2 – 10 % водні емульсії.
Ефіри ксантогенових кислот	–	Аліловий ефір бутилксантогенової кислоти – реагент АБ-1 містить не менше 90 % основної речовини.	Безпосередньо або 2 – 10 % водні емульсії.

ДОДАТОК Б
Характеристика основних реагентів-спінювачів

Реагент	Склад	Основна характеристика	Спосіб застосування
1	2	3	4
Третинний гексиловий спирт (реагент ТГС)	2-метил-пентанол-2	Вміст основної речовини не менше 90 %, олефінів C_6 не більше 0,5 %, води не більше 9,5 %.	Водні розчини або емульсії.
Спінювач Т-66	Суміш кисеньвмісних сполук з перевагою диоксанових спиртів (40 – 45 %) і низьким вмістом метилбутандіолу	Виробляються два сорти. Вміст легкої фракції в реагенті 1-го сорту до 10 %, у реагенті 2-го сорту – до 25 %. Вміст диметилдиоксану не більше 2 %.	Безпосередньо або 5 – 20 % водні емульсії.
Спінювач ЛВ	Суміш кисеньвмісних сполук з перевагою диоксанових спиртів (35 – 55 %), метилбутандіолу (20 – 30 %), вищих ефірів, спиртів, диолів і триолів синтезу ізопрену з формальдегіду (25 – 35 %)	Вміст органічних піноутворювальних речовин не менше 85 %, диметилдиоксану не більше 0,25 %.	Безпосередньо або водні розчини будь-якої концентрації.
Метилізобутил-карбінол (МІБК)	$C_6H_{13}OH$	Вміст основної речовини не менше 91 %, ацетону не більше 1,5 %, вологи не більше 0,5 %.	Безпосередньо або 5 – 10 % водні емульсії.
Спінювач ІМ-68	Суміш аліфатичних спиртів з 6 – 8 атомами вуглецю в радикалі	Вміст спиртів не менше 96 %, альдегідів не більше 2 %.	Безпосередньо або 1 – 5 % водні емульсії з додаванням стабілізаторів.
Спінювач ВВ-2	Суміш кисеньвмісних сполук, до складу яких в основному входять дво- і триатомні спирти	Вміст основної речовини не менше 75 %.	Безпосередньо або водні розчини.

Продовження додатку Б

1	2	3	4
Пінореагент	Суміш аліфатичних спиртів з 6 – 8 атомами вуглецю в радикалі	Вміст спиртів не менше 45 %, альдегідів не більше 2 %. Домішки: вуглеводні, альдегіди, смоли, вода.	Безпосередньо або 2 – 5 % водна емульсія з додаванням стабілізаторів.
Циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	Вміст циклогексанолу не менше 96 %, вологи 0,2 – 0,3 %, циклогексанону близько 4 %.	Водні розчини або емульсії.
Масло Х	Суміш дициклогексанону, циклогексилових ефірів, дикарбонових кислот, циклогексанолу та інших кисеньвмісних сполук, а також вуглеводнів	Вміст циклогексанолу 5 – 15 %, циклогексилових ефірів дикарбонових кислот близько 20 %, дициклогексанону 40 %, води 2 – 5 %.	Безпосередньо, водні розчини або емульсії.
Спінювач СФК	Суміш нормального амілового спирту, циклопентанолу, циклогексанолу і вуглеводнів	Виробляються дві марки. Вміст спиртів у реагенті марки А не менше 72 %, у реагенті марки Б не менше 60 %. Вміст вуглеводнів не більше 2 %.	Безпосередньо, водні розчини або емульсії.
Спінювачі ОПС	Суміш монобутилових ефірів поліпропілен-гліколів типу С4Н9О(С3Н6О)п Н (п = 1; 2; 3)	Виробляються дві марки: ОПСМ (оксид пропілену спирт метиловий) та ОПСБ (оксид пропілену спирт бутиловий). Вміст фракції до 105оС не більше 8 %, фракції 105 – 155оС не більше 40 %; залишок не більше 52 %.	Водні розчини або емульсії.
Спінювач Е-1	Суміш монобутилових ефірів поліпропілен-гліколів типу С4Н9О(С2Н4О)п Н (п = 2; 3; 4)	Виробляються дві марки: Е-1а і Е-1. Вміст фракції до 112оС не більше 30 %, фракції 112 – 180оС не менше 25 %; залишок не більше 45 %.	3 – 5 % водні розчини.

Продовження додатку Б

1	2	3	4
Масло флотаційне жовте	Суміш терпенових спиртів і вуглеводнів	Вміст терпенових спиртів не менше 60 %, води не більше 4 %.	Безпосередньо або водні емульсії.
Масло флотаційне (окислений скипидар)	Суміш терпенових спиртів, вуглеводнів і фенолів	Вміст терпенових спиртів не менше 44 %, фенолів не більше 7 %, води не більше 3 %.	Безпосередньо або водні емульсії.
Терпінеол технічний	Суміш терпенових спиртів і вуглеводнів	Вміст терпенових спиртів не менше 40 %, води не більше 1,5 %.	Безпосередньо або водні емульсії.
Масло флотаційне соснове СМФ	Суміш терпенових спиртів і вуглеводнів	Виробляються три сорти. Вміст спиртів залежно від сорту 50 – 75 %, води не більше 2 %.	Безпосередньо або водні емульсії.
Спінювач Т-66	Суміш кисеньвмісних сполук	Вміст основної речовини (одно- і двоатомних спиртів диоксанового і піранового ряду) не менше 95 %.	Безпосередньо або 5 – 15 % водні емульсії.
Реагенти ДС і ДС-РАС	Суміш алкіларил-сульфонатів	Вміст солей сульфокислот не менше 45 %, сірчанокислого натрію 5 – 10 %.	1 – 10 % водні розчини.
Допоміжні речовини: ОП-7 та ОП-10	Суміш поліетилен-гліколевих ефірів моно- і диоктилфенолів	Вміст вологи у продуктах не більше 0,5 %. В окремих випадках ОП-7 і ОП-10 випускають як 38 – 40 % розчини.	1 – 2 % водні розчини.
ТЕБ	1; 1,3 триетоксибутан	Виробляються два сорти: «Сирець» і «Чистий». Вміст основної речовини у «Сирці» не менше 85 %, у «Чистому» не менше 96 %. Основні домішки – смолисті речовини і неорганічні вуглеводні.	0,5 – 1 % водні розчини.

ДОДАТОК В

Характеристика основних реагентів-модифікаторів

Реагент	Склад	Основна характеристика	Спосіб застосування
1	2	3	4
1. Неорганічні модифікатори			
Сірчистий натрій технічний	Na_2S	Виробляється три сорти. Вміст основної речовини залежно від сорту 60 – 70 %. Основні домішки – сульфіт, сульфат, тіосульфат, хлорид натрію, вода.	5 – 20 % водні розчини.
Сульфогідрат натрію	NaHS	Виробляється як розчин, який містить не менше 22 % NaHS і не більше 3 % Na_2S	5 – 20 % водні розчини.
Тіосульфат натрію кристалічний	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Вміст основної речовини не менше 98 %, заліза не більше 0,003 %, нерозчинного залишку не більше 0,05 %.	5 – 25 % водні розчини.
Флуористий натрій технічний	NaF	Виробляється три сорти. Вміст основної речовини залежно від сорту 70 – 95 %.	Безпосередньо або 2 – 3 % водні розчини.
Кременево-флуористий натрій технічний	Na_2SiF_6	Виробляється два сорти. Вміст основної речовини залежно від сорту 95 – 98 %, нерозчинного залишку не більше 1 – 2 %.	0,5 % водні розчини або суспензії.
Ціаністий натрій технічний	NaCN	Виробляється два сорти. Вміст NaCN залежно від сорту 87 – 90 %. Основні домішки – вуглекислий натрій (1,4 – 3 %), хлористий натрій (3 %), їдкий натр (1 – 2 %), вода.	5 – 10 % водні розчини.
Ціаністий калій технічний	KCN	Виробляється два сорти. Вміст KCN залежно від сорту 93 – 95 %. Основні домішки – вуглекислий калій (1 %), їдкі луги (1 %), сульфіди, вода.	5 – 10 % водні розчини.

Продовження додатку В

1	2	3	4
Силікат натрію розчинний	$n SiO_2 \cdot m Na_2O$ (n/m = 2,2 – 3,5)	Виробляється у вигляді грудок або грануляту, які містять 71,5 – 76,5 % SiO_2 і 22,5 – 27,5 % Na_2O.	1 – 40 % водні розчини.
Сода кальцинована технічна	Na_2CO_3	Виробляється декілька сортів. Вміст основної речовини залежно від сорту 87 – 99 %.	5 – 10 % водні розчини.
Біхромат натрію технічний	$Na_2Cr_2O_7 \cdot nH_2O$	Виробляється декілька марок. Вміст основної речовини залежно від марки 70 – 75 %. Основні домішки – сульфати і хлориди заліза (не більше 0,1 – 0,7 %).	10 – 30 % водні розчини.
Калій залізо-синеродистий (червона кров'яна сіль)	$K_3[Fe(CN)_6]$	Вміст основної речовини не менше 96 %. Основна домішка – хлористий натрій (1 – 1,5 %).	5 – 25 % водні розчини.
Калій залізо-синеродистий технічний (жовта кров'яна сіль)	$K_4[Fe(CN)_6]3H_2O$	Виробляється два сорти. Вміст основної речовини залежно від сорту 96 – 98,5 %. Основна домішка – хлориди (0,5 – 0,8 %).	5 – 15 % водні розчини.
Триполіфосфат натрію	$Na_5P_3O_{10}$	Вміст P_2O_5 не менше 53,5 %.	5 – 10 % водні розчини.
Поліфосфат натрію технічний	$(NaPO_3)_n$	Виробляється два сорти: А, Б. Вміст P_2O_5 не менше 61,5 % (сорт А) і 52 % (сорт Б), неактивних фосфатів не більше 7 – 8 %.	5 – 10 % водні розчини.
Тринатрій-фосфат технічний	$Na_3PO_4 \cdot nH_2O$	Виробляється одноводним (вміст P_2O_5 не менше 38,8 %) і дванадцятиводним (вміст P_2O_5 не менше 18,5 %)	5 – 15 % водні розчини.
Купорос цинковий	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Виробляється три сорти. Вміст Zn залежно від сорту 36 – 39 %.	10 – 15 % водні розчини.
Купорос залізний технічний	FeSO4 ·7H2O	Виробляється два сорти. Вміст FeSO4 залежно від сорту не менше 47 – 52 %, вільної H2SO4 не більше 0,3 – 1 %.	1 – 10 % водні розчини.

Продовження додатку В

1	2	3	4
Купорос мідний	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Виробляється два сорти: А, Б. Вміст $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ не менше 98 % (сорт А) і 93 % (сорт Б), вільної H_2SO_4 не більше 0,25 – 0,3 %.	5 – 20 % водні розчини.
Кислота сірчана	H_2SO_4	Виробляється декілька сортів. Вміст моногідрату залежно від сорту не менше 75 – 94 %. Основні домішки – окисли азоту, залізо, миш'як, марганець та ін.	Безпосередньо або водні розчини.
Кислота соляна	HCl	Вміст HCl не менше 27,5 %.	Безпосередньо або водні розчини.
Кислота флуористо-воднева технічна	HF	Виробляється декілька сортів. Вміст HF залежно від сорту не менше 30 – 70 %. Основні домішки – кременевофлуористоводнева (0,5 – 0,02 %) і сірчана (0,1 – 0,02 %) кислоти.	5 – 10 % водні розчини.
Натр їдкий технічний (сода каустична)	NaOH	Виробляється твердий і рідкий. Вміст NaOH у твердому продукті 92 – 96 %, у рідкому – 42–50 %. Основні домішки – вуглекислий натрій (до 3 %) і хлористий натрій (до 4 %).	5 – 15 % водні розчини.
Вапно	$Ca(OH)_2$	Виробляється трьох видів: маломагнезіальне, магнезіальне і доломітове. Вміст активних CaO і MgO залежно від виду 60 – 85 %, негасимого залишку 7 – 25 %.	Водні розчини або суспензії.
Щавелєва кислота	HOOC – COOH	Вміст основної речовини не менше 95 %.	1 – 8 % ВОДНІ РОЗЧИНИ.
Крохмаль	Суміш нерозгалужених (амілоза) і розгалужених (амілопектин) поліглюкозидів	Залежно від походження крохмалю вміст амілози складає 15 – 25 %, вміст амілопектину – 75–85 %. Вологість на більше 20 %, вміст золи не більше 1 %.	0,5 – 3 % ВОДНІ РОЗЧИНИ.

Продовження додатку В

1	2	3	4
2. Органічні модифікатори			
Декстрин	Суміш полісахаридів, що утворюються при деструкції крохмалю	Виробляється картопляний і кукурудзяний, кожний з яких має три сорти, з вологою до 5 %.	0,5 – 5 % водні розчини.
Натрійкарбокси-метилцелюлоза технічна (КМЦ)	Натрієва сіль целюлозо-гліколевої кислоти	Виробляється декілька сортів. Вміст основної речовини залежно від сорту 45 – 50 %. Основні домішки – їдкий натр, карбонат натрію та ін. складають не більше 26 %.	0,5 – 5 % водні розчини.
Концентрати сульфітспиртової барди	Суміш кальцієвих солей лігно-сульфонових кислот з домішкою цукрів і мінеральних речовин	Виробляється три сорти концентратів: КБЖ – рідкі, КБТ – тверді, КБП – порошкоподібні. Вміст сухих речовин у КБЖ не менше 50 %, у КБТ не менше 76 %, у КБП не менше 87 %. Вміст нерозчинних речовин не більше 1,12 %.	1 – 20 % водні розчини.
Сечовино-формальдегідні смоли	Суміш олігомерів отриманих конденсацією мочевини і формальдегіду	Виробляється декілька марок смол. При флотації в основному застосовується смола марки М-2 з вмістом органічної частини не менше 50 %.	2 – 5 % водні розчини.
Поліоксиетилен (поліокс)	Полімер оксиду етилену	Порошок, що містить полімери оксиду етилену з молекулярною масою 1 – 15 млн.	0,5 – 3 % водні розчини.
Поліакриламід-гель	Продукт кополімерізації акрилнітрилу з акриламідом і акриловою кислотою, що утворюються при сірчано-кислотному гідролізі акрилнітрилу	Виробляється як 7 – 10 % водний гелеподібний розчин	0,2 – 1 % водні розчини.

ДОДАТОК Г
Механічні флотаційні машини
Технічні характеристики флотаційних машин ФМ

Параметри	ФМ-0,2	ФМ--0,4	ФМ--1,2	ФМ--3,2	ФМ--6,3	ФМ-12,5
Об'єм камери, $м^3$	0,14	0,38	1,35	3,26	6,25	12,50
Продуктивність, $м^3$/год	до 0,16	до 0,25	1,5 – 2,5	3,5 – 6,0	7 – 12	15 –20
Імпелер:						
частота обертання, $хв.^{-1}$	700	460	300	280	240	220
потужність електро-двигуна, кВт	1,7	2,2	5,5	11,0	22,0	40,0
Габарити камери, мм:						
довжина	–	1215	1100	1750	2200	–
ширина	–	700	1910	1790	2975	–
висота	–	1440	2100	2350	2745	–
Маса камери, т	0,28	0,71	1,20	2,08	3,42	6,75

Технічні характеристики флотаційних машин МФУ

Параметри	МФУ-6	МФУ-12	МФУ-25	МФУ-36
Об'єм однієї камери, $м^3$	6,00	12,00	25,00	36,00
Число камер	6	6	6	1
Продуктивність:				
по твердому, т/год	50	80	120	25
по пульпі, $м^3$/год	до 450	до 700	до 1000	250
Імпелер:				
частота обертання, $хв.^{-1}$	580	580	580	580
потужність електродвигуна, кВт	30,0	40,0	50,0	55,0
Габарити камери, мм:				
довжина	14730*	19200*	21800*	6800
ширина	3500	3450	4150	6700
висота	3040	3290	3580	4500
Маса камери, т	23,45**	37,00**	49,90**	18,00

**Довжина шестикамерної машини; **Маса шестикамерної машини*

Технічні характеристики флотаційної машини з киплячим шаром ФКМ-63

Параметри	ФКМ-63
Об'єм камери, $м^3$	6,3
Аератор:	
діаметр, мм	750
частота обертання, $хв.^{-1}$	240
Крупність флотованого матеріалу, мм	1 – 3
Вміст твердого у живленні, %	40
Продуктивність:	
по пульпі, $м^3$/хв.	12
по твердому, т/год	32
Габарити двокамерної секції, мм	
довжина	4400
ширина	3020
висота	2800
Маса двокамерної секції, т	9,0

Технічні характеристики флотаційних машин «Денвер Суб-А»

Параметри	№ 12	№ 18	№ 24	№ 30	№ 100	№ 200	№ 300	№ 400
Об'єм камери, $м^3$	0,28	0,51	1,41	2,83	2,80	5,70	8,50	11,30
Імпелер:								
діаметр, м	0,280	0,356	0,558	0,685	0,610	0,690	0,690	0,840
окружна швидкість, м/с	8,2	8,2	8,4	8,2	–	–	–	–
Потужність електро-двигуна, кВт	1,1	2,2	5,5	11,1	11,0	15,0	18,5	30,0
Витрата диспергованого повітря, $м^3$/хв.	–	–	1,77	3,5	–	–	–	–
Габарити камери, мм:								
довжина	660	815	1090	1575	1520	1830	2300	2200
ширина	560	710	1220	1420	1520	1830	2300	2100
глибина	760	915	1015	1220	1220	1590	2120	1890

Технічні характеристики флотаційних машин «Фагергрін»

Параметри	№ 18	№ 36	№ 56	№ 66	№ 84	№ 120	№ 144	№ 144
Об'єм камери, м^3	0,028	0,31	1,13	3,00	4,28	8,49	14,16	28,30
Імпелер:								
діаметр, м	0,090	0,178	0,280	0,406	0,406	0,560	0,660	0,760
окружна швидкість, м/с	4,6	5,3	6,2	5,8	6,9	7,3	7,8	–
потужність електро-двигуна, кВт	0,37	2,2	5,5	11,1	11,0	22,0	30,0	50,0
Витрата диспергованого повітря, м^3/хв.	0,06	0,35	1,25	2,50	4,00	8,80	15,30	19,60
Габарити камери, мм:								
довжина	456	914	1420	1676	1600	3048	3658	3020
ширина	300	914	1420	1524	2134	2286	2743	4170
глибина	300	406	610	1190	1347	1347	1600	2360

Технічні характеристики флотаційних машин «Бут»

Параметри	№ 24	№ 48	№ 66	№ 96	№ 120
Об'єм камери, м^3	0,10	1,08	1,84	6,36	12,20
Імпелер:					
діаметр верхнього, м	0,18	0,43	0,50	0,80	1,01
діаметр нижнього, м	0,13	0,33	0,38	0,60	0,80
окружна швидкість, м/с	9,2-11,3	9,0-11,0	8,9-11,0	9,0-10,9	9,0-11,2
потужність електро-двигуна, кВт	0,74	5,5	11,0	30,0	45,0
Витрата диспергованого повітря, м^3/хв.	0,68	5,66	8,49	19,1	34,0
Габарити камери, мм:					
довжина	610	1230	1550	2450	3048
ширина	610	1230	1550	2450	3048
глибина	382	650	790	1250	1350

Технічні характеристики флотаційних машин «Вормен»

Параметри	№ 36	№ 48	№ 56	№ 66
Об'єм камери, м^3	0,39	0,76	1,04	1,86
Окружна швидкість ротора, м/с	9,1-12,1	9,1-12,1	9,1-12,1	9,1-12,1
Потужність електродвигуна, кВт	2,2	3,7	5,5	11,0
Габарити камери, мм:				
довжина	960	1220	1430	1680
ширина	960	1220	1430	1680
глибина	420	510	510	660

ДОДАТОК Д
Пневмомеханічні флотаційні машини
Технічні характеристики флотаційних машин ФПМ

Параметри	ФПМ 3,2	ФПМ 6,3	ФПМ 8,5	ФПМ12,5	ФПМ25	ФПМ40
Об'єм камери, $м^3$	3,2	6,3	8,5	12,5	25,0	40,0
Імпелер:						
діаметр, мм	650	760	760	900	1000	900
частота обертання, $хв.^{-1}$	200	240	165	190	143	150
потужність електро-двигуна камери, кВт	5,8	17,6	15,6	27,5	35,0	40,0
Витрати повітря на одну камеру, $м^3$/хв.	2,3	4,4	4,8	7,5	10,0	12,0
Продуктивність, $м^3$/хв.	8	14	19	22	45	70
Габарити камери, мм:						
довжина	1750	2200	2000	2600	2900	3200
ширина	1910	2520	3100	3580	3630	4400
глибина	2430	2940	4350	3900	5630	6600
Маса камери, т	2,56	3,50	6,10	6,00	10,80	18,30

Технічні характеристики флотаційної машини ФПМУ-6,3

Параметри	ФПМУ- 6,3
Об'єм камери, $м^3$	6,3
Імпелер:	
діаметр конічного пальцевого, мм	525
діаметр осьового, мм	320
частота обертання імпелерного валу, $хв.^{-1}$	485
Потужність електродвигуна камери, кВт	22
Число камер	8
Продуктивність:	
по твердому, т/год	80
по пульпі, $м^3$/год	800
Габарити камери, мм:	
довжина	19190
ширина	3200
глибина	3260
Маса камери, т	4,5

Технічні характеристики флотаційних машин «Денвер ДР»

Параметри	№ 12	№ 18	№ 24	№ 30	№ 200	№ 300	№ 500	№ 1275
Об'єм камери, м^3	0,28	0,51	1,41	2,83	5,70	8,50	14,16	36,10
Імпелер:								
діаметр, м	0,30	0,40	0,56	0,51	0,61	0,69	0,84	1,27
окружна швидкість, м/с	–	–	–	–	–	–	7,5	–
потужність електро-двигуна, кВт	2,2	4,0	11,0	18,5	18,5	22,0	37,0	55,0
Витрата диспергованого повітря, м^3/хв.	–	–	–	3,9	7,0	–	11,3	18,5
Габарити камери, мм:								
довжина	660	815	1220	1575	1675	1980	2690	4260
ширина	560	710	1090	1420	1675	1980	2690	3450
глибина	760	915	1015	1220	1980	1980	1980	2590

Технічні характеристики флотаційних машин «ОК»

Параметри	№ 3	№ 16	№ 38
Об'єм камери, м^3	2,7	16,0	38,0
Імпелер:			
діаметр, м	0,50	0,76	0,90
окружна швидкість, м/с	5,2	6,4	–
потужність електродвигуна, кВт	10,8	30,0 – 40,0	55,0
Витрата диспергованого повітря, м^3/хв.	1 – 2	15 – 20	11 – 28
Габарити камери, мм:			
довжина	1490	2790	3490
ширина	1490	2790	3590
глибина	1200	2090	3230

Технічні характеристики флотаційних машин «Максвел»

Параметри	МХ-6	МХ-8	МХ-10	МХ-12	МХ-14
Об'єм камери, м^3	0,10	1,08	1,84	6,36	12,20
Імпелер:					
діаметр, м	0,457	0,609	0,762	0,914	1,068
окружна швидкість, м/с	6,6	6,6	6,6	6,7	6,7
потужність електродвигуна, кВт	3,7	7,4	14,7	22,0	30,0
Витрата диспергованого повітря, м^3/хв.	1,41	2,12	4,24	5,66	8,49
Габарити камери, мм:					
діаметр	1830	2440	3050	3660	4270
глибина	1830	2440	3050	3660	4270

ДОДАТОК Е
Пневматичні флотаційні машини
Технічні характеристики флотаційних машин ФП

Параметри	ФП 10	ФП 40	ФП 80	ФП 100
Розміри камери:				
діаметр, мм	2	3,4	3,4	3,4
глибина, мм	5,2	5,2	11	13,4
місткість геометрична, $м^3$	10	40	80	100
місткість корисна, $м^3$	7	30	60	75
Максимальні витрати повітря, $м^3$/хв.	7,5	15	30	40
Надлишковий тиск повітря на вході в аератор, кПа	150	150	160	180
Продуктивність по пульпі, $м^3$/хв.	5	10	15	20
Потужність електродвигуна для подачі повітря, кВт	19	40,5	81	108
Габарити камери, мм:				
довжина	2000	3400	3400	3400
ширина	2000	3400	3400	3400
висота	5200	5200	11000	12000
Маса камери, т	3,1	7,2	12,0	14,0

Технічні характеристики машин пінної сепарації

Параметри	ФПС-16	ФП-16
Об'єм камери, $м^3$	5,0	10,0
Максимальні витрати повітря, $м^3$/хв.	2,0	7,8
Надлишковий тиск повітря на вході в аератор, кПа	1,2	2,0
Крупність флотованого матеріалу, мм	1 – 3	1 – 3
Вміст твердого у живленні, %	70	40
Продуктивність, т/год	50	100
Потужність електродвигуна, кВт	1,8	3,5
Габарити двокамерної секції, мм		
довжина	2100	3500
ширина	1800	2200
висота	3100	3500
Маса двокамерної секції, т	2,0	4,0

Технічна характеристика флотаційної машини ФППМ-20

Параметри	ФППМ-20
Об'єм загальний, $м^3$	80,0
Число секцій	2
Камера:	
число секцій	2
об'єм, $м^3$	20
витрата повітря на 1 камеру, $м^3$/хв.	до 80
тиск стисненого повітря, кПа	10 – 15
Продуктивність, т/год	70 – 100
Габарити, мм	
довжина	9500
ширина	4070
висота	6600
Маса, т	22,0

ДОДАТОК Ж
Апарати перемішування і кондиціонування пульпи
Технічні характеристики контактних чанів

Параметри	КЧ-150	КЧ-200	КЧ-250	КЧ-300	КЧ-350	КЧ-400
Розміри чана:						
діаметр, мм	1500	2000	2500	3000	3500	4000
висота, мм	1500	2000	2500	3000	3500	4000
об'єм, $м^3$	2,2	5,5	11,0	19,4	31,2	46,6
Діаметр мішалки, мм	400	550	550	750	750	900
Частота обертання мішалки, $хв.^{-1}$	320	230	230	170	170	145
Потужність електродвигуна, кВт	2,8	4,5	4,5	7,0	7,0	10,0
Габарити, мм:						
ширина	1900	2400	3000	3500	4000	4600
висота	2700	3400	4000	4700	5400	6100
Маса, т	0,9	1,0	1,2	1,6	2,8	4,4

Технічні характеристики апаратів кондиціонування пульпи

Параметри	АКП-800 («Каскад»)	АКП-1600
Пристрій для здобування аерозолю	Вентилятор спеціальний	Розпилювач дисковий
Частота обертання ротора (диска), $хв.^{-1}$	2880	2910
Максимальне число зливних патрубків	8	8
Продуктивність по пульпі, $м^3$/год	800	1600
Потужність електродвигуна, кВт	4,5	5,5
Габарити, мм:		
довжина	2395	3200
ширина	2130	3200
висота	2330	3040
Маса, т	4,2	7,3

ДОДАТОК 3
Живильники і дозатори реагентів
Технічні характеристики скіпових живильників

Параметри	ПРС – 1	ПРС – 2
Діаметр скіпа, мм	62	108
Висота скіпа, мм	75	103
Об'єм скіпа, $см^3$	245	945
Число підйомів скіпа, $хв.^{-1}$	10	10
Кількість реагенту, що видається скіпом, $см^3$/хв.	0,5 – 2450	0,5 – 9450
Потужність електродвигуна, кВт	0,25	0,25
Маса живильника, кг	240	240

Технічні характеристики склянкових і шківних живильників

Параметри	Склянкові живильники				Шківні живильники		
Число секцій	1	3	2	5	1	3	6
Ємність секції, л	42	42	42	42	–	–	–
Число склянок у секції	10	10	10	10	–	–	–
Ємність склянки, л	0,025	0,025	0,025	0,02	–	–	–
Швидкість обертання валу, $хв.^{-1}$	5	5	5	5	23	23	23
Максимальна продуктивність, л/год	1,2	3,6	2,4	6,0	1,15	3,45	6,90
Потужність електродвигуна, кВт	0,85	0,85	0,85	0,85	0,25	0,25	0,25
Маса живильника, кг	109	215	165	310	46,5	72,5	110,5

Технічні характеристики живильника 5-АДР

Параметри	Величина
Кількість реагенту, що видається ковшем за одне перекидання, $см^3$	5 – 800
Діапазон лінійності збереження витратної характеристики, $см^3$	
Об'єм бака, л	40 – 700
Точність дозування, %	60
Потужність, Вт	± 3
	0,27

Технічні характеристики дозатора АДРМ

Параметри	Величина
Діапазон регулювання продуктивності, л/год	0 – 480
Потужність, Вт	40
Габарити, мм:	
дозатора	450x450x500
блока управління	200x160x500
задатчика	100x100x270
Маса, кг	47,6

Технічні характеристики розподільника реагентів РР-3

Параметри	Величина
Максимальна продуктивність, л/год	320
Число точок подачі реагентів	2 – 8
Погрішність розподілу, %	± 4
Потужність, Вт	10
Габарити, мм:	
діаметр	365
висота	450
Маса, кг	31

Додаток І

Пристрої для механізації й автоматизації приготування реагентів

Технічні характеристики пристроїв УВРМ-С-У для приготування розчину заданої концентрації із сипких реагентів

Параметри	УВРМ-С-У2	УВРМ-С-У4	УВРМ-С-У6	УВРМ-С-У8
Число завантажених барабанів	2	4	6	8
Тривалість циклу обробки, хв.	31,9	33,3	34,7	36,6
Продуктивність пристрою, кг/год	211,3	420,5	633,7	845,0
Витрати води (розчину), $м^3$/год	20	40	60	80
Тиск води (розчину), к Па	343			

Технічні характеристики пристроїв УВРМ-С-У для розкриття металічних барабанів і вимивання з них монолітних реагентів

Параметри	УВРМ-М-У6	УВРМ-М-У10	УВРМ-М-У16	УВРМ-М-У20
Число завантажених барабанів	6	10	16	20
Тривалість циклу обробки, хв.	56,7	60,3	66,0	70,0
Продуктивність пристрою, кг/год	990	1650	2400	2800
Витрати води (розчину), $м^3$/год	90	150	240	300
Тиск води (розчину), к Па	343			

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Абрамов А. А. Технология обогащения руд цветных металлов / А. А. Абрамов. – Москва : Недра, 1983. – 359 с.
2. Абрамов А. А. Обогащение руд цветных и редких металлов в странах Азии, Африки и Латинской Америки : [учеб. для вузов] / А. А. Абрамов, С. И. Горловский, В. В. Рыбаков. – Москва : Недра, 1991. – 312 с.
3. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения : [учеб. для вузов] / А. А. Абрамов. – Москва : Недра, 1984. – 383 с.
4. Бедрань Н. Г. Машины для обогащения полезных ископаемых : [учеб. для вузов] / Н. Г. Бедрань. – Киев–Донецк : Вища школа, 1980. – 416 с.
5. Бедрань Н. Г. Обогащение углей : [учеб. для вузов] / Н. Г. Бедрань. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Недра, 1988. – 206 с.
6. Білецький В. С. Переробка і якість корисних копалин / В. С. Білецький, В. О. Смирнов. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2005. – 324 с.
7. Білецький В. С. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В. С. Білецький, П. В. Сергєєв, Ю. Л. Папушин. – Донецьк : Грань, 1996. – 264 с.
8. Гірничий енциклопедичний словник : у 2 т. / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2001. – Т. 1. – 512 с.; Мала гірнича енциклопедія : у 2 т. / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Донбас, 2004. – Т. 1. – 640 с.
9. Гірничий енциклопедичний словник : у 2 т. / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2002. – Т. 2. – 632 с.; Мала гірнича енциклопедія : у 2 т. / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Донбас, 2007. – Т. 2. – 670 с.
10. Глембоцкий В. А. Физико-химия флотационных процессов / В. А. Глембоцкий. – Москва : Недра, 1972. – 392 с.
11. Глембоцкий В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Недра, 1981. – 304 с.
12. Горная энциклопедия : у 5 т. / [гл. ред. Е. А. Козловский]. – Москва : Советская энциклопедия, 1984. – Т. 1. – 560 с.
13. Горная энциклопедия : у 5 т. / [гл. ред. Е. А. Козловский]. – Москва : Советская энциклопедия, 1985. – Т. 2. – 575 с.
14. Горная энциклопедия : у 5 т. / [гл. ред. Е. А. Козловский]. – Москва : Советская энциклопедия, 1987. – Т. 3. – 592 с.

15. Горная энциклопедия : у 5 т. / [гл. ред. Е. А. Козловский]. – Москва : Советская энциклопедия, 1989. – Т. 4. – 623 с.
16. Горная энциклопедия : у 5 т. / [гл. ред. Е. А. Козловский]. – Москва : Советская энциклопедия, 1991. – Т. 5. – 541 с.
17. Гройсман С. И. Технология обогащения углей : [учеб. для техн.] / С. И. Гройсман. – Москва : Недра, 1987. – 358 с.
18. Классен В. И. Обогащение руд (химического сырья) / В. И. Классен. – Москва : Недра, 1979. – 240 с.
19. Классен В. И. Флотация углей / В. И. Классен. – Москва : Госгортехиздат, 1963. – 380 с.
20. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов / [С. И. Митрофанов, В. И. Мещанинова, А. В. Курочкина и др.] – Москва : Недра, 1984. – 216 с.
21. Мещеряков Н. Ф. Флотационные аппараты и машины / Н. Ф. Мещеряков. – Москва : Недра, 1990. – 237 с.
22. Нікітін І. М. Селективна флокуляція вугільних шламів латексами : [монографія] / І. М. Нікітін, П. В. Сергєєв, В. С. Білецький. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2001. – 152 с.
23. Оборудование для обогащения угля : [справоч. пособие / под ред. Б. Ф. Братченко]. – М. : Недра, 1979. – 335 с.
24. Полькин С. И. Обогащение руд цветных металлов : [учеб. для вузов] / С. И. Полькин, Э. В. Адамов. – Москва : Недра, 1983. – 400 с.
25. Разумов К. А. Проектирование обогатительных фабрик : [учеб. для вузов] / К. А. Разумов, В. В. Перов. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Недра, 1982. – 518 с.
26. Разумов К. А. Флотационный метод обогащения : [конспект лекций] / К. А. Разумов. – Ленинград : ЛГИ, 1975. – 272 с.
27. Сергєєв П. В. Селективна флокуляція вугілля : [монографія] / П. В. Сергєєв, В. С. Білецький. – Донецьк : ДонДТУ, УКЦентр, 1999. – 136 с.
28. Смирнов В. О. Проектування збагачувальних фабрик : [навч. посібник] / В. О. Смирнов, В. С. Білецький. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. – 296 с.
29. Смирнов В. А. Обогащение руд и отходов цветных металлов : [монография] / В. А. Смирнов, В. М. Бредихин, А. И. Шевелев. – Донецк : Издательский дом «Кальмиус», 2008. – 500 с.
30. Смирнов В. О. Металургія кольорових металів. Збагачення руд кольорових металів : [підручник] / В. О. Смирнов, В. М. Бредіхін, М. О. Маняк ; за ред. І. Ф. Червоного. – Запоріжжя : Видавництво ЗДІА, 2008. – Ч. 2. – 322 с.

31. Справочник по обогащению руд. Основные процессы / гл. ред. О. С. Богданов. – Москва : Недра, 1983. – 381 с.
32. Справочник по обогащению руд. Обогатительные фабрики / гл. ред. О. С. Богданов. – Москва : Недра, 1984. – 358 с.
33. Справочник по обогащению руд черных металлов / под ред. С. Ф. Шинкоренко. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Недра, 1980. – 527 с.
34. Справочник по обогащению углей / под ред. И. С. Благова, А. М. Коткина, Л. С. Зарубина. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Недра, 1984. – 614 с.
35. Справочник по проектированию рудных обогатительных фабрик / [редкол. О. Н. Тихонов и др.] – Москва : Недра, 1988. – Кн. 1. – 374 с.
36. Теория и технология флотации руд / под ред. О. С. Богданова. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Недра, 1990. – 364 с.
37. Эйгелес М. А. Основы флотации несульфидных минералов / М. А. Эйгелес. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Недра, 1964. – 408 с.
38. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – Москва : Госиздат физ.-мат. литературы, 1959. – 700 с.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Валерій Олександрович Смирнов
Володимир Стефанович Білецький

Флотаційні методи збагачення корисних копалин

Редагування і коректура *О.О. Федоряченко*
Дизайн і верстка *І.А. Венгренюк*

Підп. до друку 10.04.2010. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Друк різографний. Гарнітура Times. Ум. друк. арк. 26,0.
Обл.-вид. арк. 29,4. Зам. № 04102010. Наклад 250 пр.

Видавниче підприємство "Східний видавничий дім"
(Державне свідоцтво № ДК 697 від 30.11.2001)
83086, м. Донецьк, вул. Артема, 45
тел./факс (062) 338-06-97, 337-04-80

УДК 622.7

В.О. Смирнов, В.С. Білецький. Флотаційні методи збагачення корисних копалин**. –** Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. – 468 с.

ISBN 978-966-317-054-1

У книзі узагальнено досвід світової і вітчизняної практики та викладено теоретичні основи флотаційних методів збагачення корисних копалин. Розглянуті особливості флотації цілого ряду рудних і нерудних корисних копалин включно з окисненими, неокисненими і змішаними рудами.

Книга розрахована на науковців у галузі збагачення корисних копалин, інженерно-технічний персонал збагачувальних фабрик та студентів вищих навчальних закладів.

Табл. 39, іл. 186, бібл. 38.

ISBN 978-966-317-054-1

Для нотаток