

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

На правах рукописи

КАЮМОВ АБДУАЗИЗ АБДУРАШИДОВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ ТЕННАНТИТА ИЗ КОЛЧЕДАННОЙ
МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ НА ОСНОВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТНЫХ РЕЖИМОВ
ФЛОТАЦИИ

Специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель - Игнаткина Владислава Анатольевна,
д. т. н, доцент, профессор кафедры
«Обогащение и переработка полезных ископаемых
и техногенного сырья НИТУ «МИСиС»

Москва - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИИ КОЛЧЕДАННЫХ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ТЕННАНТИТ.....	13
1.1 Общая характеристика колчеданных медных, медно-цинковых руд содержащих мышьяковистые медные минералы.....	13
1.2 Обзор исследований изучения физико-химических и флотационных свойств минералов блеклых руд.....	17
1.3 Практика флотационной переработки колчеданных медно-цинковых руд содержащих минералы блеклых руд.....	26
Выводы к главе 1.....	33
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ....	35
2.1 Объекты исследования.....	35
2.2 Методы и методики исследования.....	36
2.2.1 Рентгенодифракционный метод и методика анализа.....	36
2.2.2 Удельная поверхность.....	36
2.2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	38
2.2.4 Минералогический метод исследования и методика подготовки препаратов и проведения автоматизированного минералогического анализа.....	39
2.2.5 Рентгенофлуоресцентная спектрометрия.....	43
2.2.6 Просвечивающая электронная микроскопия.....	44
2.2.7 Инфракрасная спектроскопия.....	46
2.2.8 Ультрафиолетовая спектроскопия.....	47
2.2.9. Краевой угол смачивания и методика проведения измерений.....	48
2.2.10 Адсорбционный, флотационный, потенциометрический методы исследования и методики проведения исследования.....	50
Выводы к главе 2.....	58

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ С МОНОМИНЕРАЛАМИ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА.....	59
3.1 Исследование состава мономинералов.....	59
3.2 Изучение состояния поверхности теннантита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	60
3.3 Изучение поверхности теннантита методом просвечивающей электронной микроскопии.....	63
3.4 Изучение поверхности сульфидных мономинералов и характеристик собирателей методом ИК спектроскопии.....	65
3.5 Изучение флотоактивности сульфидов цветных металлов и железа...	71
3.6 Исследование смачиваемости поверхности сульфидных минералов...	80
3.6.1 Краевой угол смачивания.....	80
3.7 Адсорбция сульфгидрильных собирателей на поверхности сульфидных минералов в статических условиях.....	84
3.7.1 Изучение кинетики адсорбции сульфгидрильных собирателей на поверхности теннантита при разных pH.....	84
3.7.2 Кинетические исследования адсорбции в диапазоне температуры сульфгидрильных собирателей на теннантите и пирите.....	87
3.7.3. Определение энергии активации активированной адсорбции.....	97
3.8. Изучение взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью сульфидных минералов методом ИК спектроскопии.....	100
Выводы к главе 3.....	104
ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА МОНОМИНЕРАЛАХ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА.....	107
4.1. Кинетика флотации.....	107
4.2 Исследования сочетания ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей на теннантите и пирите.....	111

4.3 Исследования влияния тиосульфата натрия на флотоактивность теннантита.....	117
Выводы к главе 4.....	119
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО РЕАГЕНТНОГО И СХЕМНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ ТРУДНООБОГАТИМОЙ ТЕННАНТИТСОДЕРЖАЩЕЙ КОЛЧЕДАННОЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ УЗЕЛЬГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	121
5.1 Характеристика теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения.....	121
5.2. Изучение условий раскрытия целевых сульфидных минералов при измельчении.....	129
5.3. Лабораторные флотационные исследования на пробе теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды.....	130
5.3.1 Исследование сульфгидрильных собирателей.....	130
5.3.2 Исследования влияния аэрации на показатели флотации.....	132
5.4 Влияние тиосульфат-ионов на показатели флотации.....	136
5.5 Сравнительные исследования разработанного реагентного и схемного режима с М-ТФ с фабричной технологической схемой флотации.....	139
5.5.1 Схемные опыты в замкнутом режиме.....	139
Выводы к главе 5.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	146
Список использованных источников	149
Приложение.....	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Медь является высоколиквидным цветным металлом, уровень потребления которого служит показателем производственно-технического потенциала страны. Многообразие минеральных форм меди в сульфидных рудах месторождений РФ, тонкая вкрапленность и тесное взаимопрорастание сульфидов цветных металлов и сульфидов железа определяет труднообогатимость сульфидных руд, и осложняет получение кондиционных концентратов с требуемым извлечением целевых минералов по классическим схемам и реагентным режимам флотации. В настоящее время в перерабатываемых колчеданных медно-цинковых рудах Уральского региона, кроме основного сульфида меди – халькопирита (CuFeS_2), все чаще встречаются минералы группы блеклых руд - теннантит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, тетраэдрит ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). В сравнении с халькопиритом массовая доля меди в теннантите выше более чем на 15 %.

Флотация тонковкрапленных колчеданных медно-цинковых руд проводится с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената в высокощелочной известковой среде. Бутиловый ксантогенат обеспечивает флотацию халькопирита и других сульфидов цветных металлов; высокощелочная известковая среда - низкую флотоактивность пирита. При данном реагентном режиме теннантит демонстрирует низкую флотоактивность в сравнении с халькопиритом и теряется с хвостами флотации. В низкощелочной среде бутиловый ксантогенат не обеспечивает контрастность флотации между теннантитом, другими сульфидами меди и пиритом. В связи с этим разработка новых технологических приемов, реагентных режимов флотации тонковкрапленных колчеданных медно-цинковых руд способствующих повышению контрастности технологических свойств сульфидов цветных металлов и сульфидов железа остаются актуальной научно-практической задачей. Проблема

изучения причинно-следственных связей с целью регулирования контрастности технологических свойств разделяемых сульфидов является актуальной проблемой.

Теннантит представляет собой недостаточно изученный объект исследований как с позиции изучения его отдельных поверхностных свойств (Sasaki K., Petrus H.T.B.M., Fullston D., Ralston J. и др.), так и практики флотации (Кисляков Л. Д., Нагирняк Ф. И., Соложенкин П.М., Ягудина Ю.Р., Бочаров В.А., Игнаткина В.А. и др.).

Многолетними исследованиями (Пшеничный Г.Н., Мозгова Н.Н., Филимонов С. В., Спиридонов Э.М, Филимонов В. Н., Корюкин Б. М., Копылов В. М. и др.) сульфидных руд Узельгинского месторождения Уральского региона показано, что руды данного месторождения труднообогатимы, характеризуются неравномерной вкрапленностью сульфидов меди, сфалерита в руде от ед. мкм до десятых долей мм; тонким взаимопроращением сульфидов меди с сульфидами железа и породными минералами, а присутствие в ряде рудных тел месторождения теннантита, в еще большей степени затрудняет достижение требуемых технологических показателей.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00393 «Фундаментальные исследования направленного формирования технологических свойств минералов цветных и благородных металлов и условий их разделения при селективном массопереносе из упорных сульфидных руд», 2014-2016 г.), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-05-00890 «Изучение механизма направленного формирования физико-химических и технологических свойств трудноразделяемых минералов массивных пирротин-пиритных медно-цинковых руд», 2017-2019 г., проект № 18-35-00213 «Экспериментальное изучение механизма повышения контрастности флотоактивности минералов группы блеклых руд при разработке селективных реагентных режимов флотации из упорных колчеданных медно-

цинковых руд», 2018-2020 г., и договоров на выполнение НИР с АО «Учалинский ГОК» (хоз/дог. № 050/16-615).

Цель работы

Повышение эффективности селективной флотации теннантита из труднообогатимой колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ состояния проблемы переработки сульфидных руд, содержащих медно-мышьяковистые минералы;
- изучение вещественного состава теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды, структуры и состава теннантита в пробе руды, а также мономинеральной фракции теннантита Узельгинского месторождения;
- исследование смачиваемости, условий флотоактивности мономинеральных фракций (pH, продолжительности кондиционирования, концентрации тиосульфат-ионов) теннантита, пирита, халькопирита, сфалерита сульфгидрильными собирателями, которые используются в практике флотации сульфидов меди, такие как: диизобутиловый дитиофосфат; тионокарбаматы - ИТК, Aero 5100, Aero 9863, в сравнении с бутиловым ксантогенатом;
- исследование кинетики адсорбции сульфгидрильных собирателей – диизобутилового дитиофосфата, ИТК на теннантите и пирите в статических условиях в сравнении с бутиловым ксантогенатом;
- исследование влияния соотношения компонентов композиции ионогенного (ДТФ) и неионогенного (ИТК) сульфгидрильных собирателей на флотоактивность теннантита и пирита;
- разработка реагентного и схемного режима селективной флотации труднообогатимой теннантитсодержащей колчеданной медно-

цинковой руды Узельгинского месторождения на основе установленных параметров и условий проведения флотации.

Идея работы

Заключается в повышении селективного извлечения теннантита из труднообогатимой теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения за счет использования сочетания композиции ионогенного (ДТФ) и неионогенного (ИТК, Z-200) сульфгидрильных собирателей, входящий в состав сульфгидрильного собирателя М-ТФ (ТУ 2452-011-40065452-2012).

Научная новизна

1. Обнаружен нанографит на поверхности теннантита Узельгинского месторождения, который объясняет его высокую удельную поверхность ($6-13 \text{ м}^2/\text{г}$); аполярный нанографит имеет сродство с молекулярной формой сульфгидрильного собирателя и предопределяет использование в сочетании сульфгидрильной композиции неионогенного компонента – тионокарбамата (ИТК).
2. Экспериментально установлено, что компоненты композиции ИТК, ДТФ обеспечивают наибольшую разницу в энергии активации активированной адсорбции на теннантите ($E_a^{\text{ИТК}} = 18,4$ и $E_a^{\text{ДТФ}} = 12,82 \text{ КДж/моль}$) и пирите ($E_a^{\text{ИТК}} = 25,24$ и $E_a^{\text{ДТФ}} = 29,14 \text{ КДж/моль}$), в сравнении с бутКх ($E_a^{\text{FeS}_2} = 4,94$ и $E_a^{\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}} = 9,17 \text{ КДж/моль}$).
3. Установлены факторы, негативно влияющие на контрастность флотоактивности мономинеральной фракции теннантита по сравнению с другими сульфидами меди и пиритом: продолжительность кондиционирования сульфгидрильных собирателей с теннантитом, высокая концентрация тиосульфат-ионов (более 300 мг/л) и высокая щелочность ($\text{pH} > 10$) пульпы.

Практическая значимость и реализация результатов работы

Установлено, что снижение технологических показателей флотации теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды в высокощелочной известковой среде ($\text{pH} > 10$) с применением бутилового ксантогената являются следствием отличия поверхностных и технологических свойств теннантита от других сульфидов Узельгинского месторождения. Разработаны реагентный и схемный режимы флотации теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды с использованием сульфгидрильного собирателя М-ТФ (ТУ 2452-011-40065452-2012) в низкощелочной среде.

Укрупненными лабораторными испытаниями разработанной технологии флотации с М-ТФ теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения показан прирост извлечения цветных металлов по сравнению с реагентным режимом с бутиловым ксантогенатом в высокощелочной известковой среде: меди – с 68 до 81,8% при массовой доле меди 18 % в медном концентрате; цинка – с 50,0 до 70,6% при массовой доле цинка 44% в цинковом концентрате. Реагентный и схемный режимы флотации с М-ТФ применяются при флотации труднообогатимой теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды на Учалинской обогатительной фабрике.

Методы исследований

В работе использованы следующие классические и современные инструментальные методы исследования: рентгенодифракционный анализ (D2 Phaser, Bruker, USA); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI Versa Probe II 5000 фирмы Physical Electronics, USA); измерение удельной поверхности мономинералов методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) (Nova 2200E, Quantachrome instruments, USA); рентгенофлюоресцентная спектрометрия (ElvaX Light SDD); ультрафиолетовая спектроскопия (спектрофотометр UV-VIS-NIR Cary 6000i, Agilent, USA); метод

потенциометрии, включающая изучение кинетики адсорбции на автоматизированной установке, а также для контроля pH и Eh; измерение краевого угла смачивания (CAM 101 KSV Instruments Ltd., Finland); инфракрасная спектроскопия многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО, спектрофотометр Specord M80 (Карл Цейс-Йена, Германия) с программным обеспечением «Soft Spectra»; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, электронный микроскоп JEM-2100 высокого разрешения, фирмы JEOL с энергодисперсионной приставкой микрорентгеноспектрального анализа INCAx-sight Energy «OXFORD instruments», Япония); минералогический анализ (Mineral Liberation Analyzer system Quanta 650, FEI, Australia); беспенная флотация мономинералов (трубка Халлимонда), пенная флотация мономинералов и рудного материала; химические методы анализа; методы математической обработки экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты изучения теннантита Узельгинского месторождения, позволили установить, что особенности технологических свойств теннантита, связаны как с отличным кристаллохимическим составом, так и наличием на поверхности теннантита нанографита и силикатных соединений.
2. Выявлены факторы (состояние поверхности, pH, тип собирателя, продолжительность контакта, и предельная концентрация тиосульфат-ионов) и установлены параметры (кондиционирование с собирателем в течение 10 мин, pH – 8-8,5, концентрация тиосульфат-ионов не более 300 мг/л), при которых повышается контрастность флотации теннантита от пирита и сфалерита.
3. Результаты изучения вещественного состава, которые показали, что труднообогатимость руды Узельгинского месторождения связаны с высокой долей теннантита, наличием в руде

высокоактивного мельниковита и тонкой дисперсностью целевых минералов.

4. Разработанные реагентный и схемный режимы флотации теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения, включающий частично коллективно-селективную схему флотации с использованием сульфгидрильного собирателя М-ТФ в низкощелочной среде, обеспечивают извлечение меди в концентрат на уровне 82 % при массовой доле меди не менее 18%; извлечение цинка в цинковый концентрат составляет 70 % с массовой долей цинка 44 %.

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертационной работы подтверждаются использованием комплекса классических и современных физико-химических методов исследований, значительным объемом полученных экспериментальных данных, сопоставимостью установленных закономерностей на мономинералах с результатами укрупненных лабораторных исследований на руде, промышленных испытаний. Результаты экспериментов обработаны методами математической статистики при доверительной вероятности не менее 95%.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных международных конференциях, симпозиумах и совещаниях, таких как: «Плаксинские чтения» 2016 (г. Санкт-Петербург), 2017 (г. Красноярск), 2018 (г. Москва), «Уральская горнопромышленная декада» 2016, 2019 (г. Екатеринбург), «Конгресс обогатителей стран СНГ» 2017, 2019 г. Москва; «XIX International Mineral Processing Congress» (IMPC), 2018, г. Москва, «Неделя горняка» 2016, 2017, 2018 г. Москва.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 23 работы, из которых 9 статей в рекомендованных изданиях ВАК, включая 6 статей в изданиях, входящих в

базы WoS и Scopus, 1 патент РФ и 13 тезисов докладов опубликованных в сборниках материалов совещаний и конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 123 наименования и 1 приложения. Диссертация содержит 168 страниц текста, включая – 22 таблицы, 78 рисунков.

Личное участие автора состоит в анализе информации по теме диссертации, планировании и проведении экспериментов, обработке полученных экспериментальных данных, обобщении результатов исследований, участие в проведении укрупнено-лабораторных исследований и в промышленных испытаниях; в написании научных статей, докладов и диссертационной работы.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИИ КОЛЧЕДАНЫХ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ТЕННАНТИТ

1.1 Общая характеристика колчеданных медных, медно-цинковых руд содержащих мышьяковистые медные минералы

Одним из основных производителей меди в мире (~ 10%) является Российская Федерация. Основная добыча и переработка комплексных медьсодержащих сульфидных руд осуществляется на 10 крупных предприятиях Уральского региона [1, 2].

Руды Урала преимущественно сплошные (массивные, сложные, сланцевые, полосчатые, брекчиевидные, колломорфные), частично вкрапленные, прожилковые. Структуры руд кристаллическая, метазернистая, коррозионная, коллоидная. В рудах встречаются также структуры твердых растворов, эмульсионные, катакластическая, которые практически не раскрываются при измельчении, легко шламуются, окисляются, оставаясь в закрытых сростках.

Главными рудными минералами колчеданных медных и медно-цинковых руд являются – пирит (реже – марказит, мельниковит), халькопирит, минералы блеклых руд, сфалерит, ковеллин, борнит, халькозин, самородное золото; основными нерудными – кварц, серицит, хлорит, реже карбонаты (сидерит, кальцит), барит, гипс [3-5].

Колчеданные медные и медно-цинковые руды содержат кроме основных медных и цинковых минералов до 1 % и более (по масс.) минералы группы блеклых руд, влияющие на общее извлечение меди. Наибольшее распространение блеклые руды имеют в колчеданных медно-цинковых месторождениях Уральского региона, которые добываются и перерабатываются на предприятиях «УГМК-Холдинг». Часть месторождений, такие как XIX Партсъезда, Межозерное, Молодежное,

карьерные руды Учалинского уже отработаны. В перспективе основной базой ОАО «Учалинский ГОК» являются колчеданные медные и медно-цинковые руды Узельгинского месторождения, содержащие минералы блеклых руд, представленных теннантитом и смешанными теннантит-тетраэдритовыми типами.

Минералы группы блеклых руд формируются в результате гидротермального среднетемпературного процесса (при 200-300°C) минералообразования в колчеданных медных, медно-цинковых полиметаллических месторождениях. Образование сульфидных минералов в гидротермальных условиях протекает в следующем ряду: пирит → халькопирит → блёклые руды → самородное золото. Блёклые руды ближе к самородному золоту, потому что они образуются в восстановительных условиях и представляют собой гомогенную смесь мышьяковистой и сурьмянистой сульфосолей меди. Сложные сульфосоли сурьмы (тетраэдрит) и мышьяка (теннантит), связаны между собой постепенными переходами по составу и имеют весьма близкие внешние признаки и сходные физические свойства, поэтому они обычно рассматриваются совместно [6, 7].

С кристаллохимической точки зрения они являются твердыми растворами. Химическая формула теннантита отражает основной химический его состав, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. В теннантите содержание меди на 10-15 % выше, чем халькопирите; содержание других элементов также непостоянное и составляет, %: Fe 0,5-10,0; Zn 3,8 - 10,5; Sb 1,0-3,0; As 17,0-25,0; S 26,0-27,0 [8-10]. Элементарная ячейка структуры теннантита по аналогии структуры сфалерита и соответствует 8 ячейкам (рисунок 1).

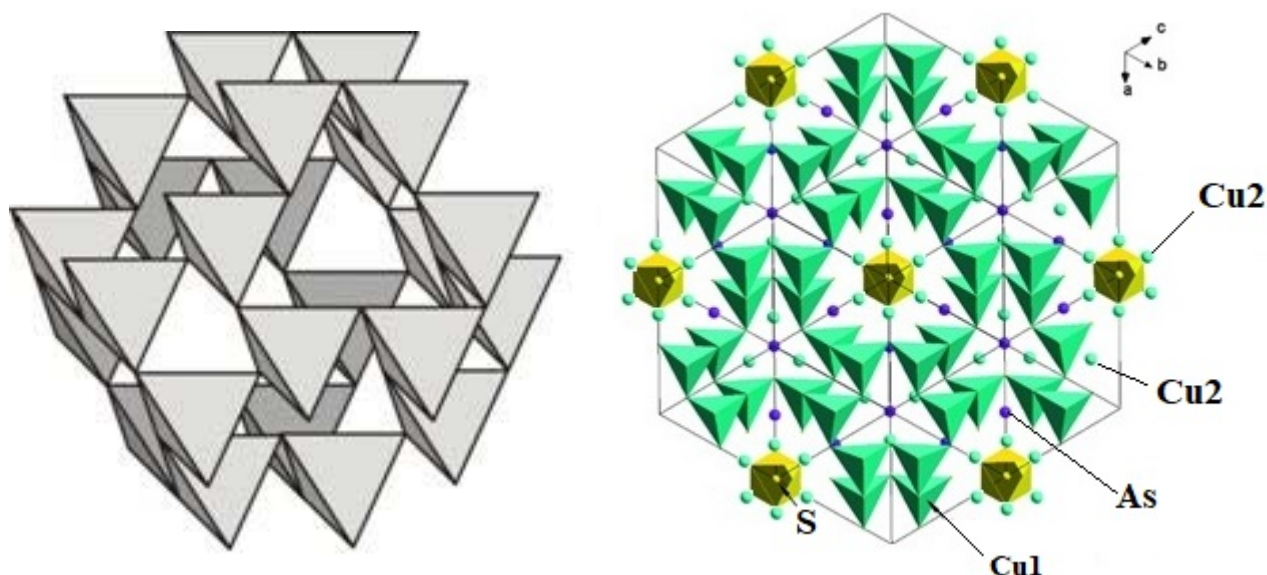


Рисунок 1 – Структура теннантита блеклых руд [10]

По данным Н.Н. Мозговой, А.И. Цепина, Э.М. Спиридонова, Б. Л. Доброцветова, L.L. George и других [6-12] в сравнении с халькопиритом в структуре теннантита половина одновалентной меди (Cu^+) занимает тетраэдрическую позицию. В вершинах и центре элементарной ячейки располагаются анионы S^{2-} . Частиц меди в полиэдре 6, но из них $2\text{Cu}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+}$, т.е. 4Cu^+ и 2Cu^{2+} .

В работах [13-14] представлены результаты изучения вещественного состава руд месторождений Уральского региона, в которых отмечают увеличение объема блеклых минералов в промышленных сортах колчеданных руд в ряде: серно-колчеданные < медно-колчеданные < медно-цинково-колчеданные < цинково-колчеданные. По данным [13] блеклые руды в месторождениях «УГМК-Холдинг» представлены на 60 % теннантитом; 26,6 % - теннантит-тетраэдритом; 5-10 % - тетраэдритом. Учеными показано, что для руд характерны тонкодисперсные и мелкие выделения от ед. мкм до десятых долей мм; тонкие взаимопрорастания со всеми сульфидными минералами, особенно с халькопиритом и сфалеритом; имеются замещения слюдами (хлоритами, серицитами). Крупность зерен

блеклых руд в сростках колеблется в широких пределах сотых долей мм., что предопределяет труднообогатимость руды.

В колчеданных медно-цинковых рудах Узельгинского месторождения блеклые руды являются основными концентраторами меди в виде теннантита. Блеклые руды имеют зернистую структуру в массиве пирита и в других сульфидных и породных минералах. Теннантит в рудах относится к блеклорудной-борнитовой минерализации [14].

Минералы группы блеклых руд встречаются не только в рудах месторождений Российской Федерации, но и в месторождениях зарубежных стран. Так, в работах Sherif Kharbish, Alexander Repstock [15, 16] изучены образцы блеклых руд месторождений Австрии, Англии, Болгарии, Греции Словакии. Показано, что блеклые руды – теннантит и тетраэдрит имеют весьма переменный химический состав и широкий диапазон содержания Ме-элементов ($Me = Fe + Zn + Hg + Cd$). Блеклые руды, встречающиеся в сочетании с мышьяковистым сульфидом меди энаргитом и самородным золотом, содержат теллур. Четырех валентный теллур заменяет трехвалентный мышьяк и сурьму в теннантите и тетраэдрите и является наиболее близким к природному образованию от синтетического соединения $Cu_{10}Te_4S_{13}$. Теллуридсодержащие золотоносные блеклые руды являются комплексным минеральным сырьем. Блеклые руды хотя и являются второстепенными составляющими в изученных типах минерализации, но связаны с самородным золотом, теллуридами золота, серебром, либо с серебро-сульфосолями для дальнейшей комплексной их переработки.

Сотрудниками института геохимии Китайской академии наук (КАН) Yusi Hu, Lin Ye, совместно с Институтом КАН и геологической службой Китая [17] изучено поведение минералов блеклых руд в высокощелочных средах и показано, что происходит изменение валентного состояния мышьяка, присутствующего в теннантите, до арсенопирита, что согласно [15] создает дополнительные затруднения селективной флотации минералов блеклых руд.

Таким образом, проведенные многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых по изучению генетических особенностей, структуры и состава минералов группы блеклых руд подтверждают их сродство с основными медными минералами с кристаллохимической точки зрения. Присутствие минералов блеклых руд в разных типах сульфидных руд цветных металлов является дополнительным резервом металлов для повышения технологических показателей переработки, и ставят новые задачи комплексности использования минерального сырья.

1.2 Обзор исследований изучения физико-химических и флотационных свойств минералов блеклых руд

В связи с невысоким содержанием минералов блеклых руд в рудах цветных металлов их технологические свойства мало изучены.

Краткие сведения о флотуемости минералов группы блеклых руд отмечаются в работах Sasaki, Keiko [18] где предложены некоторые подходы для выявления механизма выделения теннантита. Представлены результаты изучения физико-химических свойств (окисления, растворения) теннантита и халькопирита при pH – 2, 5, 11. Исследования проведены на образцах сульфидов меди крупностью фракций -105+74 мкм в присутствии кислорода (O_2), нитрата калия (KNO_3), азотной кислоты (HNO_3) и гидроксида калия (KOH) при концентрации модификаторов равным 1 моль/дм³. Поверхностные характеристики теннантита и халькопирита после окисления при разных значениях pH различаются. Показано, что наибольшее количество элементарной серы образуется при pH – 2 во всех исследуемых образцах сульфидов меди. Теннантит в сравнении с халькопиритом является более устойчивым в окислительных условиях, а при слабощелочной среде значительная доля меди теннантита окисляется с Cu^+ до Cu^{2+} . Учеными установлен ряд окисления сульфидов меди в присутствии кислорода:

теннантит > энаргит > халькопирит, что согласуются с результатами работ других авторов [19, 20]. Японские ученые университета «Kyushu» – Sasaki, Keiko продолжили исследования по изучению флотоактивности теннантита [21] и представили результаты флотации теннантита и халькопирита с предварительным окислением поверхности сульфидов. Согласно представленным результатам беспенной флотации наибольшая флотоактивность теннантита наблюдается в слабокислых средах, а экспериментально измеренная сила адгезии в щелочной среде указывает на более гидрофильный характер поверхности, чем в слабокислой среде. В щелочной среде на поверхности теннантита образуются труднорастворимые гидрофильные (гидроксидные) соединения, а в слабокислой – элементная сера. Таким образом, показано, что флотоактивность теннантита выше в слабокислой среде с предварительным окислением поверхности сульфида в сравнении с щелочной средой.

Однако в рассмотренных работах отсутствуют данные по флотируемости пирита, сфалерита, в сравнении с теннантитом, в тоже время как в колчеданных медных, медно-цинковых рудах основным рудным минералом является пирит.

Известно [1, 19, 20,], что на флотационное выделение целевых компонентов из минерального сырья влияет множество физико-химических факторов, в том числе физико-химическое состояние поверхности минералов, которое определяет специфику адсорбции собирателя и механизм действия флотационных реагентов. Большие и некомпенсированные заряды на поверхности минералов могут объяснять наличие дефектности структуры минералов и предопределять особенности адсорбции флотационных реагентов. Так в работах [22-25] приведены результаты изучения микроэлектрофореза (ЭКП) сульфидов меди (халькоцита, ковеллина, халькопирита, борнита, энаргита и теннантита) при разных pH. По изменению значений дзета-потенциалов установлено наличие соединений гидроксида меди на поверхности сульфидов, толщина слоя которого

увеличивается по мере степени окисления. Показано, что растворение поверхностного слоя гидроксида меди происходит при значениях pH менее 8, при этом халькопирит имеет одну точку нулевого заряда (ТНЗ) при pH – 9, в то время как теннантит имеет две ТНЗ при pH – 6,5 и 10,5. Установлено, что максимальное значение адсорбции достигается в области потенциалов, близких потенциалу нулевого заряда. В поверхностном слое теннантита при значениях электродного потенциала минерала до 0,6 V образуется элементарная сера, мышьяк (III) и мышьяк (V) в виде оксидных форм [23]. При значениях потенциалов меньше 0,04 V возможно образование H_2S в растворе (или AsH_3) и Cu_3As или восстановленные Cu^0 и Fe^0 в поверхностном слое. Результаты измерения электродных потенциалов теннантита в отрицательной области (в восстановительных средах) показывают, что на поверхности минерала и в пульпе возможно образование S^0 и восстановительных форм Cu^0 и Fe^0 .

В приведенных работах отсутствуют результаты изучения дзета-потенциалов пирита и сфалерита в сравнении с сульфидами меди для определения ТНЗ сульфидов железа и сфалерита в сравнении с сульфидами меди.

Во флотационном процессе успешная флотация зависит от типа применяемых собирателей. В работе [26] Н.И. Елисеевым, Т.Н. Мальцевой представлены результаты изучения кинетики адсорбции бутилового ксантогената на теннантите и халькопирите при разных значениях pH среды. Показано, что скорость адсорбции БутКх на теннантите с ростом pH с 7,4 до 12,9 снижается, что объясняется снижением количества диксантогенида на поверхности теннантита (при pH – 10 относительное количество диксантогенида составляет 18-20 %, а при pH – 7 40-45 %). Относительное количество диксантогенида на поверхности теннантита увеличивается с уменьшением сорбции ксантогената в ионной форме. Установлено, что адсорбция ксантогената с образованием гидрофобных ксантогенатных соединений на поверхности теннантита происходит при pH 7-8. В большей

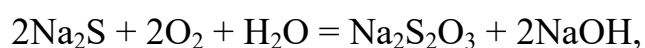
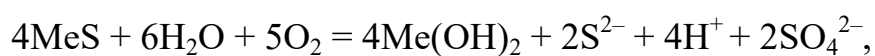
степени на переход ксантогенатной формы собирателя в диксантогенидную влияет сернистый натрий. Сульфит и сульфид натрия не влияют на адсорбцию ксантогената в слабощелочных средах, но снижает адсорбцию диксантогенида.

Кинетика адсорбции диэтилдитиофосфата на теннантите и халькопирите изучена при $\text{pH} = 4, 6$ и 9 в работе [27]. Показано, что высокая скорость адсорбции диэтилдитиофосфата на поверхности теннантита наблюдается в кислой среде при $\text{pH} = 4$. С увеличением щелочности среды до $\text{pH} = 9$ скорость адсорбции снижается почти в два раза. Наибольшая флотоактивность теннантита с диэтилдитиофосфатом устанавливается в кислой среде и зависит от количества адсорбированного собирателя на поверхности сульфида. Таким образом, показано повышение флотоактивности теннантита диэтилдитиофосфатом в кислой среде. Однако, отсутствуют сравнительные результаты кинетики адсорбции диэтилдитиофосфата и флотоактивность пирита в сравнении с теннантитом в кислой среде, где флотоактивность пирита наибольшая.

Как известно, адсорбция и флотоактивность сульфидных минералов зависит не только от условий среды и типа применяемых собирателей [28-33], но и немаловажным является продукты окисления серы сульфидных минералов, от действия которых изменяется качественно-количественный состав жидкой фазы пульпы. К примеру, основным источником восстановительных серосодержащих анионов в сульфидной пульпе является пирит. По скорости насыщения жидкой фазы пульпы продуктами окисления серы сульфидные минералы образуют ряд: $\text{FeS}_2 > \text{CuFeS}_2 > \text{ZnS} > \text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ [34-36]. Термодинамическими анализами в работе [29] приведены возможные продукты окисления пиритной серы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^0 , S^{2-} . Показано, что образование и концентрация того или иного серосодержащего аниона в жидкой фазе пульпы зависит от pH и E_h . По данным [36-38] удельная скорость образования сульфоксидных соединений в слабощелочной среде образует ряд: $\Sigma\text{S} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$.

В работе [39] проведены исследования по изучению влияния тиосульфата натрия на флотоактивность теннантита. Показано, что наибольшая флотоактивность теннантита с диэтилдитиофосфатом (ДТФ) наблюдается в кислой среде. Совместное использование ДТФ ($C = 6 \cdot 10^{-5}$ М) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (100 кг/т) приводит к снижению флотоактивности теннантита на 10 %, что согласуется с работами других авторов [40-42].

При флотации сульфидных минералов тиосульфат-ионы могут образовываться за счет окисления серы сульфидных минералов и сернистого натрия [29, 34-38]:



а последовательность окисления сульфидной серы протекает по следующей схеме: $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}_n\text{O}_n^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.

Серосодержащие анионы нашли широкое применение при флотации сульфидов в качестве подавителей сульфидов железа и сфалерита. Влияние анионных серосодержащих соединений (Na_2SO_3) на флотоактивность сфалерита и пирита изучено в работе [43], где показано, что наилучшие показатели флотации сфалерита в присутствии сульфита натрия были получены при $\text{pH}=8,5$. Отмечено, что отсутствие сульфитных ионов приводит к повышению адсорбции бутилового ксантогената и флотоактивности пирита. Влияние сульфита натрия на флотацию пирита является более выраженным, чем на флотацию сфалерита, при этом степень извлечения пирита уменьшается вдвое при концентрации сульфита натрия $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (извлечение пирита снижается с 70 % до 30 %), что обеспечивает максимальное подавление пирита. Влияние тиосульфат-ионов на флотацию сульфидных минералов медно-свинцово-цинковой руды учено в работе [44] Проба руды имеет массивную структуру, в которой сульфидные минералы представлены халькопиритом, галенитом, сфалеритом и пиритом. Руда измельчалась до 80 % класса 0,060 мм. Показано, что извлечение меди выше при использовании свежей воды. При 6 мин флотации извлечение меди

составляет порядка 51 % ($\text{pH} = 7$, Aero 3418A - 30 г/т, МИБК - 25 г/т). В присутствии тиосульфата натрия ($\text{C}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 4000$ мг/л) извлечение меди снижается с 51 до 25 %, а в цинковой флотации извлечение цинка снижается с 90 до 70 %. Наибольшее извлечение меди и цинка (51 и 80 %) получено при концентрации тиосульфата натрия не более 450 мг/л.

В последние годы вопросом влияния анионных серосодержащих соединений при формировании ионно-молекулярного состава сульфидных пульп занимаются многочисленные отечественные и зарубежные институты. К примеру, в работе [45] представлены результаты флотации медно-кобальтовой руды с использованием свежей и оборотной воды содержащей тиосульфат-ионы с разными концентрациями. Цель работы изучение влияния тиосульфат-ионов на флотацию сульфидов меди. Показано, что анионные серосодержащие соединения (MgSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) находящиеся в оборотной технической воде приводят к изменению окислительно-восстановительного потенциала пульпы и снижению извлечения целевых металлов. Результаты флотационных исследований на оборотной воде показывают, что при концентрации тиосульфат-ионов равным 1000 мг/л не снижается извлечение меди до критических уровней. При концентрации тиосульфат-ионов 2000 мг/л наблюдается резкое снижение начального и конечного извлечения меди до 20 и 50%, что связано со снижением адсорбции собирателей на поверхности сульфидов меди, за счет образования тиосульфат-ионами гидрофильных пленок на поверхности медных минералов. ИК-спектры в присутствие тиосульфатных ионов показали отсутствие полос связи С-Н в области 2969 и 2873 см^{-1} . Присутствие метиловых и метиленовых групп цепи углерода ксантогената изменяет состав поверхности минералов. Предположения авторов могут быть подтверждены отсутствием полос, связанных с колебаниями связей С-О и С=S, встречающихся в полярной части молекулы ксантогената.

Несмотря на многочисленные исследования, проблема повышения контрастности флотации сульфидов меди, от сульфидов железа и сфалерита до сих пор остается актуальной. При изучении механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей с сульфидными минералами внесли большой вклад: Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш., Каковский И.А., Митрофанов С.И., Классен В.И., Мокроусов В.А., Богданов О.С. и другие. На сегодняшний день исследованиями в данной области занимаются: научная школа акад. Чантурия В.А., Матвеева Т.Н., Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Соложенкин П.М., Рябой В.И., Асончик К.М., Абрамов А.А. и другие исследователи. Среди зарубежных существенный вклад в развитие теории взаимодействия собирателей с минералами внесли: Plackowski S., O'Connor C.T., Bradshaw D.J., Chandra A.P., Forsling W., Forssberg, E., Leppinen J.O., Fuerstenau M.C. и другие.

Существуют разные точки зрения механизма взаимодействия собирателей с сульфидными минералами и большинство из которых связаны с изучением формирования адсорбционного слоя на поверхности минералов. В монографии В.И. Классена и В.А. Мокроусова [46] указано, что механизм действия сульфгидрильных собирателей с сульфидами связан с образованием адсорбционного слоя на поверхности минералов. В научных работах А.А. Абрамовым [29] показано, что для успешной флотации минерала на его поверхности должно присутствовать 2 формы сорбции собирателя – хемосорбция и физически сорбированный собиратель. По теории Шведова на поверхности галенита сначала образуется сульфидоксантогенат; второй слой представлен ксантогенатом-Me; третий слой диксантогенид [46]. По мнению И.А. Каковского [47], дисульфиды способны химически реагировать с некоторыми сульфидными минералами; механизм взаимодействия диалкилдитиофосфатов с сульфидами меди сходен с ксантогенатами, при их взаимодействии с сульфидами меди протекает гетерогенная химическая реакция, которая включает этапы – диффузию и адсорбцию. Тионокарбаматы закрепляются на поверхности сульфидов меди хемосорбционно, а на пирите

физически и могут десорбированы даже водой [47]. Хемосорбция ксантогеновых кислот на поверхности сульфидов меди происходит за счет взаимодействия донорных атомов серы по типу координационных соединений (Рябой В.И.) [48].

П.М. Соложенкиным предложена прогнозная оценка активности собирателя для изучения взаимодействия собирателя с кластером минерала, заключающаяся в разнице общей энергии комплекса и суммы энергии кластера и энергии собирателя, из которых следует, что при взаимодействии дитиофосфатов и тионокарбаматов имеет место ковалентная связь с медью (Cu^{2+}) [49].

Зарубежные исследователи Hirajima T., Sasaki K., Lotter N.O., Bradshaw D.J., Yufan Mu, Yongjun Peng, Rolf A. Lauten также связывают механизм взаимодействия собирателей с поверхностью сульфидных минералов с формированием адсорбционного слоя. Дитиофосфаты и тионокарбаматы взаимодействуют с катионами медных минералов хемосорбционно. ДТФ и ИТК обладают донорными атомами (N, O, P, S), обладающими химическим сродством к ионам цветных металлов и в меньшей степени взаимодействуют с сульфидами железа за счет физической адсорбции [42, 50. 51]. Таким образом, многочисленные и многолетние исследования механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью сульфидов цветных металлов и железа показали, что дитиофосфаты взаимодействуют с поверхностью сульфидов меди хемсорбционно, как и тионокарбаматы и в меньшей степени закрепляются на сульфидах железа.

По патентному анализу решения данной задачи известны следующие способы флотационного обогащения сульфидных руд содержащих медные мышьяковистые минералы:

1. Известен способ флотации авторов Е.Е. Острожной, И.Н. Храмцовой [52] о совместном применении диалкилдитиокарбамата и бутилового ксантогената при флотации пирротинсодержащих руд, по которому пульпу

после измельчения и классификации флотируют собирателями ДМДК (диметилдитиокарбамат) в сочетании с ксантогенатом.

2. Известен способ флотации ученых В.А.Чантурия, Т.В. Недосекина, М.И. Манцевича [53] по которому измельченные полиметаллические, медно-молибденовые, медно-цинковые руды флотируют собирателями серии «Берафлот 3026» (смесь диалкилдитиофосфата и диалкилсульфида в разном соотношении) с получением коллективного сульфидного концентрата, в которые извлекают минералы меди, молибдена, цинка, свинца, частично пирит и благородные металлы.

3. Известны способы флотации руд цветных металлов ученых М.А. Фишман и других [54] содержащих золото и серебро, по одному из которых в качестве собирателей применяют ксантогенаты, дитиофосфаты, меркаптаны.

4. Известен способ флотации медно-цинковой руды [55], в котором диизобутиловый дитиофосфинат самостоятельно или в сочетании с ксантогенатами проявляет высокую реакционную активность, сопоставимую с ксантогенатами, но обладает меньшей селективностью в сравнении с дитиофосфатами.

5) Известен способ флотации пиритной медно-цинковой руды с использованием сочетания дитиофосфатов, тионокарбаматов и бутилового ксантогената в соотношении 3:4,5:1 для флотации сульфидов меди и сфалерита [56]. Этот способ пригоден только для руды однородного состава. Показатели снижаются на руде, в которой в сульфидах железа доля пирротина значительно повышается.

6) Известен способ флотации [57] с использованием цианида (5 кг/т) и угля (700 г/т) и бутилового ксантогената (120 г/т) для повышения извлечения сульфидов меди их хвостов цианирования.

Также имеются патентные данные зарубежных авторов Нагарадж Девараясамудрам, Wei dangsheng, Ye Congxin, Luo Ren, Wei Huazu, Zhang Limin, Guo Yuwu, Liang Feng, Jiang Sufang, Zhu Yongyun [58-61], где использованы различные приемы и реагентные режимы для повышения

селективной флотации теннантита. Однако, перечисленные выше способы малоэффективны, так как применяемые в них собиратели также активно флотируют многие разновидности основных сульфидных минералов цветных металлов и железа. Применяемые собиратели, обладая высокой сорбционной способностью, имеют недостаточную селективность по отношению к сульфидам железа – пириту, пирротину, сфалериту, кроме того не создают условия для повышения флотоактивности минерала группы блеклых руд – теннантита, который легкошламуется в процессе разрушения минеральных сростков при измельчении. Таким образом, показана необходимость применения интенсивных режимов последовательного раскрытия и вывода из цикла измельчения свободных и раскрытых фракций сульфид меди на флотацию, схема селективного дозирования сочетаний собирателей с разным переменным соотношением компонентов в комбинации собирателей в различных операциях флотации. Выполнение оптимизации режима регулирования и стабилизации процесса окисления сульфидов железа, теннантита и вторичных минералов меди, активирующих флотацию сфалерита, пирита, пирротина при флотации сульфидов меди. Принятые в режиме разделения минералов значения pH среды не способствуют снижению флотоактивности пирита, пирротина, повышению флотируемости минералов меди, особенно теннантита, что является одной из причин снижения качества готовых концентратов и низкой флотируемости теннантита.

1.3 Практика флотационной переработки колчеданных медно-цинковых руд содержащих минералы блеклых руд

В настоящее время разработка технологий для повышения эффективности извлечения сульфидов меди из тонковкрапленных труднообогатимых руд цветных металлов остается актуальной задачей.

Минералы блеклых руд встречаются в ряде отечественных и зарубежных месторождений. Примерами таким месторождений являются - «Учалинское», «Ново-Учалинское», «Узельгинское», «Березовское», «Гайское», «Сибайское», «Комсомольское» (Урал); «Удоканское» (Забайкалье); «Мутновское» (Камчатка); «Дегдекан» (Магаданская область); «Воронцовское», «Сафьяновское» «Западно-Онежское» (Урал). Содержание меди в теннантите перерабатываемых руд составляет в пределах 30-45 %, а содержание мышьяка от 15 до 25 % [1, 2]. В зарубежных месторождениях Cornwall, Gwennap, Gwinear, Illogan, St. Just (Англия); Freiberg, Saxony (Германии); Gortdrummine, Tipperary, Co. Tipperary (Ирландия); Concepcion del Oro, Zacatecas (Мексика); Freeland mine, Idaho Springs, Clear Creek Co, Central City district, Gilpin Co., Molly Gibson, Aspen, Pitkin Co., Red Mountain district, San Juan Co., Champion Lode, Geneva, Georgetown district, Clear Creek Co., (США), содержание меди в теннантите находится в пределах от 23 до 38 %, содержание мышьяка от 5 до 22 % [62-68].

Одним из примеров зарубежной практики переработки руд, содержащих блеклые руды, является фабрика Меунт-Лайел, на которой перерабатывались руды месторождений Австралии. По данным автора L. A. Lyons [57, 58] среднее содержание металлов в рудах составляет, %: медь – 0,70, серебро – 1,5 г/т, золото – 0,25 г/т, мышьяк – 0,15; железо – 10,0, сера – 7,0%. Флотацию вкрапленных теннантитсодержащих руд ведут в слабощелочных средах pH 9-9,5 при среднем расходе извести 1,4 кг/т. В качестве собирателя в медной флотации используется аэрофлоты, для депрессии пирита применяют аэроцианид. Получают кондиционный медный концентрат с содержанием меди около 23 % при извлечении 75 %.

На фабрике «Буледен» (Швеция) [65-67] перерабатываются руды месторождения «Кристенберг». Главные рудные минералы – пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, пирротин, арсенопирит, тетраэдрит и благородные металлы. Применяют селективную схему флотации, состоящая

из трех циклов. В коллективной флотации медного цикла получают медный концентрат с содержанием меди около 20% и мышьяка 15%.

Минералы блеклых руд отличаются специфическими технологическими свойствами. Флотационные свойства теннантита определяются степенью шламуемости и окисляемостью поверхности.

К. Smith, W.J. Bruckard в своей работе [69] показали возможность и целесообразность разделения медно-мышьяковистого продукта с содержанием меди 1,2 % и мышьяка 0,1 % с получением богатого медного концентрата с низким содержанием мышьяка и высокомышьяковистого медного продукта для гидрометаллургической переработки. Повышение контрастности флотации теннантита основано на разнице в ОВП в условиях снижения потенциала пульпы в окислительную зону до 150 мВ, при котором теннантит наиболее флотоактивен. В этой зоне извлечение теннантита составляет порядка 80-85 %, а пирита около 10 %. Полученные результаты исследований имеют прикладное значения; ОВП один критериев оценки степени окисления минералов при их флотации.

В материалах конференций и в трудах зарубежных ученых [70] также отмечается присутствие минералов группы блеклых руд в сульфидных медно-свинцово-цинковых рудах месторождений Канады. К примеру, месторождение «Биг Булл» в котором содержатся медные, свинцовые, цинковые и железные сульфиды с промышленным содержанием золота и серебра. Сульфидные минералы располагаются по убывающему их содержанию в следующий ряд: пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, и теннантит, тетраэдрит. Медь в руде представлена в виде халькопирита (50 %), теннантита (40 %) и тетраэдрита (10 %). Руда характеризуется тонкой вкрапленностью, повышенным содержанием меди и трудной депрессируемостью сульфидов железа. Руда перерабатывается на фабрике «Тульсиква» (Канада). Принципиальная технологическая схема переработки руды представлена на рисунке 2.

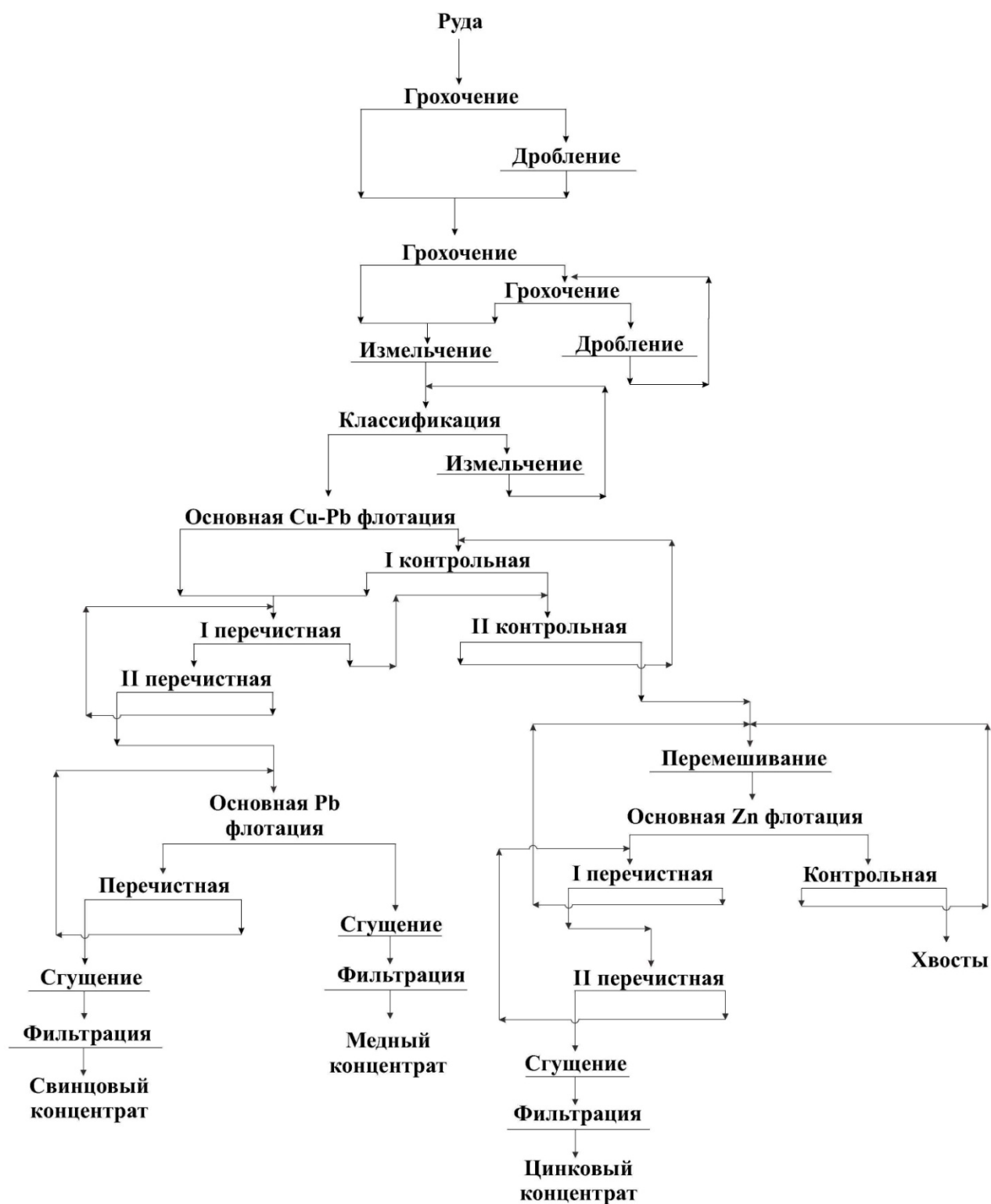


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема обогащения сульфидной медно-свинцово-цинковой руды, содержащие теннантит и тетраэдрит на фабрике «Тульсиква» (Канада) [71]

Показано, что технологическая схема обогащения сульфидной медно-свинцово-цинковой руды, содержащих теннантит и тетраэдрит, обеспечивает получение медного, свинцового и цинкового концентратов. В циклах флотации для подавления флотации сульфидов железа используется известь, основным собирателем является этиловый ксантогенат. В коллективном медно-свинцовом цикле для подавления флотации сфалерита используется цинковый купорос и сульфит натрия. Селекция медно-свинцового продукта, содержащего минералы блеклых руд, проводят с подавлением флотации сульфидов меди 10 % раствором цианистого натрия. Для получения максимальной селективности применялись «голодные нормы» собирателя, а также проводился тщательный контроль над расходом пенообразователя. Отмечено, что при щелочности пульпы в медно-свинцовом цикле выше, чем $\text{pH} = 9,0$, депрессия цинка ухудшается, в связи с этим pH поддерживалась в пределах 8,2-8,4 в хвостах контрольной медно-свинцовой флотации. Разделение меди и свинца затруднялось вследствие колебания отношения меди к свинцу в исходной руде, которое менялось от 0,5 до 2,0 (Cu: Pb). Показано, что колебания в отношении медных сульфосолей к халькопириту в руде также сильно влияет на качество медного концентрата.

Чрезмерные расходы собирателя в медно-свинцовом цикле затрудняют депрессию меди при разделении медно-свинцового концентрата и повышают содержание цинка в материале, поступающем на эту операцию. Избыток пенообразователя в основной флотации также нарушает разделение в селективной флотации, но эта трудность сразу становится заметкой и может быть быстро устранена, чем избыток собирателя. По технологической схеме, представленной на рисунке 2 и приведенному реагентному режиму, получены следующие технологические показатели: медный концентрат с содержанием меди 17,64 % при извлечении 76,2 %, цинковый концентрат с содержанием цинка 55,76 % при извлечении 73,3 % соответственно.

Минералы блеклых руд встречаются также в месторождениях близ границы Юго-Западной Африки. Примером является медно-свинцово-

цинковое месторождение «Тсумеб» [66]. Основными первичными рудными минералами являются: галенит, сфалерит, теннантит, борнит и энаргит. Вторичными рудными минералами являются халькозин, ковеллин, металлическая медь, металлическое серебро. Технологическая схема обогащения руды на фабрике «Тсумеб» приведена на рисунке 3.

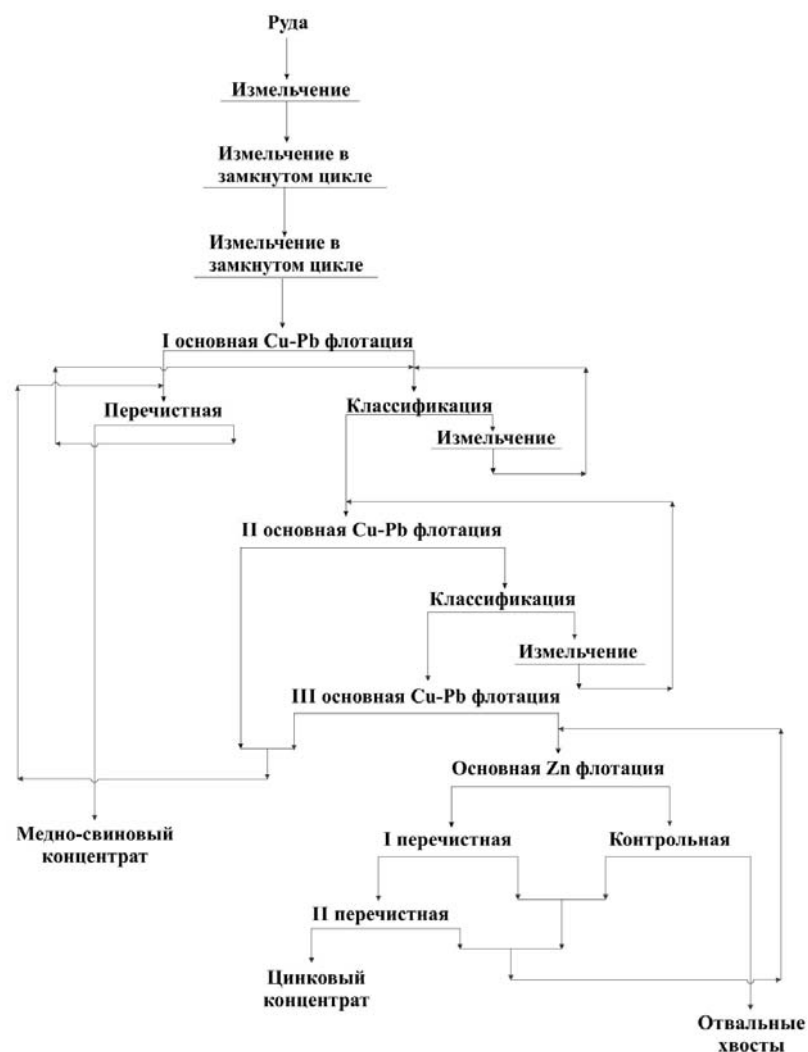


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема обогащения медно-свинцово-цинковых руд, содержащих теннантит в месторождении «Тсумеб» (Африка)

Обогащение руд производится по стандартной коллективно селективной схеме флотации; на рисунке 3 приведен коллективный цикл флотации для получения цинкового концентрата и медно-

свинцового продукта, который направляется в цикл селекции. Сульфидная руда, поступающая из рудника, характеризуется как легкофлотируемое минеральное сырье. Приведенная технологическая схема обогащения обеспечивает получение требуемых технологических показателей, при условии, что содержание минералов блеклых и окисленных руд не слишком велико. Получены следующие технологические показатели обогащения: медный концентрат с содержанием меди 10,80 % при извлечении 94,04 %, цинковый концентрат с содержанием цинка 57,94% при извлечении 66,16 %.

В большинстве случаев блеклые руды проявляются в виде ксеноморфных образований в сростании с халькопиритом, реже с пиритом, сфалеритом, галенитом. Самостоятельные кристаллические минеральные образования теннантита и других минералов As и Sb наблюдаются в рудах Уральского региона. Часто формы выделений агрегатов блеклых руд содержатся в медно-колчеданных месторождениях на границе первичных руд и зоны выветривания.

По данным авторов Е. В. Белогуб и др. [72. 73] при флотации руды, богатой по содержанию основных элементов (меди 26 % и мышьяка до 1,0 % в виде теннантита), извлечение мышьяка в медный концентрат не превышает 50 %, потери меди с хвостами флотации составляют более 20 – 30 %, с пиритом 20 – 30 %, на долю теннантита приходится более 70 % всей потерянной меди. В работе авторов D. Fornasiero, D. Fullston, C. Li, J. Ralston [74] показано, что минералы блеклых руд флотируются ксантогенатами наряду с другими сульфидами меди, свинца, железа и их селективное извлечение затруднено, а если блеклые руды частично окислены, то проблема значительно усложняется. Тетраэдрит флотируется собирателями, аэрофинами, меркаптанами при $pH = 8 - 10$, тиокарбонатами при $pH = 5 - 7$.

Имеются сведения о трудности флотации блеклых руд тонковкрапленной колчеданной медно-цинковой руды ОАО «Учалинский

ГОК». В работе Ю.Р. Ягудиной [75] представлены результаты флотации теннантита колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения, согласно представленным результатам исследований наибольшая флотируемость теннантита более 95 % наблюдается в высокощелочной известковой среде при $pH = 12,3$. Флотационными исследованиями при разных реагентных режимах с использованием бутКх, Aero 5100 (смесь тионокарбаматов) на мономинеральной фракции теннантита показана повышенная селективность действия в высокощелочной известковой среде с Aero 5100. Отмечено, что коэффициент кинетики флотации по уравнению К.Ф. Белоглазова выше для Aero 5100, однако, представленные результаты исследований противоречат имеющимся сведениям флотационных свойств теннантита и практики переработки теннантитсодержащих медно-цинковых руд, которые представлены в работах [8, 18, 21, 27, 28, 29, 30, 39, 42, 50, 51, 55].

Таким образом, проведенный анализ исследований физико-химических и флотационных свойств теннантита показал, что в работах изучены отдельные физико-химические и флотационные свойства теннантита, даны предпосылки для повышения контрастности флотации теннантита подтвержденные экспериментальными данными. Однако отсутствуют рекомендации по условиям флотации теннантита из рудного материала, которые послужили бы основой для выбора направлений селективной флотации теннантита из колчеданной медно-цинковой руды.

Выводы к главе 1:

Из анализа состояния проблемы переработки теннантитсодержащих, пиритных медно-цинковых руд следуют выводы:

1. Значительная часть исследований теннантита посвящена изучению его генетических особенностей, морфологии, состава и физико-химических свойствам. Отмечено повышение активности флотации теннантита в кислых

средах, однако отсутствуют рекомендации условий флотации на рудном материале.

2. Исследование теннантита колчеданных руд Уральского региона является актуальной задачей, так как в минерально-сырьевой базе Урала минералы блеклых руд присутствуют преимущественно в виде теннантита, что отличается от минерально-сырьевой базы других стран.

3. Имеющиеся данные практики флотационной переработки сульфидных руд содержащих теннантит показали, что условия флотации предусматривают в основном селективное извлечение халькопирита, из-за небольшой доли теннантита в рудах.

4. Увеличение доли теннантита в колчеданных медно-цинковых рудах месторождений Уральского региона, низкая флотоактивность теннантита в сравнении с халькопиритом со стандартным реагентным режимом затрудняет получение требуемых технологических показателей, по причине потерь теннантита с хвостами флотации.

Таким образом, проведенный анализ показывает необходимость разработки научно-обоснованной технологии селективной флотации теннантита для повышения технологических показателей флотации колчеданных медно-цинковых руд содержащих теннантит.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются мономинеральные фракции пирита, теннантита, халькопирита, сфалерита, выделенных из руд Узельгинского месторождения и проба теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды; сульфгидрильные собиратели – бутиловый ксантогенат (бутКх), диизобутиловый дитиофосфат (ДТФ), изопропиловый дитиофосфат (ИДФ), О-изопропил-N-метилтионокарбамат (ИТК), М-ТФ (композиция тионокарбамата и дитиофосфата с преобладанием доли тионокарбамата) малополярные сульфгидрильные собиратели Aero 5100 (Solvey), и Aero 9863, представляющие собой смесь тионокарбаматов, модификаторы (тиосульфат).

Мономинеральные образцы теннантита, халькопирита, сфалерита и пирита, выделенные из руд Узельгинского месторождения для использования в комплексных исследованиях подвергались предварительному ручному истиранию в агатовой ступке во избежание образования нежелательных химических соединений при взаимодействии с железом мелющей среды. Истертые мономинералы просеивались на наборе сит для выделения готовых классов $-0,071+0,040$ мм и $-0,040+0$ мм. Готовые к исследованиям образцы мономинералов хранились в эксикаторе с хлористым кальцием CaCl_2 при комнатной температуре. Герметичность эксикатора от гигроскопической влаги обеспечивается нанесением на шлифованные части (крышка) и края эксикатора композицией вазелина с воском.

Для исследований и анализов отбиралась представительная проба приемом квартования или делителем Джонсона.

2.2 Методы и методики исследования

2.2.1 Рентгенодифракционный метод и методика анализа

Рентгенодифракционный анализ (РДА) основан на получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта. РДА позволяет исследовать монокристаллические и поликристаллические объекты, как в виде объемных материалов, так и в виде тонких порошков и пленок [76-78].

РДА использовался для решения задач, связанных с определением типа и количественно-фазового состава объектов исследования. Дифрактометрия ICDD выполнена на мономинеральных фракциях сульфидных минералов крупностью -40 мкм на установке D8 ADVANCE, компании Bruker (Германия), с использованием интегрированной программы Bruker Search-Match.

На рисунке 4 представлена методика проведения дифрактометрии ICDD.

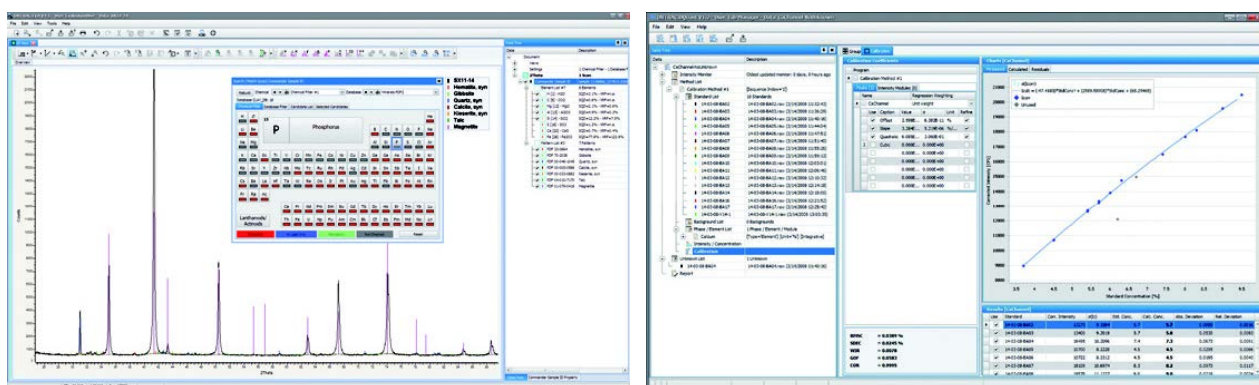


Рисунок 4 – Методика проведения рентгенодифракционного анализа

2.2.2 Удельная поверхность

Процесс адсорбции при кондиционировании с флотационными реагентами определяется величиной поверхности, так как молекулы

реагентов закрепляются не только на внешней, но и на внутренней поверхности минералов. Внешняя поверхность минералов это его геометрическая поверхность, а внутренняя поверхность включает кроме геометрической, еще микротрещины и микропоры.

Удельная поверхность минералов определена расчетным методом и экспериментально [79-84]. Экспериментальный метод основан на низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) в открытых порах вещества. Исследования выполнены на установке Nova 1200E, фирмы Quantachrome instruments (США), позволяющая определить удельную поверхность на небольших навесках массой до нескольких грамм в диапазоне: $0,01 \div$ свыше $2000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Экспериментально удельные поверхности сульфидных мономинералов определены на образцах массой 5 г с крупностью -40 мкм. Методика заключается в дегазации пор, заполнением их газообразным азотом и помещением образца в жидкий азот, что сопровождается эффектом адсорбции. Математически определяется масса адсорбированной газовой фазы, по которой определяется удельная поверхность микро- и мезопор, их суммарный объем и средний радиус.

Расчетным методом удельная поверхность минералов определяется по формуле:

$$S_{\text{уд.}} = S_{\text{п}} \cdot m, \quad (1)$$

где $S_{\text{п}}$ – внешняя поверхность, см^2 ;

m – масса пробы, г.

Внешняя поверхность зависит от формы частиц, которая условно принимается как шарообразная.

Внешняя поверхность ($S_{\text{п}}$) определяется по формуле:

$$S_{\text{п}} = S_{\text{ш}} \cdot N \quad (2)$$

где $S_{ш}$ – площадь поверхности шара, см^2 ;

N – количество частиц в пробе.

Количество частиц в пробе определяется по формуле:

$$N = \frac{6m}{\rho \cdot \pi \cdot d^3} \quad (3)$$

2.2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Поверхность изучаемого объекта является частью его объема, обладающая различной структурой и свойствами. Различия в структуре и свойствах объясняются природой происхождения материалов.

Нескомпенсированные валентные связи атомов, которые находятся на поверхности и искажение кристаллической структуры приводят к повышенной реакционной способности и обнаружению на поверхности объекта различных адсорбированных химических соединений.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) применялась для решения следующих задач:

- изучение зарядового состояния идентифицированных элементов;
- анализ примесей.

В основе РФЭС метода лежит фотоэффект – эмиссия фотоэлектронов в результате падения фотонов на поверхность твердого тела [85-88].

РФЭС исследования проведены на мономинеральных сульфидных образцах крупностью -40 мкм на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) PHI 5000 VersaProbe II фирмы Physical Electronics (США) во вторичных электронах, позволяющий устанавливать диаметр сфокусированного рентгеновского пучка - от 9 до 200 мкм и средней глубине анализа – 5 нм. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 50 Вт. Порошки вдавливали в In-пластину сплошным слоем, получали рабочие

площадки с размерами до 5 мм. Диаметр области анализа составлял 200 мкм. Для удаления слоя адсорбированных примесей использовали травление ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ и скоростью на слое SiO_2 , приблизительно равной 9 нм/мин, продолжительность травления составила в среднем 3 мин. Спектры высокого разрешения $\text{Cu}2p$ снимали при энергии пропускания анализатора 23,5 эВ и размером шага 0,2 эВ, остальные при энергии пропускания 11,75 эВ и 0,1 эВ/шаг.

2.2.4 Минералогический метод исследования и методика подготовки препаратов и проведения автоматизированного минералогического анализа

Минералогические анализы объектов исследования и продуктов их переработки выполнены автоматизированным минералогическим анализом (MLA) с использованием комплекса MLA Quanta 650, который состоит из электронного сканирующего микроскопа (SEM Quanta 600), детекторов энергодисперсионных – EDAX Silicon Drift, управляемых программой Genesis который интегрирован в MLA Suite.

Комплекс MLA использовался для решения следующих задач:

- определение расчётного минерального и элементного состава;
- изучение распределения элементов по минералам;
- определение распределения частиц и минеральных зёрен по крупности;
- определение ассоциаций минералов;
- определение распределения минералов по сросткам;
- определение распределения минералов по доле свободной поверхности.

Подготовка препаратов

В процессе изготовления брикетов для автоматизированного минералогического анализа, отобранные пробы смешивали с тонкоизмельчённым графитом для предотвращения образования флоккул за счёт электростатического заряда частиц, а затем заливали эпоксидной смолой ЕроFix (фирмы Struers) под вакуумом в импрегнаторе (рисунок 5)



Рисунок 5 – Импрегнатор для холодной запрессовки проб CitoVac фирмы «Struers»

Для анализа использовались вертикальные разрезы полученных брикетов, залитых в эпоксидной смоле в стандартной формочке диаметром 30 мм (рисунок 6)

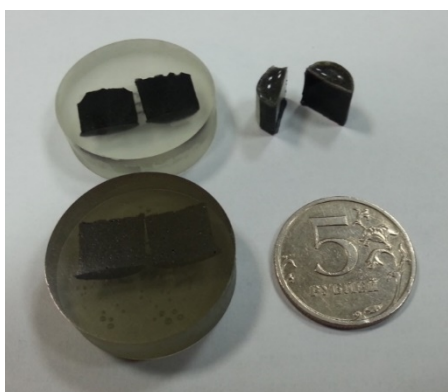


Рисунок 6 – Образцы брикетов для анализа

После полного затвердевания брикеты подвергались шлифовке и полировки до зеркальной поверхности на шлифовально-полировальном станке с применением алмазных кругов, алмазных суспензий и полировальных тканей (рисунок 7).



Рисунок 7 – Шлифовально-полировальный станок RotoPol 35 с держателем образцов PmdForce 20 фирмы «Struers»

Брикеты с полированной поверхностью, содержащей в себе разрезы частиц, затем напыляли углеродным слоем толщиной 30 нм (рисунок 8).



Рисунок 8 – Вакуумный напылитель углеродного слоя SPI

Готовые брикеты с образцами устанавливались на специальный столик, находящийся внутри камеры сканирующего электронного микроскопа (рисунок 9).

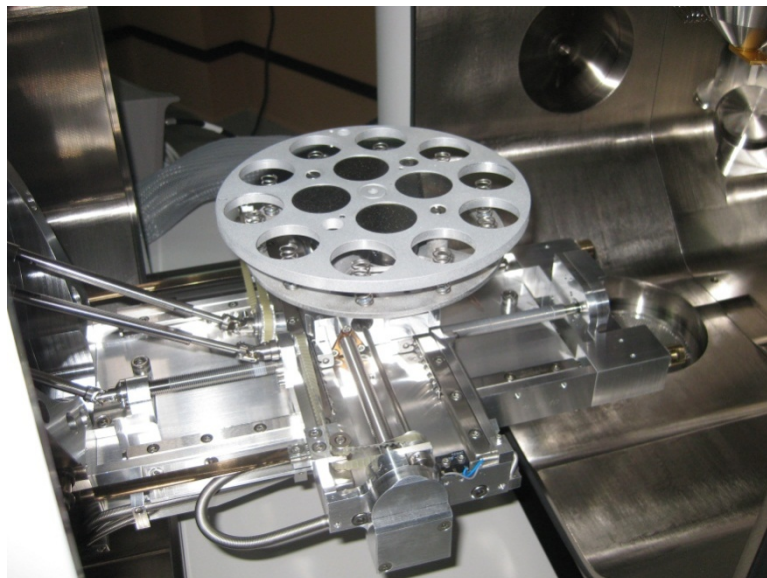


Рисунок 9 – Столик MLA System с образцами

Производится настройка параметров электронного микроскопа и выбор метода измерения. Во время измерения программа получает изображение поверхности в отражённых электронах и определяет по цвету оттенка серого участки разных минеральных фаз в частицах. Затем проводится снятие и запись рентгенофлуоресцентного спектра каждой фазы. В общем случае, прибор получает по одному спектру на каждую фазу.

После завершения измерения создается база данных минералов, включающая рентгенофлуоресцентный спектр, элементный состав и плотность для каждого минерала. На основе данной базы минералов происходит классификация всех минеральных фаз образца с аналогичным спектром и в дальнейшем определяются технологические показатели исследуемого образца.

2.2.5 Рентгенофлуоресцентная спектрометрия

Качественный и количественный экспрессный анализ состава исходных материалов и продуктов обогащения выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре (РФА) ElvaX Light SDD с рентгеновской трубкой мощностью 4–50 кВ с шагом 0,1 кВ ток: 0–100 мкА с шагом 0,2 мкА, обеспечивающий за минимальное время получить информацию об элементном составе образцов независимо от их агрегатного состояния и происхождения. РФА позволяет одновременно определять более 80 элементов от В (бор) до U (уран) и может быть использован для контроля массовой доли, как элементов матрицы, так и микропримесей элементов в различных по составу материалах. Важной особенностью РФА является параметры матрицы элементов, которая зависит от атомного номера элементов, к которым приходится соответствующая *интенсивность* рентгеновской флюоресценции. Достоверность измерений обуславливается применением градуировочных образцов с соответствующей матрицей элементов, которые обеспечивают минимальные погрешности измерений.

РФА проведены по стандартным методикам [89, 90] с использованием градуировочных образцов.

Параметры матрицы градуировки представлены на рисунке 10.

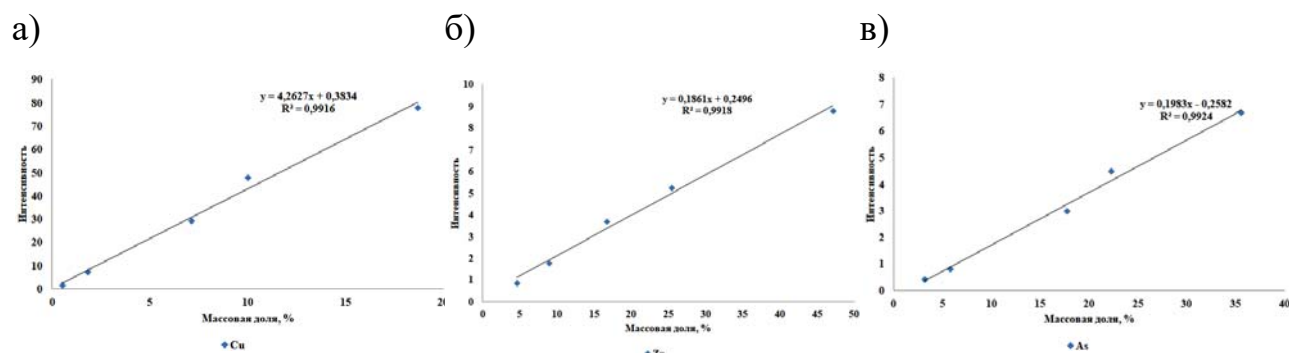


Рисунок 10 – Параметры матрицы стандартных образцов: Cu (а), Zn (б), As

(в)

Градуировка РФА построена по результатам химического анализа образцов, полученных при флотационном исследовании с разной массовой долей меди, цинка и мышьяка.

Для РФА измерений представительные образцы массой 10-15 г предварительно подвергались истиранию до крупности 100 % класса минус 40 мкм для достижения однородности по крупности и затем помещались в измерительную кювету со светоотражающей майларовой пленкой толщиной 0,25 мм. Полученные спектры расшифровывались в программе «Elvax».

2.2.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии применяется для изучения структуры материалов, как в объеме, так и на приповерхностных областях [91-93].

Исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) марки JEM 2100. Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение с параметрами по точкам 2,3 Å и линиям 1,4 Å. Прямое увеличение составляет до 1,5 млн. раз. Диаметр электронного пучка в режиме просвета составляет 20 нм, что позволяет в микро лучевом режиме получить дифракционную картину.

Метод ПЭМ использовался для решения трех задач. Первая – определение толщины и структуры органической пленки на поверхности мономинерала. Вторая – идентификация элементного состава, как самих образцов, так и пленок с помощью энергодисперсионной приставки микрорентгеноспектрального анализа INCAx-sight Energy «OXFORD instruments». Третья – определение фазового состава мономинералов с помощью электронографии.

Подготовка образцов на ПЭМ

Суспензия. Образцы мономинералов для исследования на ПЭМ готовились следующим образом: мономинералы предварительно

диспергировались 5 мин в спиртовом растворе в ультразвуковой ванночке, затем образующийся раствор капали на медную сеточку с напылённой аморфной углеродной пленкой. В конечном итоге, после испарения спирта медную сеточку с частицами мономинерала загружали в электронный микроскоп.

Изучения поверхности мономинералов с использованием ПЭМ проведены на исходных образцах и на образцах после обработки с NaOH, полученных при проведении экспериментов с крупностью фракций минус 40 мкм. Исследования ПЭМ поверхности кристаллов выполнены при ускоряющем напряжении 200 кВ, при котором получены светлопольные и темнопольные изображения. Светлопольные и темнопольные изображения при сопоставлении дают возможность выявить особенность структуры поверхности кристаллов. Прямо прошедший пучок электронов, позволяет получить изображения в режиме светлопольного наблюдения. Прямой пучок выделяется в режиме дифракции, через диафрагму объективной линзы и в конечном итоге области изучаемых объектов, которые входят в формировании дифрагированных пучков, на светлопольном изображении выглядят темными.

Процесс формирования изображения в микроскопе высокого разрешения для получения прямого разрешения атомных плоскостей в увеличении апертуры, которые при прохождении нескольких дифракционных максимумов приводит к увеличению aberrаций. Существует подход, который связан с дефокусировкой объективной линзы и уменьшением апертуры за счет введения меньшей диафрагмы. По наилучшему контрасту изображения эмпирическим путем настраивается дефокусировка [94].

Для получения изображения высокого разрешения применялась диафрагма объективной линзы диаметром 40 мкм, что обеспечило пропускание через оптику микроскопа необходимое количество дифрагированных пучков для получения изображения высокого разрешения.

Изображения ПЭМ получены при увеличениях $0,6\text{-}2\cdot 10^4$ х. Детальные изучения структуры поверхности выполнены при прямом увеличении $3\text{-}5\cdot 10^5$ х.

На рисунке 11 представлен результат проведения ПЭМ.

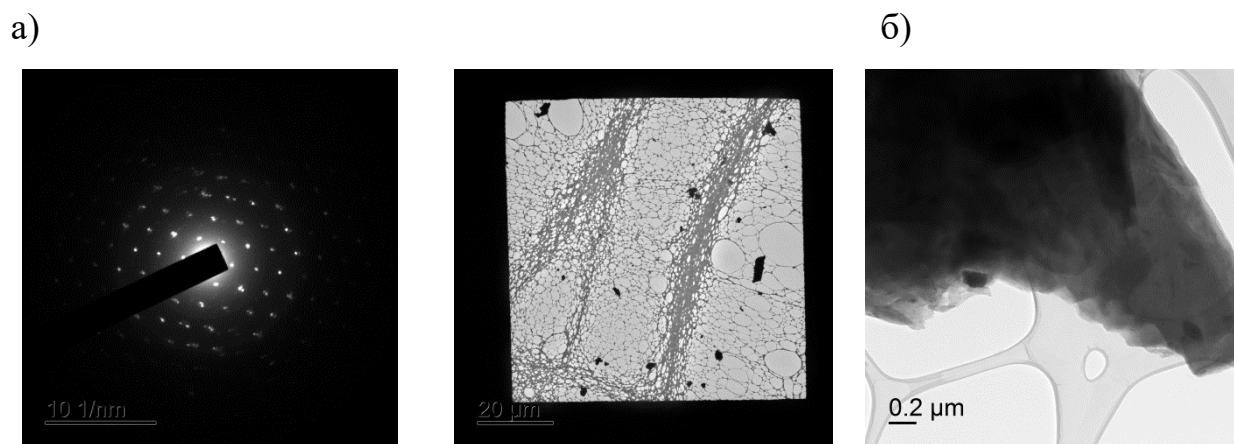


Рисунок 11 – Результаты проведения ПЭМ, а – дифракционный контраст, б – адсорбционный контраст

2.2.7 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасное излучение относится к той части электромагнитного спектра, которая находится между видимой и микроволновой областями. Инфракрасное излучение сообщает молекуле, находящейся в основном (самом низком) электронном состоянии, энергию, необходимую для переходов между вращательными и колебательными уровнями энергии [95, 96].

ИК спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) основана на излучение которое проникает на некоторую глубину среды обладающей оптически меньшей плотностью. Проникающее излучение, которое обозначается затухающей волной, может частично поглощаться изучаемым образцом в процессе оптического контакта с плотной средой (в роли которой выступает призма) в той области, где

происходит отражение. Изучения внутреннего отражения выполнены с использованием элемента многократного отражения из KRS-5 с углом отражения 55^0 и коэффициентом отражения 10 с глубиной проникновения излучения $0,24 \lambda$.

Метод МНПВО использован для изучения мономинералов флотационной крупности. ИКС анализы выполнены на ИК-спектрометре Specord M-80, фирмы "Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH", (Германия) с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения который позволяет записывать спектры в интервале от 200 до 4000 см^{-1} при разрешении 4 см^{-1} «на просвет» и спектры МНПВО.

Съемка ИК спектра. Программа измерений составляется в «Soft-Spectra» – диапазон измерений, шкала измерения (пропускание или поглощение), продолжительность интегрирования, щель. Измерения по тивовой программе: диапазон $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$; режим пропускания (качественный анализ спектра) или поглощения (количественный или полуколичественный анализ спектра); время интегрирования – 3, щель – 10.

Расшифровка ИК спектра. Расшифровка спектров осуществляется базой данных, которая включает характеристические частоты колебаний справочных изданий программы «Soft-Spectra» [97-104].

2.2.8 Ультрафиолетовая спектроскопия

Метод основан на измерении спектров поглощения, отражения и испускания в ультрафиолетовой области электромагнитного излучения.

Хромофорные группы, как: $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{S}$, $\text{N} = \text{N}$, которые имеются в молекулах соответствуют переходам $n:\pi$ которые находятся в ближней УФ и видимой областях спектра. [105-109].

Исследования физико-химических свойств, контроль концентраций флотационных реагентов при адсорбционных, флотационных исследованиях выполнены на ультрафиолетовом спектрофотометре (УФС) UV-VIS-NIR

Cary 6000i, фирмы Agilent (США) со встроенным программным обеспечением «Cary WinUV software», с использованием кварцевых кювет сечением 10x10 мм и объемом 10 мл, позволяющем сканировать в диапазоне 175-1800 нм при спектральном разрешении $\leq 0,048$ нм с шагом 0,01 нм с величиной рассеяния света (на 220 нм) $< 0,00007\%$.

По методике, для измерений предварительно построена градуировка в диапазоне концентраций 5-100 мг/л. Измерения проводились следующим образом: в измерительную кювету добавлялся раствор реагента, а в сравнительную кювету - дистиллированная вода, затем обе кюветы помещались в спектрометр, после чего запускалась программа измерения. После окончания измерения и вывода на экран программы полученной информации, кювета с образцом вынималась и очищалась, после чего в неё помещался следующий раствор.

2.2.9. Краевой угол смачивания и методика проведения измерений

Одним из критериев оценки смачиваемости поверхности минералов является краевой угол [110]. Измерения краевого угла смачивания проведены на приборе CAM 101 фирмы KSV Instruments Ltd (Финляндия). CAM 101 – система для измерения статического или динамического краевого угла смачивания, оснащенная цифровой видеокамерой (FireWire, IEEE 1394) и программным обеспечением C200SW, позволяющей получать изображения капли и проводить компьютеризованный анализ геометрических параметров ее оцифрованного изображения, а также обеспечивающей временной интервал между кадрами от 33 мс до 1000 с максимальной скоростью съемки 30 изображений в секунду в диапазоне 0...180 град при точности измерения $\pm 0,1$ град.

Подготовка образцов к измерениям краевых углов.

Шлифы. Измерения краевого угла смачивания выполнены на изготовленных шлифах сульфидных мономинералов. Образцы минералов

размером 25x25x15 мм предварительно вырезались из штафа на автоматическом отрезном станке Mecatome T300 от компании «Presi» (Франция) с водоохлаждающей системой для алмазного диска. Вторичная обработка шлифа – стачивание до полукубической формы с параметрами 20x20x10 мм выполнена с использованием ручного отрезного станка с алмазным диском. Поверхность образцов перед измерениями предварительно полировалась на шлифовально-полировальной установке RotoPol-35 от компании «Struers» (Дания) с приставкой PdM-Force-20, обеспечивающий однородное шлифование и полирование. Готовый шлиф монтируется на прямоугольное предметное стекло с использованием охлажденного пластилина, а параллельность верхней отполированной плоскости шлифа и плоскости стекла обеспечивать при помощи настольного ручного пресса.

Измерение краевого угла смачивания.

Последовательность измерений краевого угла смачивания следующая: поверхность шлифа перед исследованиями протирается спиртовым растровом, затем обрабатывается в растворе флотационного реагента и устанавливается на специальный столик устройства CAM 101 и производится сфокусировка видеокамеры FireWire, затем, с помощью микрошприца на поверхность шлифа устанавливается капля дистиллированной воды. Продолжительность одного измерения составляет 3 мин.

Методика проведения измерений представлена на рисунке 12.

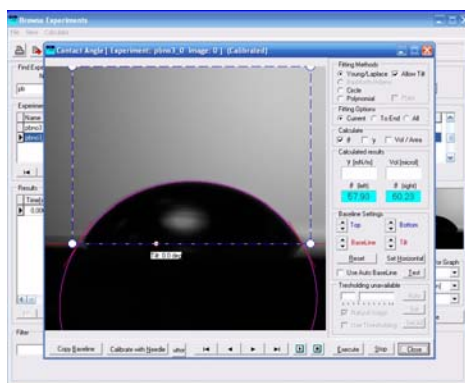
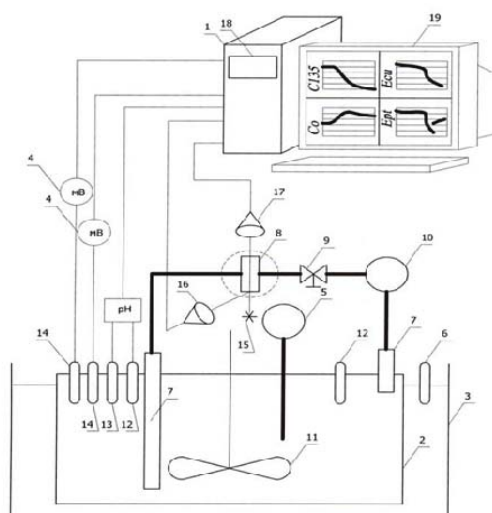


Рисунок 12 – Методика проведения измерений краевого угла смачивания

2.2.10 Адсорбционный, флотационный, потенциометрический методы исследования и методики проведения исследования

Подготовка мономинералов. Адсорбционные исследования в статических условиях проведены на мономинералах крупностью фракций $0,071+0,040$ мм. Для беспенной флотации использовался класс $-0,040+0$ мм, который предварительно обесшламливался по классу $-0,010$ мм по методике, представленной в работе [111] для исключения влияния тонких шламов на процесс флотации.

Кинетика адсорбции. Адсорбционные исследования собирателей на сульфидных мономинералах проведены в статических условиях на автоматизированной установке с термостатированной ячейкой. Методика проведения экспериментов представлены в работах [112, 113]. На рисунке 13 представлена схема автоматизированной установки.



1 - системный блок; 2 - кювета с электродами; 3 - термостатированная ячейка; 4 - мивольтметр; 5 - точка подачи реагентов; 6 -градуметр; 7 - точка отбора пробы; 8 - кювета проточная по которой измеряется оптическая характеристика проб; 9 - отсекаль проб; 10 - насос; 11 - устройство для перемешивания; 12 - электрод сравнения; 13 - электрод для измерения рН; 14 - платиновый электрод (Eh); 15 - направленное освещение; 16 - устройство фиксирующе отраженное излучение; 17 - устройство, фиксирующее проходящее излучения; 18 - устройство для записи параметров исследований; 19 - дисплей

Рисунок 13 – Схема установки для исследования кинетических и термодинамических параметров процессов адсорбции [112, 113]

Беспенная флотация. Оценка взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью мономинералов проведена методом беспенной флотации в трубке Халлимонта, позволяющая проводить флотационные исследования с небольшими навесками мономинерала, исключать влияние пены и механического выноса зерен минералов, а также отражать собирательное или депрессирующее действие флотационных реагентов. Метод беспенной флотации обеспечивает повторяемость и воспроизводимость результатов исследований [114-119].

Беспенная флотация. Экспериментальные исследования флотоактивности мономинеральных фракций сульфидов проведены в трубке Халлимонта объемом 50 мл с монопузырьковой капиллярной системой (рисунок 14).

Мономинералы подготовлены к исследованиям и хранятся в эксикаторе с CaCl_2 ; сульфиды обрабатывались 5 % раствором гидроксида натрия (100 мл), отмывались 5 удельными объемами дистиллированной воды (500 мл) до pH – 7 и переносились в трубку Халлимонта.



Рисунок 14 – Трубка Халлимонта для беспенной флотации

По методике в нижнюю часть трубки загружается порошок мономинерала массой 0,5 г и два маленьких магнита, затем с верхней части трубки наливается раствор реагента (Т:Ж - 1:100), с помощью установленного под трубкой магнитной мешалки происходит перемешивания минерала с реагентом; после перемешивания подается воздух через склянку Дрекселя в систему тонких капилляров для подачи в трубку монопузырьков. Частица минерала, закрепляясь на поверхности пузырька воздуха при столкновении,

транспортируется в отсек для сфлотированного материала. Время флотации контролируется объемом вытесненного воздуха. После проведения эксперимента концентрат и хвосты фильтруются через фильтровальную бумагу, фильтрат направляется на ультрафиолетовую спектроскопию для определения остаточной концентрации собирателя, а минерал сушится в эксикаторе, затем взвешивается на аналитических весах для определения выхода и далее направляется на просвечивающую электронную микроскопию и инфракрасную спектроскопию для поверхностных исследований. Методика проведения беспенной флотации показана на рисунке 15.

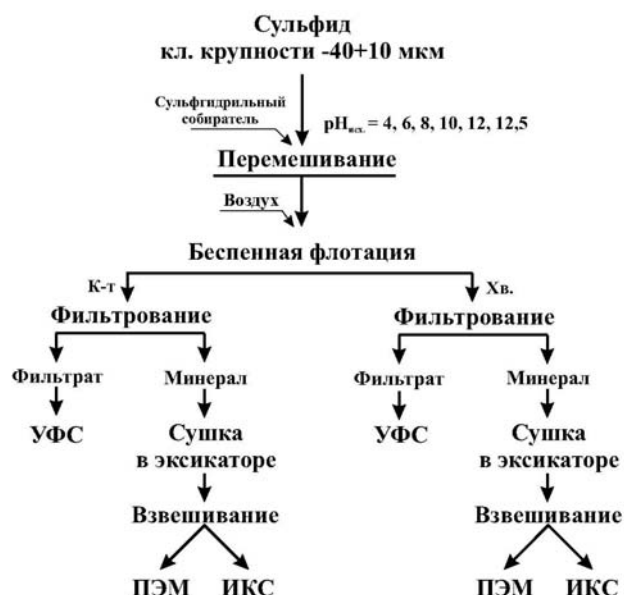


Рисунок 15 – Методика проведения беспенной флотации

Адсорбция собирателей рассчитывалась на разнице исходной и остаточной концентраций собирателя после флотации по формулам:

$$A = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{ост.}}) \cdot V}{m \cdot S}, \quad (4)$$

где A – величина абсолютной адсорбция собирателя на поверхности минерала, моль/м²,

$C_{\text{исх.}}$, $C_{\text{ост.}}$ – исходная и остаточная концентрация собирателя, моль/л,

V – объем раствора собирателя, используемого в эксперименте, л,

m – масса порошка мономинерала, г,

S – удельная поверхность мономинерала, м²/г

$$L = \frac{C_{\text{исх.}} - C_{\text{ост.}}}{C_{\text{исх.}}} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где L – относительная адсорбция собирателя на поверхности минерала %,

$C_{\text{исх.}}$, $C_{\text{ост.}}$ – исходная и остаточная концентрация собирателя, мг/л,

Потенциометрические измерения

Потенциометрические измерения pH и Eh (окислительно-восстановительный потенциал) выполнены на лабораторном иономере И-160 МИ и иономере И-160М (рисунок 16). На иономере И-160МИ pH измерения выполнены с помощью pH-электрода ЭС-10603 со сферической мембраной и хлорсеребряного электрода сравнения ЭСр-10103. Потенциометрические измерения Eh на иономере И-160М выполнены с использованием платинового электрода ЭПВ-1 и хлорсеребряного электрода сравнения.

а)



б)



Рисунок 16 – Иономеры: а – pH (И160МИ), б – Eh (И-160М)

Рудоподготовка. Исходный рудный материал подвергался дроблению в щековой дробилке «БОЙД» MARK III с делителем RSD (рисунок 17) со сложным качанием щеки (компания «Rocklabs Ltd»), ширина разгрузочной щели составляла 2 мм. В процессе дробления дробленый продукт по пластинчатому питателю направлялся на сократитель, в котором происходило разделение дробленого продукта на три представительные пробы. Методика проведения подготовки рудного материала к исследованиям представлена на рисунке 18.



Рисунок 17 – Щековая дробилка БОЙД MARK III с делителем (RSD)

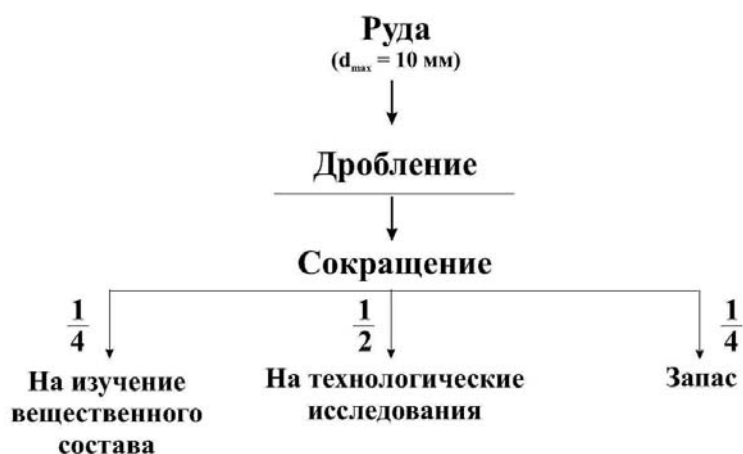


Рисунок 18 – Схема подготовки руды к исследованиям

Измельчение руды осуществлялось в лабораторной шаровой мельнице объемом 7 л (Т:Ж:Ш - 1:0,5:7) (рисунок 19), а классификация измельченного продукта в лабораторном гидроциклоне (Т:Ж - 1:3). На рисунке 20 представлена методика проведения измельчения и классификации.



Рисунок 19 – Лабораторная шаровая мельница с объемом 7 л

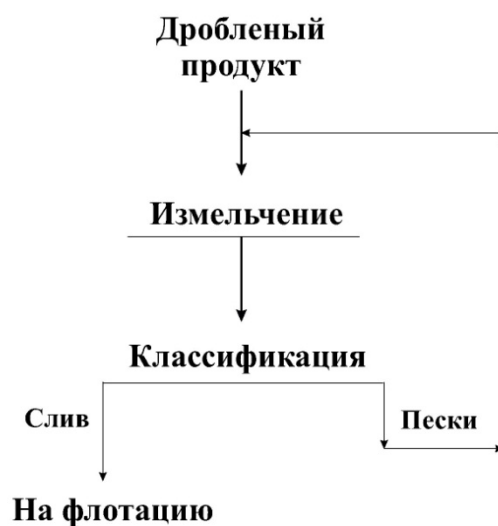


Рисунок 20 – Методика проведения измельчения и классификации

Пенная флотация мономинералов и рудного материала

Пенная флотация мономинералов проведена в механической флотомашине объемом камеры 0,075 л (Механобр) (Т:Ж – 1:15), для флотации рудного материала использовалась механическая флотомашинка объемом камеры 3 л (Т:Ж – 1:3) и 0,5 л (Т:Ж – 1:2,5) конструкции разработанной институтом «Гинцветмет» (рисунок 21) по стандартной методике [120, 121]. Методика проведения флотационных исследований представлена на рисунке 22.

а)



б)



в)



Рисунок 21 – Лабораторные флотомашинки объемом камеры 0,075 л (а), 0,5 л (б), 3 л (в)

а)



б)

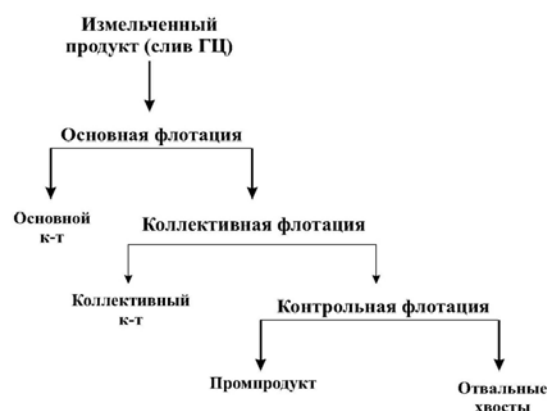


Рисунок 22 – Методика проведения пенной флотации мономинералов (а) и рудного материала (б)

Выводы к главе 2:

1. Для достижения поставленной цели в работе использованы классические и современные методы исследования и инструменты для анализов. Рентгенодифракционный анализ используется для решения задач, связанных с определением типа и количественно-фазового состава объектов исследования. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования зарядового состояния идентифицированных элементов и анализ примесей мономинерального теннантита. Качественный и количественный экспрессный анализ состава исходных материалов и продуктов обогащения выполнен с использованием рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Достоверность и минимальные погрешности измерений обеспечиваются градуировочными образцами с соответствующей матрицей элементов.

2. Минералогический анализ объектов исследования и продуктов их переработки выполнены автоматизированным минералогическим анализом, с помощью которого решаются задачи связанные с определением расчётного минерального и элементного состава; изучением распределения элементов по минералам; распределением частиц и минеральных зёрен по крупности; распределением минералов по доле свободной поверхности.

3. Для изучения поверхности мономинералов применены методы просвечивающей электронной микроскопии и ИК спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). ПЭМ использовался для определения толщины, структуры и состава органической пленки на поверхности мономинерала, а с помощью ИКС МНПВО изучаются различия в поверхностных соединениях на мономинералах.

4. Исследования физико-химических свойств, контроль концентраций флотационных реагентов при адсорбционных, флотационных исследованиях выполнены с помощью ультрафиолетовой спектрофотометрии.

5. Флотация мономинеральных фракций сульфидных минералов проводилась монопузырьковой флотацией в трубке Халлимонда, а также в механической флотомашине с объемом камеры 0,075 л. Флотационные исследования на рудном материале проведены в механической флотомашине с разными объемами камеры от 0,5 до 3 л.

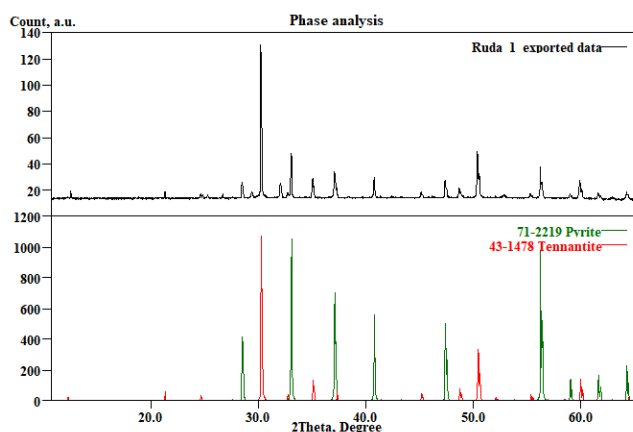
Таким образом, применяемые методы исследований, дают возможность получить информацию об имеющихся свойствах и особенностях изучаемых объектов исследования с целью установления и обоснования условий их флотоактивности и селективного извлечения.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ С МОНОМИНЕРАЛАМИ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА

3.1 Исследование состава мономинералов

Характеристики мономинеральных фракций сульфидных минералов, выделенных из тонковкрапленной колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения, представлены на рисунке 23 и в таблице 1.

а)



б)

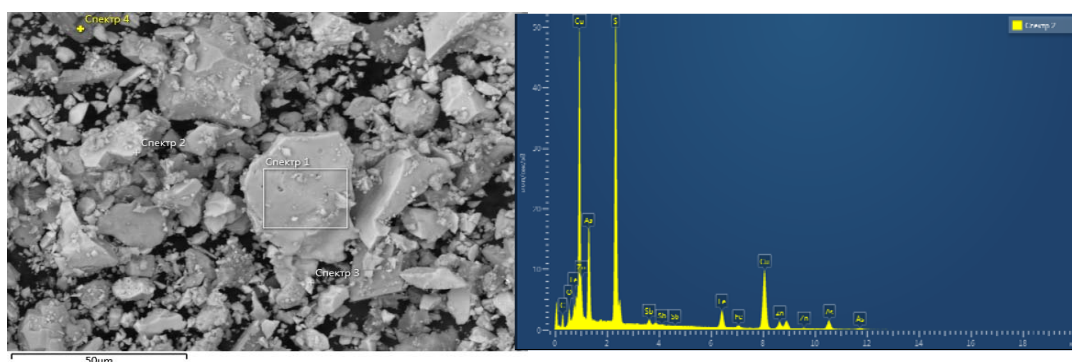


Рисунок 23 – Дифрактограмма (а) и микрорентгеноспектральный анализ (б) состава теннантита, отобранного из руды Узельгинского месторождения

Установлен неоднородный кристаллохимический состав теннантита ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$) от общеизвестной формулы – $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. В изученном образце основной фазой является твердый раствор на основе теннантита $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$

(~85 масс %), фиксируется некоторое количество пиков, которые относятся к фазам породообразующих компонентов SiO_2 .

Таблица 1 – Основные характеристики мономинеральных образцов сульфидных минералов

Минерал	Крупность, мкм	Массовая доля минералообразующих элементов, %						Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
		Cu / Cu _{стех.}	As / As _{стех.}	Fe / Fe _{стех.}	Zn / Zn _{стех.}	S / S _{стех.}	др.пр и-меси	
теннантит	-40 +10	47,62/ 51,56	19,00/ 20,26	н.а.	н.а.	31,18/ 28,18	2,20	6,0-13,0
халькопирит	-40 +10	32,84/ 34,63	н.а.	30,88/ 30,43	н.а.	35,62/ 34,94	0,66	0,845
сфалерит	-40 +10	1,00	н.а.	3,72	65,00/ 67,10	30,28/ 32,90	0,20	0,814
пирит	-40 +10	0,18	н.а.	45,90/ 46,55	н.а.	53,82/ 53,45	0,10	0,440

Элементный состав сульфидных минералов, приведенный в таблице 1, определен химическим методом анализа. Массовая доля минералообразующих элементов соответствует составу и стехиометрии сульфидов.

Экспериментальными исследованиями установлена высокая удельная поверхность теннантита составляющая в диапазоне 6,0-13,0 $\text{м}^2/\text{г}$; для сульфидов – пирита, халькопирита и сфалерита характерна удельная поверхность менее 1 $\text{м}^2/\text{г}$. Экспериментальные исследования выполнены на трех представительных образцах теннантита. Удельная поверхность теннантита определена также расчетным методом по формуле (1) которая составляет 0,326 $\text{м}^2/\text{г}$.

Различия величин удельной поверхности теннантита полученной экспериментально и расчетным методом указывает на необходимость проведения дополнительных исследований для установления причины высокой удельной поверхности теннантита.

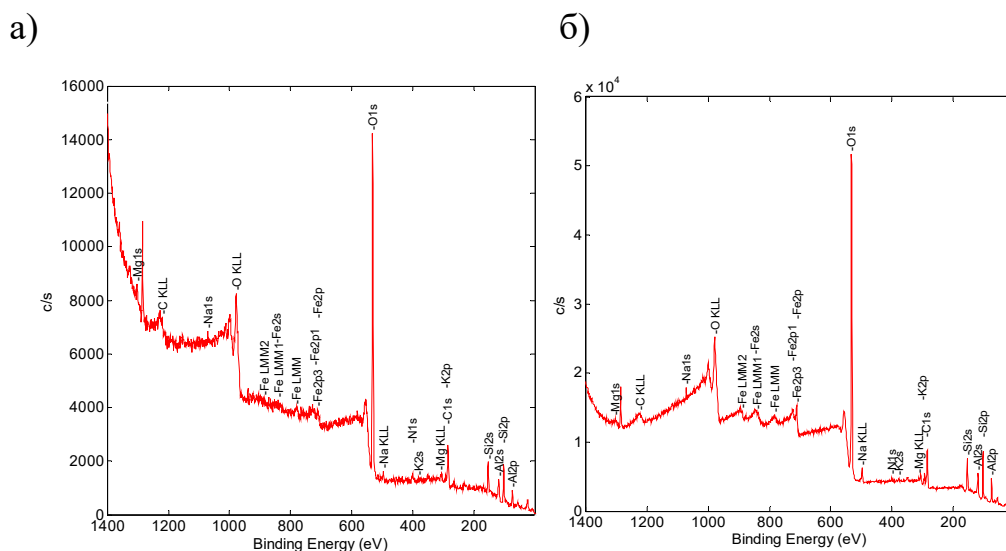
3.2 Изучение состояния поверхности теннантита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) выполнена на 4 представительных образцах теннантита отобранных под микроскопом:

- 1 – исходный, без обработки;
- 2 – предварительно обработанный в растворе HCl;
- 3 – предварительно обработанный в растворе NaOH;
- 4 – музейный образец, без обработки.

Первые три образца теннантита выделены из тонковкрапленной колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения, последний является музейным образцом, который выделен из руд месторождений Уральского региона.

На рисунке 24 представлены результаты РФЭС анализа теннантитовых образцов 1-3.



В)

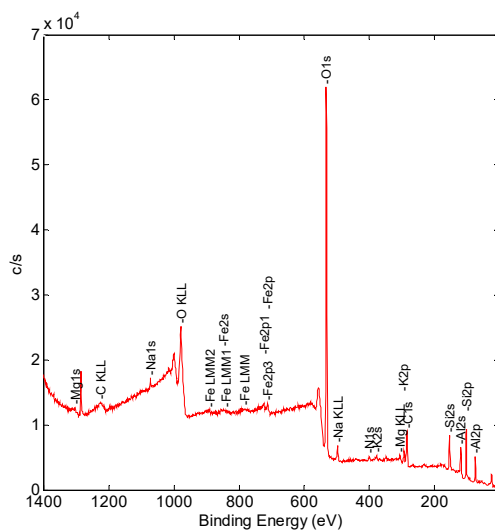
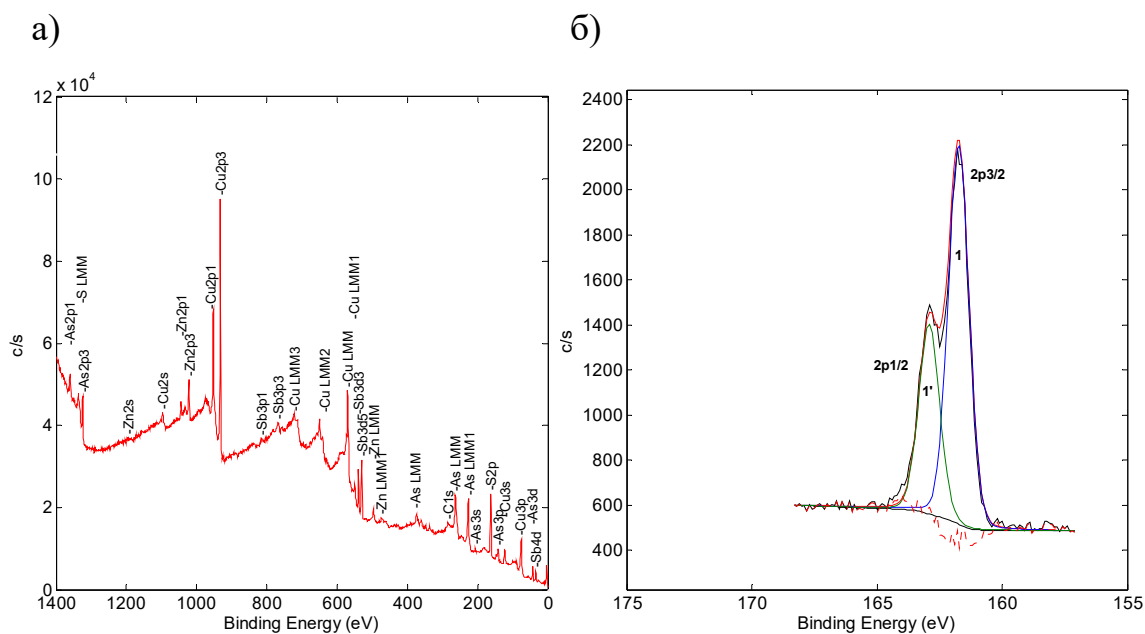


Рисунок 24 – Обзорные РФЭС спектры образцов теннантита: а – исходный, без обработки, б – обработанный в растворе HCl, в – обработанный в растворе NaOH

На рисунке 25 представлены результаты РФЭС анализа музейного образца теннантита.



в)

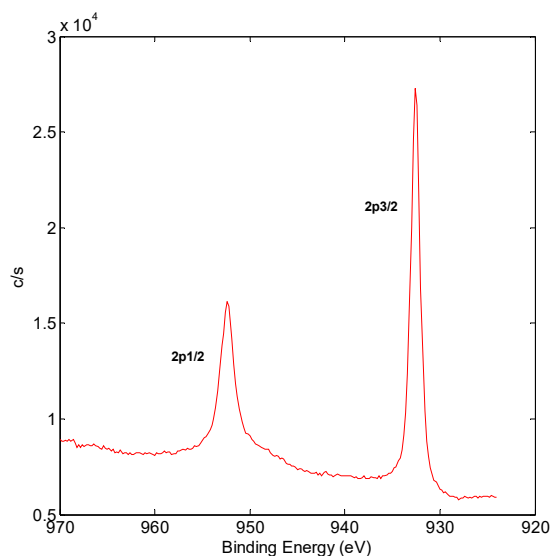


Рисунок 25 – Обзорные спектры РФЭС музейного образца теннантита, а – обзорные спектры, б – спектры S2p, в – спектры As3d

РФЭС анализы теннантита показали, что в первых трех образцах атомы минерала Cu, As, S не обнаружены (рисунок 24). Травление ионами также не выявило минералообразующие элементы на глубине 2 нм. Основными компонентами образцов 1-3 являются SiO_2 , Al_2O_3 , есть примеси, содержащие Fe, Mg, K, Na.

На последнем музейном образце теннантита (рисунок 25, а) присутствует атомы Cu, As, S. Спектры Cu2p имеют равные значения $E_{\text{св}}$ для оксида Cu_2O и сульфида Cu_2S . В спектрах S2p присутствует дублет 3-3' от сульфатного иона, после травления остается один дублет 1-1' от сульфидной серы. Также исчезает дублет 2-2' с более высоким значением $E_{\text{св}}$, возможно от оксосульфидов. Спектры Cu2p, As3d и S2p соответствуют сульфидам меди (Cu_2S) и мышьяка (As_4S_4 или As_2S_3). Микрогтеноспектральный анализ идентифицирует в исходном теннантите атомы Cu, As, S (рисунок 23, б). Таким образом, в обзорных спектрах РФЭС анализа осложнения идентификации атомов Cu, As, S в теннантите Узельгинского месторождения

(образцы 1-3) указывают на сложный поверхностный состав сульфида и соответственно труднообогатимость руды.

3.3 Изучение поверхности теннантита методом просвечивающей электронной микроскопии

Экспериментальные исследования по изучению поверхности мономинерального теннантита Узельгинского месторождения с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволили визуализировать и проанализировать структуру поверхности сульфида на уровне атомной решетки. На рисунке 26 представлены результаты ПЭМ исходного образца теннантита.

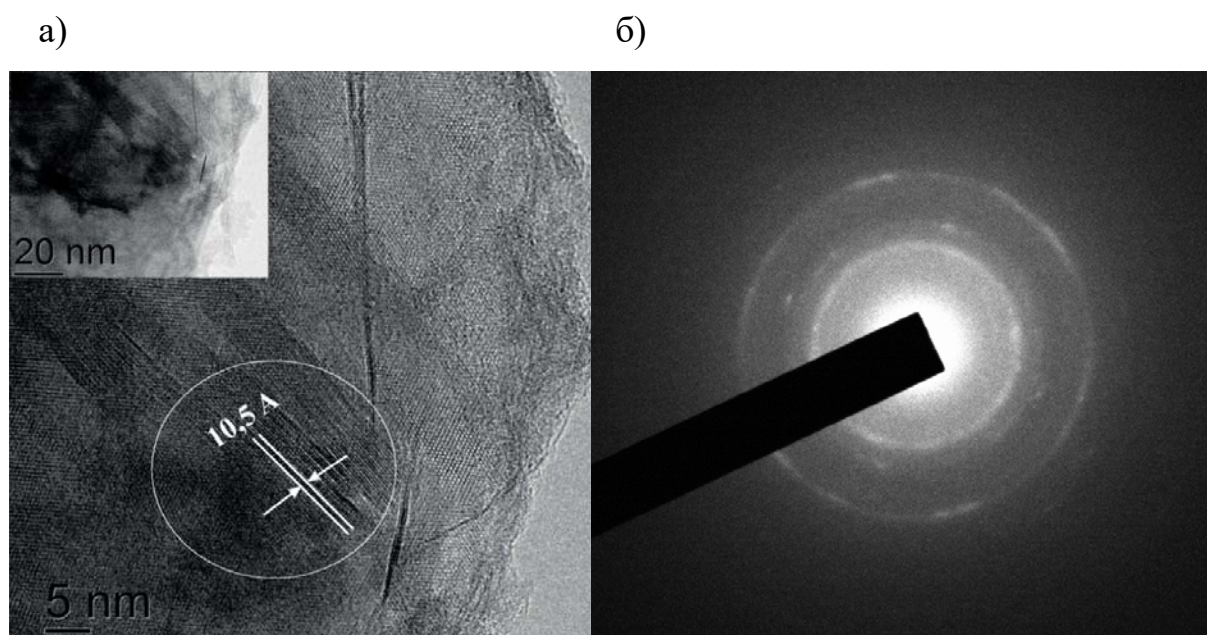


Рисунок 26 – Изображения ПЭМ, а – прямое разрешение поверхности теннантита, б – микродифракционная картина (МДК) выделенного участка на поверхности сульфида

Анализ изображений ПЭМ прямого разрешения решетки и МДК подтвердил объемноцентрированную кубическую структуру теннантита с параметрами элементарной ячейки равной 10,5 Å (рисунок 26). Микродифракционная картина, полученная с поверхности образца теннантита, имеет четкие характерные для монокристаллической структуры кольцевые выделения, что верифицирует монокристаллическую структуру теннантита.

Просвечивающей электронной микроскопией на поверхности теннантита обнаружен графит (рисунок 27)

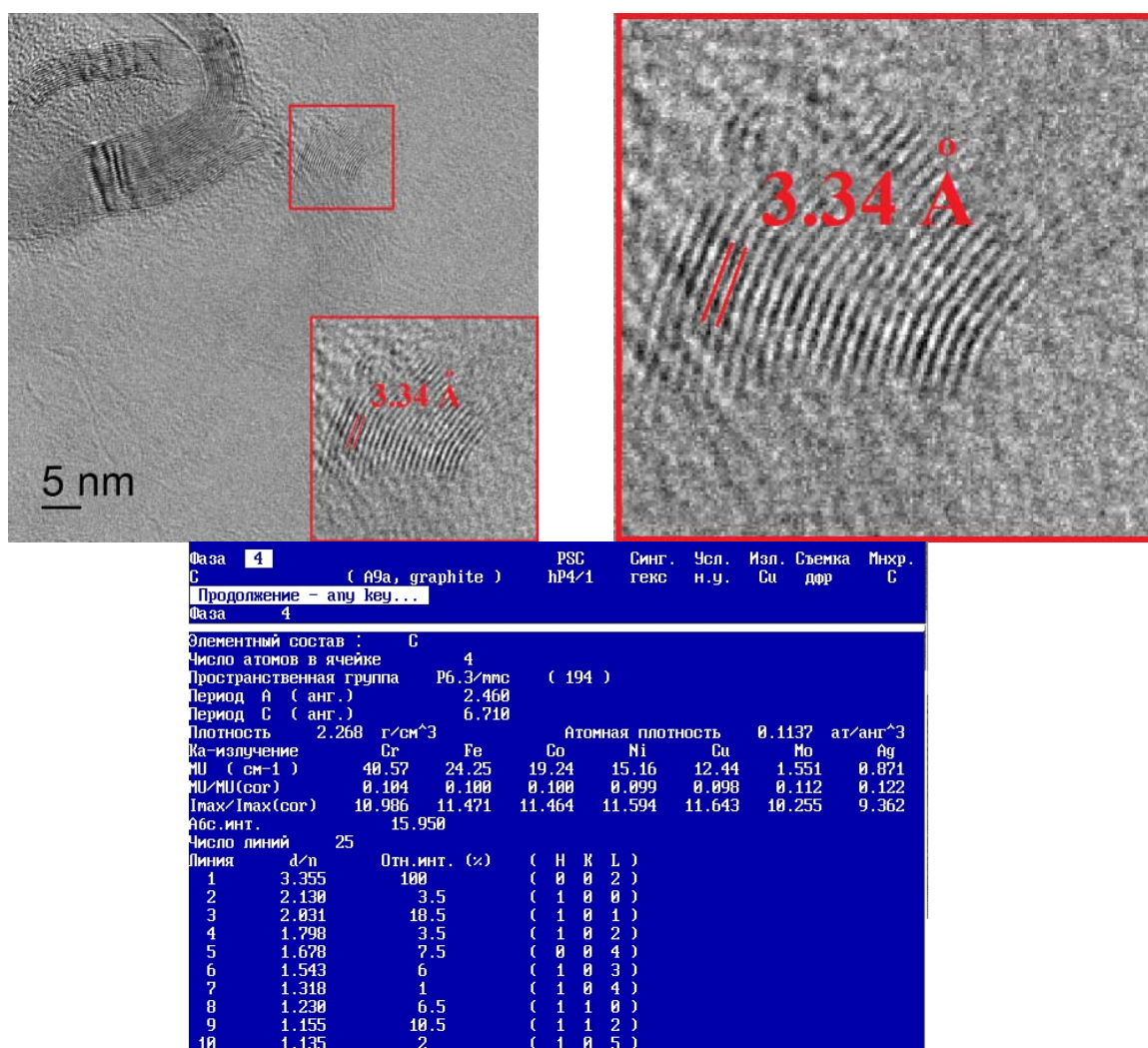


Рисунок 27 – Изображение графита на поверхности теннантита методом ПЭМ

Нанографит на поверхности теннантита объясняет высокую удельную поверхность мономинерального теннантита (6,0-13,0 м²/г) Узельгинского месторождения. Графит в колчеданных медно-цинковых рудах сопутствует пириту и встречается в кварцевых жилах в среднетемпературных гидротермальных сульфидных месторождениях, и присутствует в пробе руды Узельгинского месторождения. Нанографит и силикатные соединения на поверхности теннантита указывают особенности поверхностных свойств теннантита Узельгинского месторождения.

3.4 Изучение поверхности сульфидных мономинералов и характеристик собирателей методом ИК спектроскопии

На рисунке 28 приведен ИК спектр поверхности исходного теннантита.

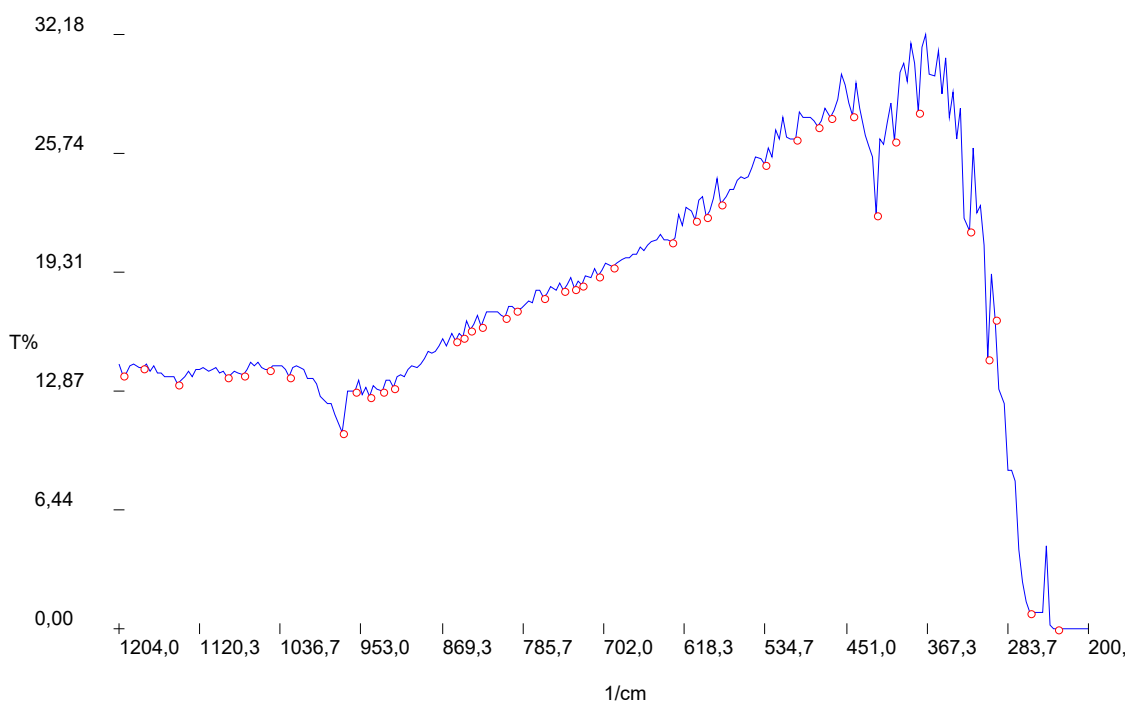


Рисунок 28 – ИК-спектр поверхности теннантита

Сера на поверхности с большей вероятностью присутствует в виде тиосульфата 1155, 990, 664, 540 и 412 см⁻¹. Максимальная интенсивность

колебаний при 412 см^{-1} отнесено к валентным колебаниям связи S=O в тиосульфатной форме.

На рисунках 29-31 приведены ИК спектры пропускания других сульфидов, использованных в экспериментах.

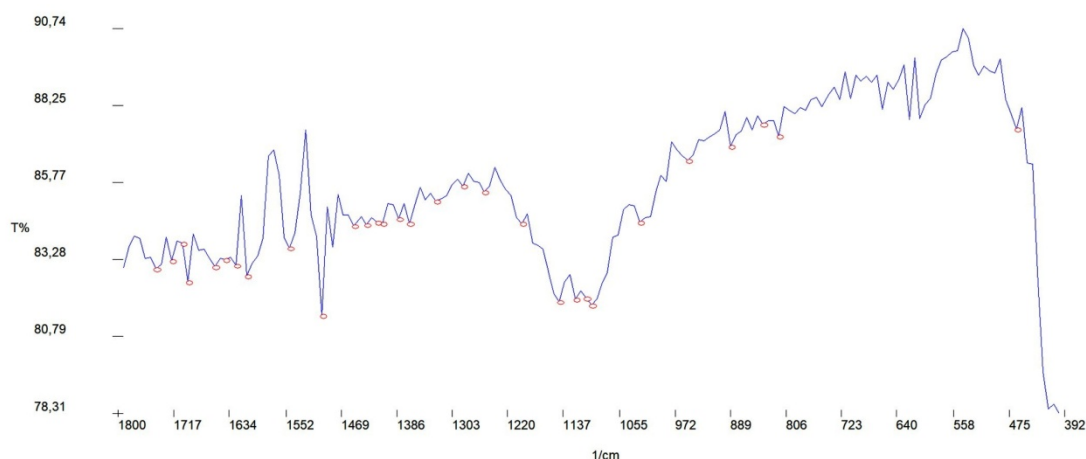


Рисунок 29 – Инфракрасная спектроскопия поверхности пирита

Как видно из рисунка 29 на поверхности пирита присутствуют интенсивные полосы сульфатной группы при волновых числах 640-694 и $1245-1000\text{ см}^{-1}$.

На рисунке 30 приведен ИК спектр поверхности халькопирита.

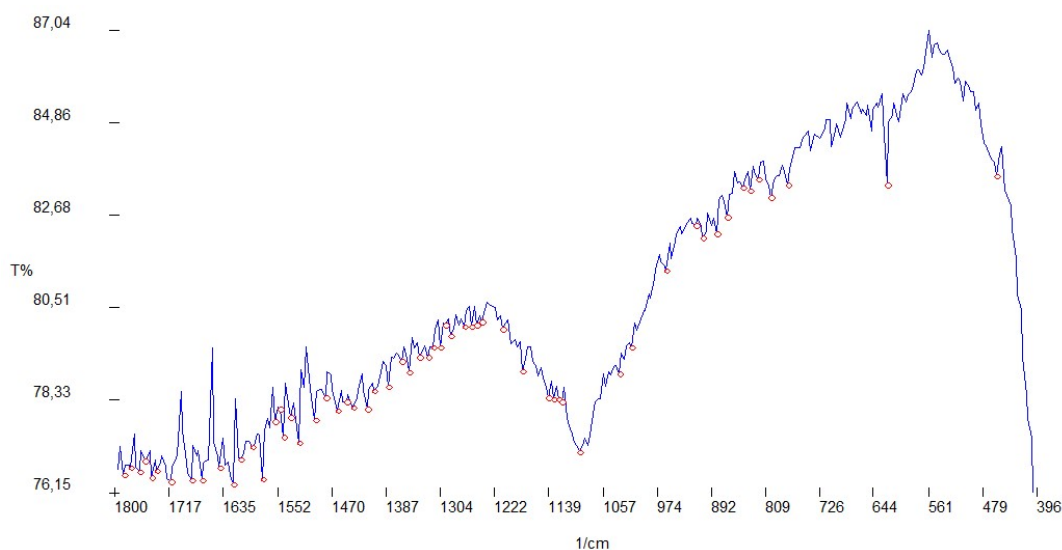


Рисунок 30 – Инфракрасная спектроскопия поверхности халькопирита

Характеристические полосы сульфатной группы соответствуют при волновых числах 1177, 1094, 958, 623 см^{-1} .

На рисунке 31 приведен ИК спектр поверхности сфалерита.

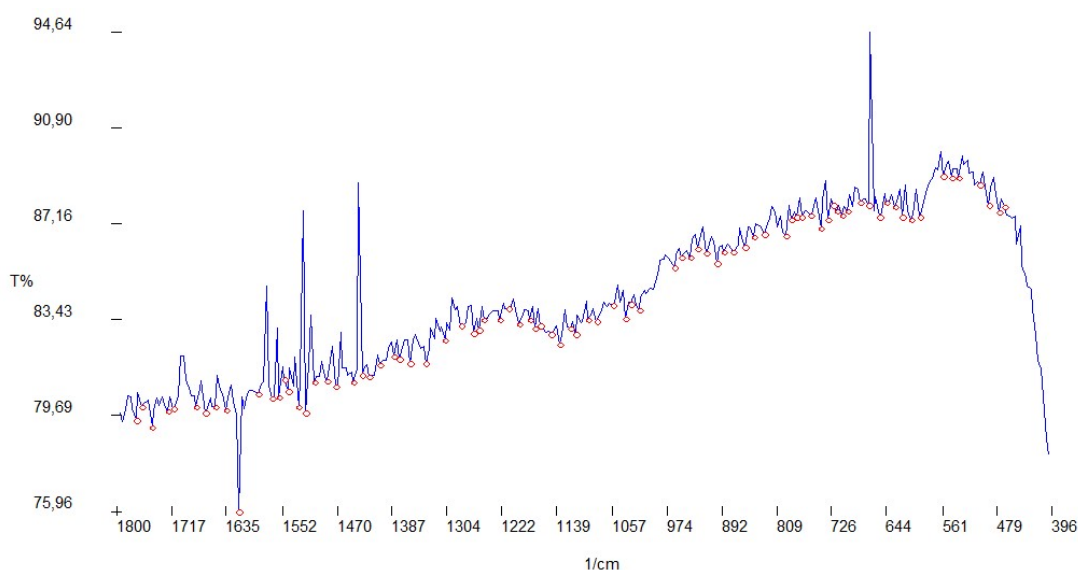


Рисунок 31 – Инфракрасная спектроскопия поверхности сфалерита

Группе SO_4^{2-} на ИК спектре соответствуют слабые характеристические полосы при волновых числах 1177, 1094, 958, 623 см^{-1} .

Результаты изучения ИК спектров используемых в исследованиях сульфгидрильных собирателей методом пленки на KBr стекле представлены на рисунках 32-34 и в таблицах 2-4.

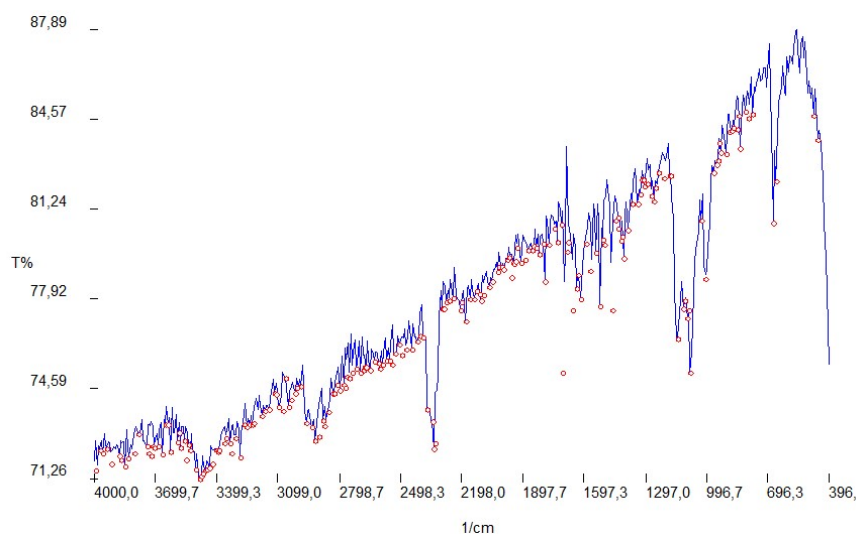
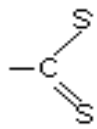
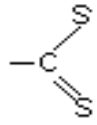


Рисунок 32– ИК-спектр бутилового ксантогената. Пленка 0,1% раствора бутилового ксантогената в бутаноле

Таблица 2 – Характеристика ИК-спектра бутилового ксантогената

Волновое число, см-1	Характер полосы поглощения	Тип колебания	Идентификация
3600-3100 3475	Широкая, очень слабая	Валентные OH	Связанный гидроксил
2960, 2922,2871	Широкая, средняя	Валентные CH	Углеводородный радикал
2390-2300 2330	Широкая, попеременная	Валентные C-O	CO ₃
1700-1550 1627	Широкая, попеременная, средняя	Деформационные OH	Связанная вода
1509	Узкая, средняя	Валентные C-O	R-O-C
1462, 1410	Широкая, слабая	Деформационные C-H	Углеводородный радикал
1250	Слабая	C=S	O-C=S
1142, 1071, 996	Широкая и сильная	C-S C=S	
669	Средняя	C-S	

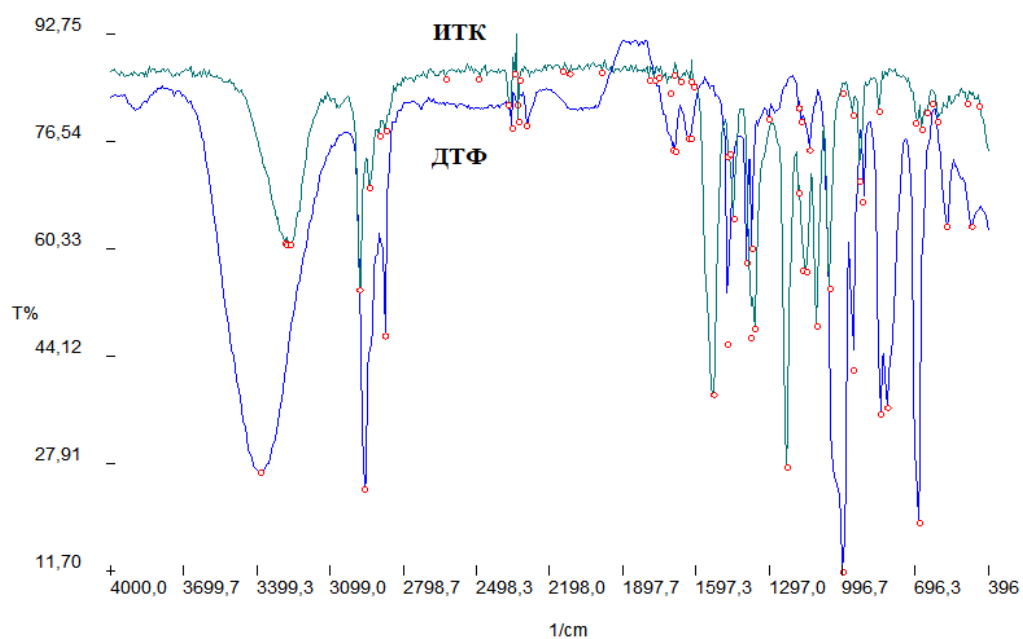
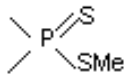
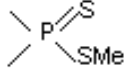
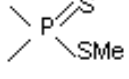
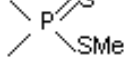


Рисунок 33 – ИК-спектр диизобутилового дитиофосфата и О-изопропил-N-метилтиокарбамата

Таблица 3 – Характеристика ИК-спектра диизобутилового дитиофосфата

Волновое число, см-1	Характер полосы поглощения	Тип колебания	Идентификация
3897	Слабая	Валентные ОН	Свободная вода
3600-3000 3392	Широкая, очень сильная интенсивность	Валентные ОН	Связанный гидроксил
2962	Узкая и сильная	Валентные СН	Углеводородный радикал
2875	Узкая и средняя	Валентные СН	Углеводородный радикал
1683, 1620	Широкая, слабая, дуплет	С-О	-О-С-
1469	Узкая переменная, средняя	Деформационные СН	Углеводородный радикал
1390, 1367	Средняя	Деформационные СН	Углеводородный радикал
1126	Слабая, широкая	Деформационные СS	С- S - P= O
1000,948,909	Широкая и очень сильная	Валентные P=S	
834, 807	Широкая, средняя, дублет	Деформационные P- S	
684	Узкая, сильная	P=S	
566	слабая	P=S	
467	слабая	S -S	дисульфиды

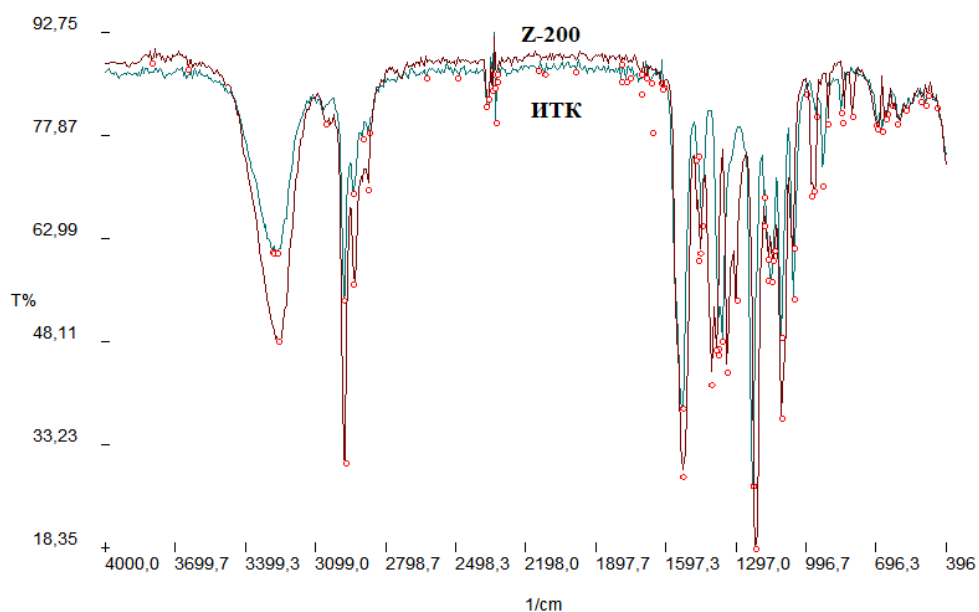


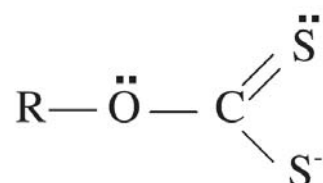
Рисунок 34 – ИК-спектр изопропил-N-метилтиокарбамата и Z-200
(изопропилэтилтионокарбамат)

Таблица 4 – Характеристика ИК-спектра изопропил-N-метилтиокарбамата

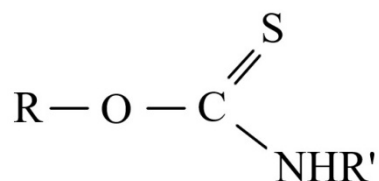
Волновое число, см-1	Характер полосы поглощения	Тип колебания	Идентификация
3274	Широкая, средняя	Валентные ОН	Связанная вода
2981, 2938	Средняя, слабая	Валентные СН	Углеводородный радикал
2895, 2876	Очень слабая	Валентные СН	Углеводородный радикал
1528	Сильная	Валентные C=S	R-O-C=S
1442	Слабая	Деформационные СН	Углеводородный радикал
1367, 1355	Сильная	Деформационные СН	Углеводородный радикал
1225	Очень сильная	Валентные CS	S=C-N-R
1150, 1099	Средняя	Валентные CS	O-C=S
1051	Средняя	Валентные CS	O-C=S
953, 924	Слабая	Деформационные СО	C-O
846	Очень слабая	Деформационные СО	C-O
688, 668	Очень слабая	Валентные CS	S-C
605	Очень слабая	Валентные CS	S-C

На рисунке 35 приведены структурные формулы собирателей, которые использованы в исследованиях.

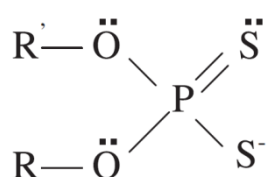
а) бутКх



б) ИТК



в) ДТФ



г) Aero 5100

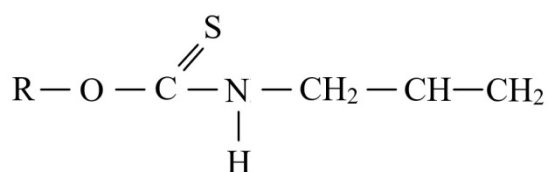


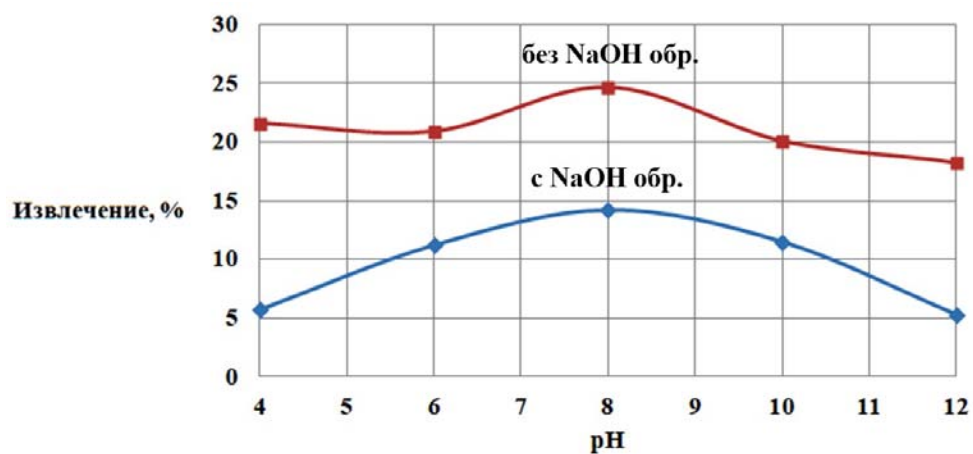
Рисунок 35 – Структурные формулы сульфгидрильных собирателей: бутКх (а), ИТК (б), ДТФ (в), Aero 5100 (г) [51, 75].

3.5 Изучение флотоактивности сульфидов цветных металлов и железа

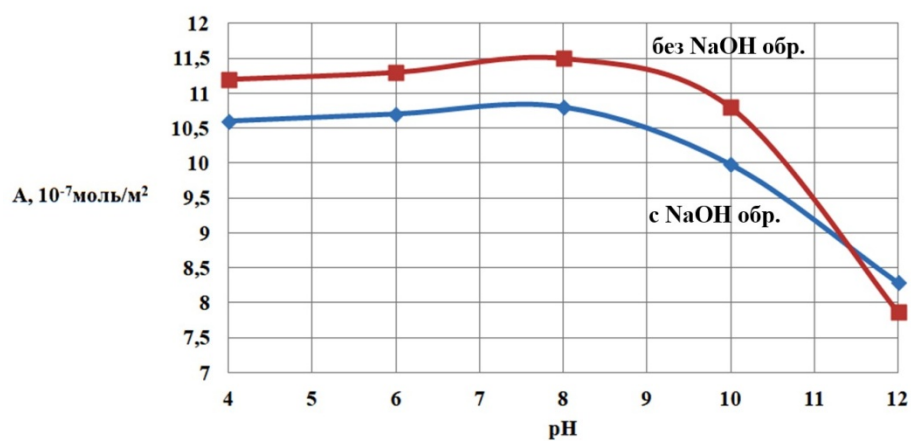
Бутиловый ксантогенат остается, основным, доступным, недорогим, но малоселективным собирателем при флотации тонковкрапленных колчеданных руд цветных металлов.

На рисунке 36 представлены результаты изучения флотоактивности теннантита при разных значениях $\text{pH}_{\text{исх.}}$ – 4 (H_2SO_4), 6, 8, 10, 12 (NaOH) с использованием бутКх в трубке Халлимонта.

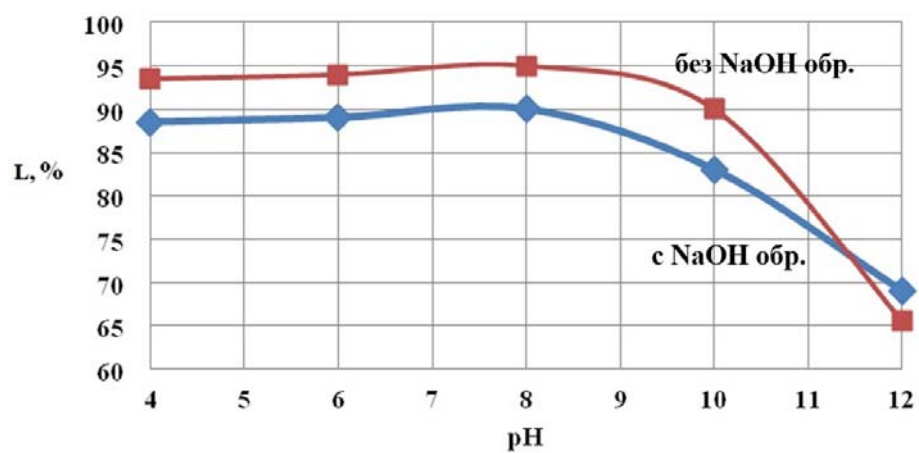
а)



б)



в)



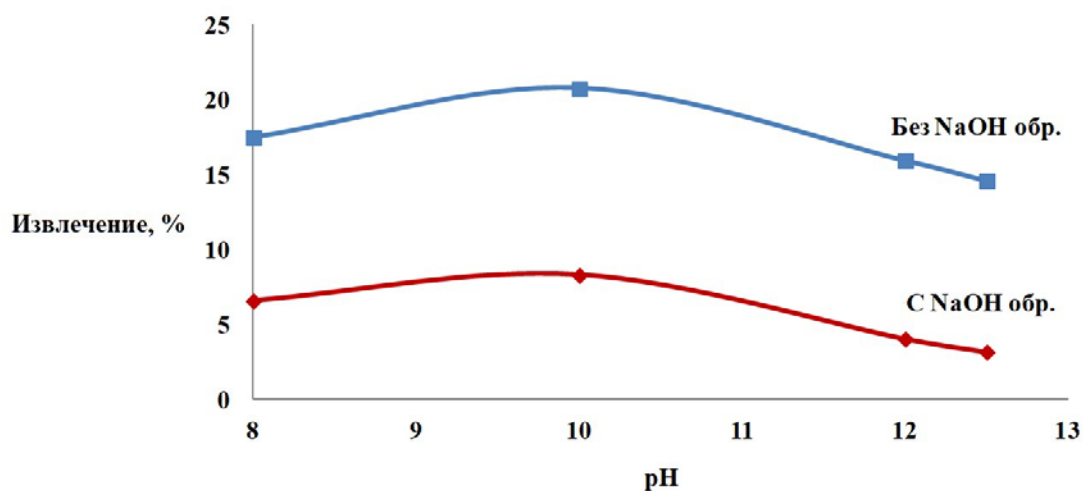
$$d = -40 \pm 10 \text{ мкм}, C_{\text{бутКх}} = 10^{-4} \text{ М}, \text{Т:Ж} - 1:100$$

Рисунок 36 – Зависимости флотоактивности теннантита (а) и абсолютной (б), относительной (в) адсорбции бутКх от $\text{pH}_{\text{исх.}}$ при разных условиях подготовки сульфида

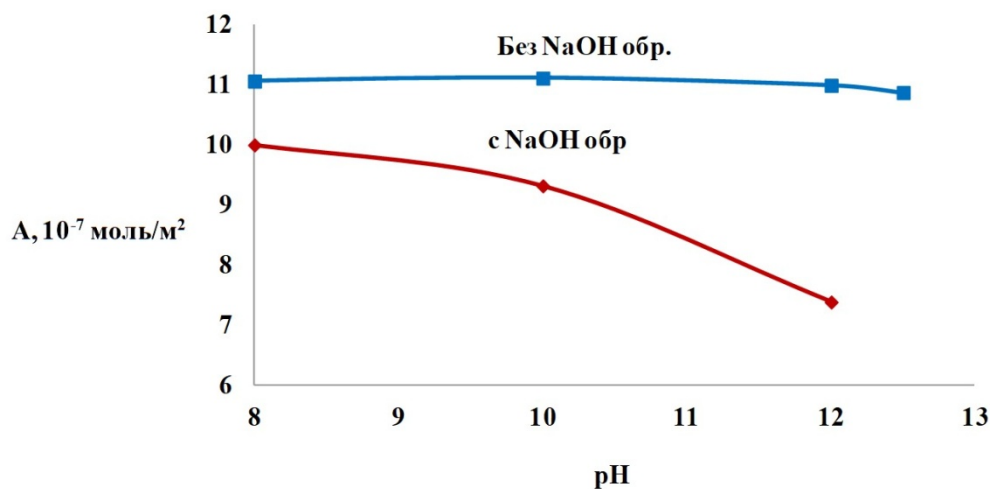
Проведенные экспериментальные исследования флотоактивности мономинеральной фракции теннантита в условиях беспенной флотации показали, что наибольшая флотоактивность ($\varepsilon=25\%$) теннантита и адсорбция бутКх ($11,5 \cdot 10^{-7}$ моль/м²) наблюдается в слабощелочной среде ($\text{pH}_{\text{исх.}}=8$) в условии исходной поверхности сульфида т.е. без NaOH обработки. С повышением щелочности среды $\text{pH} > 9$ флотоактивность и адсорбция бутКх на теннантите снижается в среднем на 10 и 15 %.

Изучено влияние регуляторов среды – извести и гидроксида натрия на флотоактивность теннантита (рисунок 37) при $\text{pH}_{\text{исх.}} 8-12,5$.

а)



б)



в)

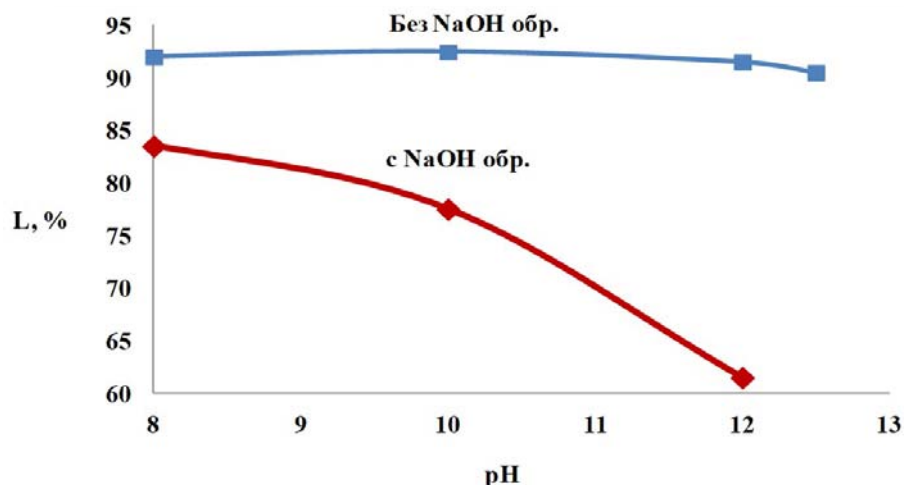
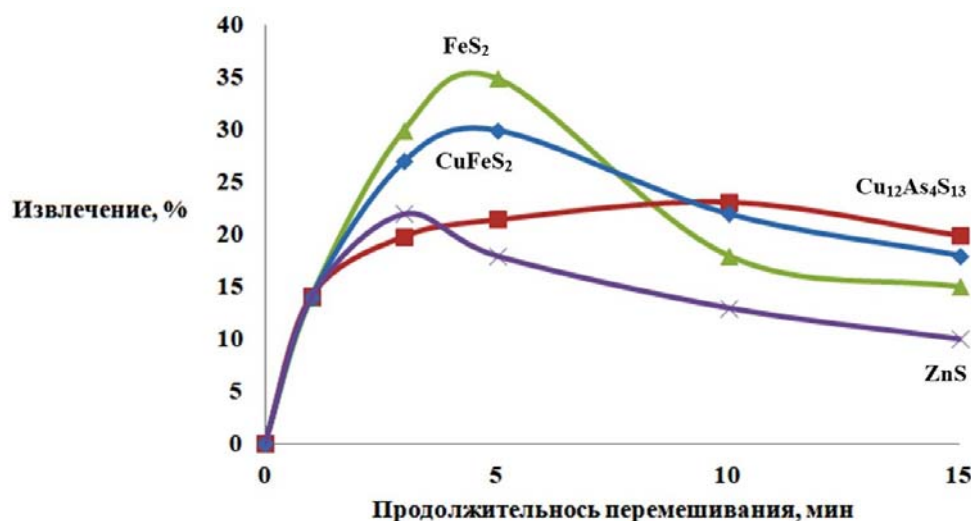


Рисунок 37 – Зависимости флотоактивности (а), абсолютной (б) и относительной (в) адсорбции бутКх на теннантите от $pH_{исх.}$ 8-12,5 – $(Ca(OH)_2)$ при разных условиях подготовки сульфида

В известковой среде наибольшая флотоактивность теннантита наблюдается при $pH_{исх.}$ – 8-10 в условии без NaOH обработки сульфида, а адсорбция бутКх сохраняется на уровне 90 % вплоть до $pH_{исх.}$ – 11.

Установлено, что регуляторы среды – NaOH и $Ca(OH)_2$ влияют на адсорбцию и флотоактивность теннантита, т.е. $Ca(OH)_2$ в сравнении с NaOH сохраняет адсорбцию бутКх и флотоактивность теннантита в более широком диапазоне $pH_{исх.}$ – 8-10.

Изучено влияние продолжительности перемешивания бутКх на флотоактивность теннантита в сравнении с халькопиритом, пиритом и сфалеритом (рисунок 38).



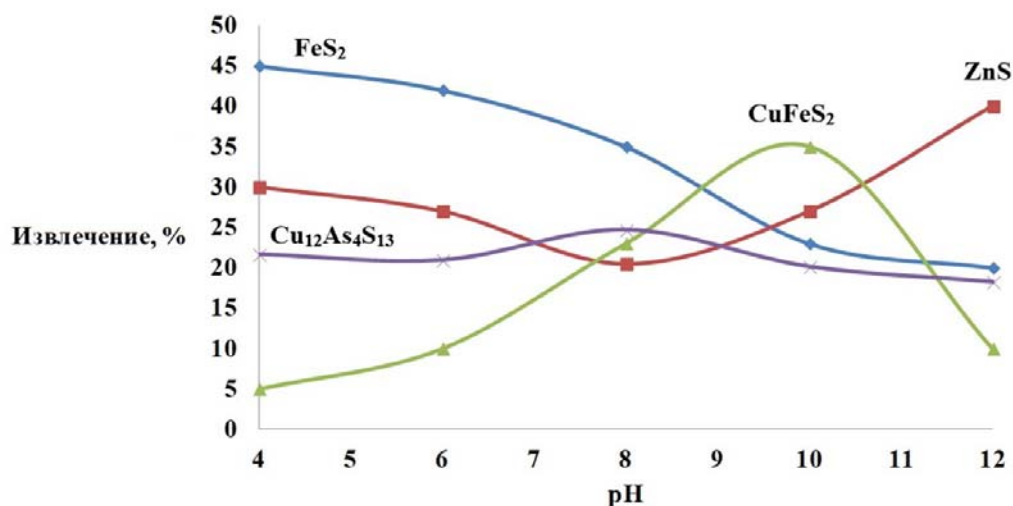
Доверительный интервал среднего значения $\Delta t = 19,04 \pm 4,06$ % (10 мин)

$d = -40+10$ мкм, $C_{\text{букх}} = 10^{-4}$ М, $pH_{\text{исх.}} = 8$ (NaOH), Т:Ж - 1:100

Рисунок 38 – Зависимость извлечения теннантита от продолжительности перемешивания с бутКх в сравнении с халькопиритом, пиритом и сфалеритом в условиях беспенной флотации

Экспериментальными исследованиями установлено, что наибольшее извлечение теннантита (25 %) достигается при продолжительном (10 мин) перемешивании с собирателем. Для пирита, халькопирита и сфалерита необходимо меньшее время контакта (3-5 мин) с собирателем в сравнении с теннантитом.

На рисунке 39 приведены зависимости флотоактивности мономинеральных фракций сульфидных минералов в диапазоне $pH_{\text{исх.}}$ –4, 6, 8, 10, 12.



Доверительный интервал среднего значения $\Delta t = 25,79 \pm 5,64$ % ($pH = 8$)

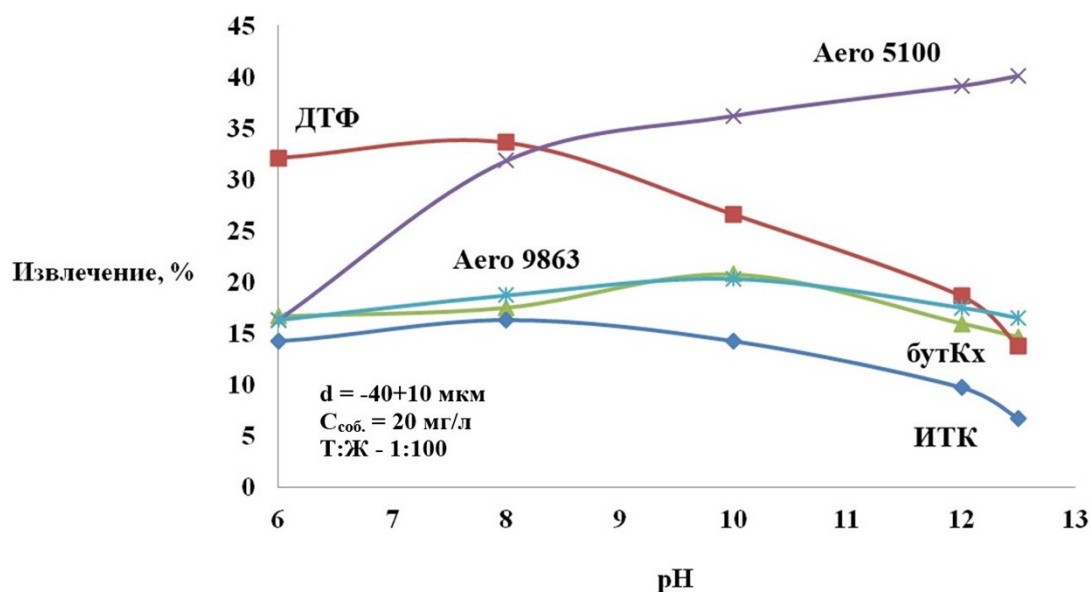
$d = -40+10$ мкм, $C_{\text{бутКх}} = 10^{-4}$ М, Т:Ж - 1:100

продолжительность перемешивания - 10 мин

Рисунок 39 – Флотоактивность сульфидных минералов от $pH_{\text{исх.}}$ среды (4 - H_2SO_4 ; 6, 8, 10, 12 - $NaOH$) в условиях беспенной флотации с бутКх

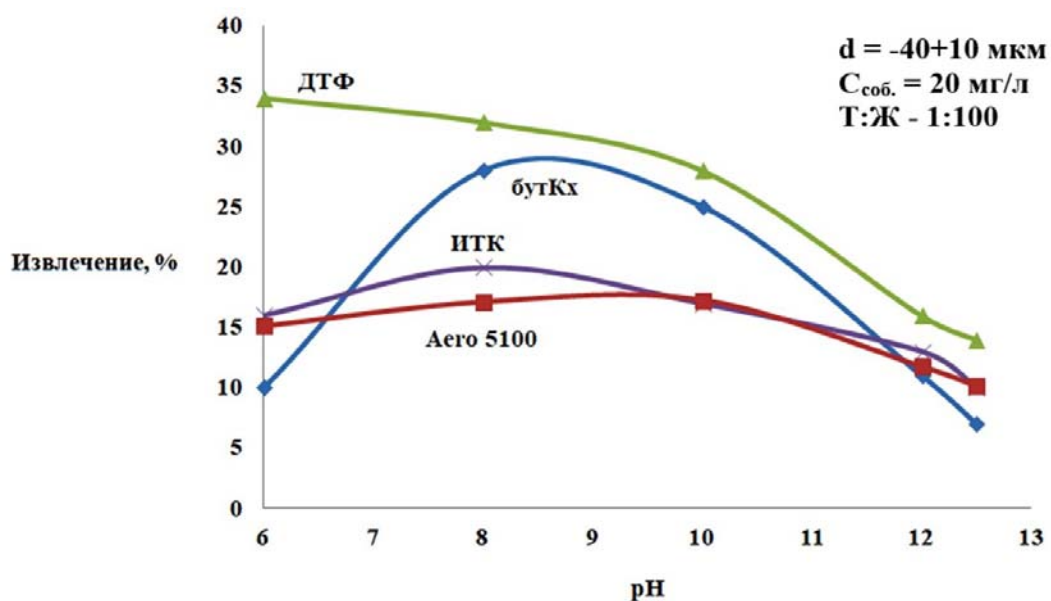
Как видно из рисунка 39, с повышением щелочности среды ($pH_{\text{исх.}} > 9$) флотируемость всех сульфидов снижается, за исключением природно-активированного катионами меди сфалерита. Наибольшее извлечение теннантита и халькопирита с использованием бутКх наблюдается в слабощелочной среде при $pH_{\text{исх.}} = 8$. Природно-активированный сфалерит флотируется в высокощелочной среде $pH_{\text{исх.}} > 11$.

На рисунках 40-43 представлены зависимости флотоактивности теннантита, халькопирита, сфалерита и пирита в диапазоне $pH_{\text{исх.}} = 6, 8, 10, 12, 12,5$ ($Ca(OH)_2$) с сульфгидрильными собирателями – бутКх, ДТФ, ИТК, Аеро 5100, Аеро 9863 в условиях беспенной флотации.



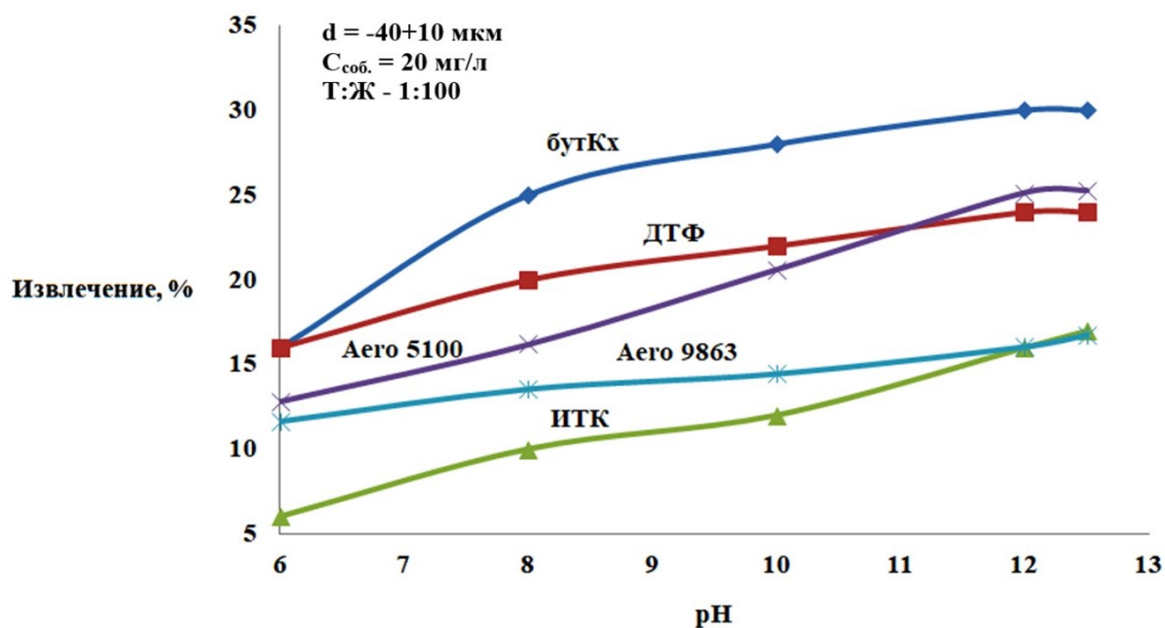
Доверительный интервал среднего значения $\Delta t = 24,23 \pm 6,44 \%$ ($pH_{\text{исх.}} - 8$)

Рисунок 40 – Зависимость флотуемости теннантита при использовании разных сульфгидрильных собирателей в диапазоне $pH_{\text{исх.}} - 6, 8, 10, 12, 12,5$



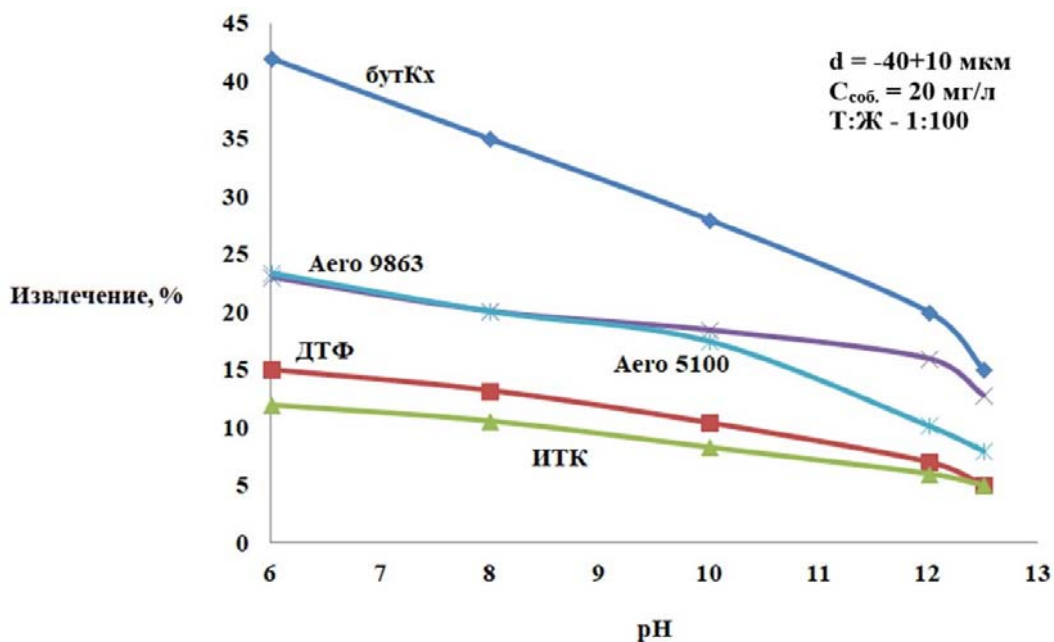
Доверительный интервал среднего значения $\Delta t = 24,27 \pm 6,12 \%$ ($pH - 8$)

Рисунок 41 – Зависимость флотуемости халькопирита при использовании разных сульфгидрильных собирателей в диапазоне $pH_{\text{исх.}} - 6, 8, 10, 12, 12,5$



Доверительный интервал среднего значения $\Delta t = 18,69 \pm 4,45 \%$ ($pH_{\text{исх.}} - 8$)

Рисунок 42 – Зависимость флотуемости сфалерита при использовании разных сульфгидрильных собирателей в диапазоне pH – 6, 8, 10, 12, 12,5



Доверительный интервал среднего значения $\Delta t = 20,17 \pm 6,95 \%$ ($pH_{\text{исх.}} - 8$)

Рисунок 43 – Зависимость флотуемости пирита при использовании разных сульфгидрильных собирателей в диапазоне $pH_{\text{исх.}} - 6, 8, 10, 12, 12,5$

Методом беспенной флотации изучены флотоактивность мономинеральных фракций сульфидов цветных металлов и железа при использовании разных сульфгидрильных собирателей, а именно – бутКх, ДТФ, тионокарбаматов – ИТК, Аеро 5100, Аеро 9863 (рисунки 40-43). Проведенные экспериментальные исследования по изучению флотируемости сульфидов показали:

- наибольшая флотируемость теннантита установлена в слабощелочной среде ($\text{pH} = 8$) при использовании ДТФ, за исключением повышения флотоактивности сульфида в высокощелочной среде ($\text{pH}_{\text{исх.}} > 12$) с Аеро 5100. Флотируемость сфалерита наибольшая в высокощелочной среде ($\text{pH}_{\text{исх.}} > 12$). Согласно представленным зависимостям установлен следующий ряд флотируемости теннантита в слабощелочной среде ($\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$):

ДТФ (33,60 %) > Аеро 5100 (31,80 %) > бутКх (20,80 %) > Аеро 9863 (18,60 %) > ИТК (16,2 %);

- в слабощелочной среде ($\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$) флотируемость халькопирита выше с ДТФ. Повышение щелочности среды ($\text{pH} > 10$) приводит к существенному снижению флотируемости сульфида меди. Установлен следующий ряд флотируемости халькопирита в слабощелочной среде ($\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$):

ДТФ (32,00 %) > бутКх (28,00 %) > ИТК (20,00 %) > Аеро 5100 (17,00 %);

- высокая флотируемость сфалерита наблюдается в высокощелочной среде ($\text{pH} > 12$). В большей степени сфалерит флотируется с бутКх. Установлены следующие ряды флотируемости сфалерита:

при $\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$: ИТК (8,00 %) < Аеро 9863 (13,55 %) < Аеро 5100 (16,19 %) < ДТФ (20,00 %) < бутКх (25,00 %);

при $\text{pH}_{\text{исх.}} = 12,5$: бутКх (30,00 %) > Аеро 5100 (25,23 %) > ДТФ (24,00 %) > Аеро 9863 (16,71 %) > ИТК (16,00 %).

- флотируемость сульфидов меди наибольшая в слабощелочных средах, для пирита установлен следующий ряд флотируемости при $\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$:

бутКх (35,00 %) > Aero 9863 (20,14 %) $\geq$ Aero 5100 (20,09 %) > ДТФ (13,20 %) > ИТК (10,60 %).

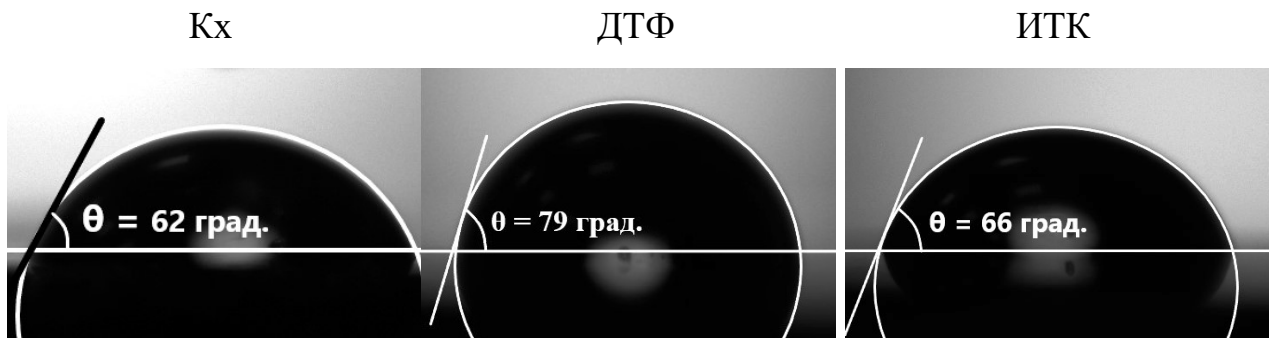
Полученные экспериментальные зависимости флотируемости теннантита, халькопирита, сфалерита и пирита при разных реагентных режимах показали, что наибольшая разница в извлечении при флотации теннантита и пирита, достигается при использовании ДТФ и ИТК. Установлено, что при флотации теннантита, халькопирита, пирита и сфалерита ИТК в большей степени оказывает селективное действие на сульфиды меди. Разница в извлечении пирита между ИТК и бутКх при $\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$ составляет в среднем 25 %. Таким образом, установлено, что ДТФ и ИТК увеличивает разницу флотируемости сульфидов между пиритом и теннантитом, халькопиритом, сфалеритом в сравнении с бутКх, Aero 5100 и Aero 9863.

3.6 Исследование смачиваемости поверхности сульфидных минералов

3.6.1 Краевой угол смачивания

Измерение краевого угла смачивания прямой метод изучения смачиваемости твердой поверхности. На рисунке 44 представлены результаты экспериментальных измерений краевого угла смачивания на шлифах кристаллического теннантита и пирита месторождений Уральского региона с обработкой поверхности сульфидов сульфгидрильными собирателями – бутКх, ДТФ, ИТК в диапазоне $\text{pH}_{\text{исх.}} = 6, 8, 10, 12, 12,5$, $\text{C}_{\text{исх.}} = 10^{-4}$ М, продолжительность контакта капли воды с обработанной поверхностью составляет 3 мин.

Теннантит



Пирит

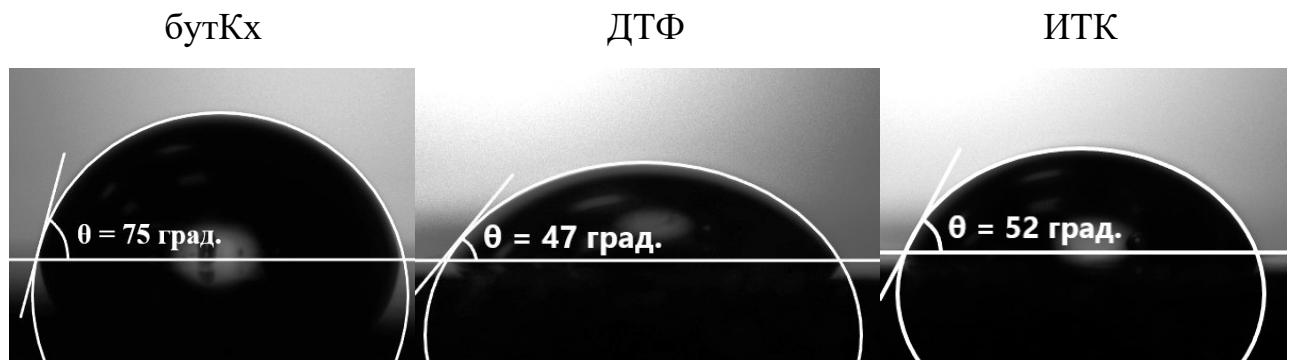
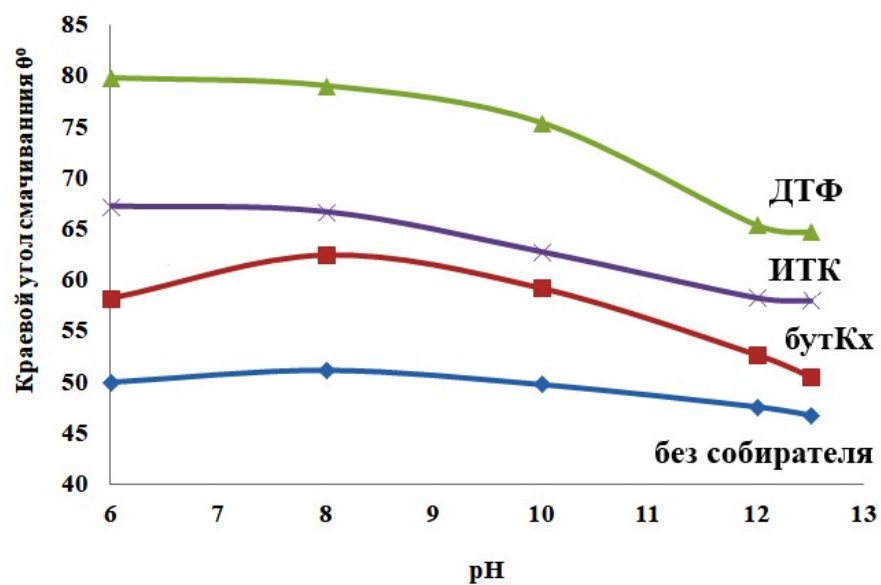


Рисунок 44 – Сравнительный анализ краевых углов смачивания теннантита и пирита при $\text{pH}_{\text{исх.}} = 8$, полученных на приборе САМ 101

а)



б)

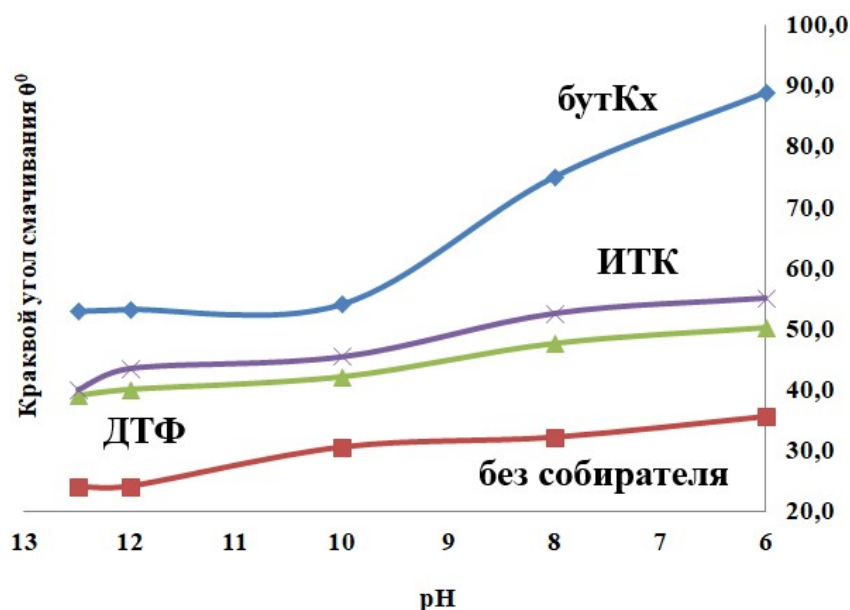


Рисунок 45 – Зависимости краевого угла смачивания теннантита (а) и пирита (б) от $\text{pH}_{\text{исх.}} \text{ среды}$ при разных реагентных режимах

Полученные экспериментальные зависимости краевого угла смачивания теннантита и пирита с обработкой поверхности сульфидов сульфгидрильными собирателями – бутКх, ДТФ, ИТК, а также в условиях исходной поверхности (без обработки) при разных значениях pH среды показали, со снижением кислотности среды величина краевого угла смачивания пирита снижается. Наибольший краевой угол на пирите наблюдается при $\text{pH}_{\text{исх.}} = 6$ с бутКх и составляет 89 град., что согласуется закономерностями адсорбции и флотоактивности сульфида. В большей степени гидратированность пирита меньше на 27 град. с ДТФ и на 22 град с ИТК в сравнении с бутКх (рисунок 45).

Таблица 5 – Результаты экспериментальных измерений краевых углов смачивания теннантита и пирита с сульфгидрильными собирателями (рН – 8)

Минерал	Краевой угол смачивания θ°			
	Без собирателя	бутКх	ДТФ	ИТК
Теннантит	51,20	62,44	79,00	66,70
Пирит	32,10	75,11	47,60	52,60

Краевой угол смачивания на поверхности теннантита закономерно снижается в среднем на 12-15 град с повышением щелочности среды (рН > 8). Наибольшая величина краевого угла смачивания на теннантите с бутКх в диапазоне рН – 6, 8, 10, 12, 12,5 наблюдается только при рН – 8 и составляет более 62 град. (таблица 5). На теннантите дитиофосфат и тионокарбамат обеспечивают наиболее высокую величину краевого угла смачивания 79 и 67 град. против 62 град. в большем диапазоне рН 6-8 в сравнении с бутКх.

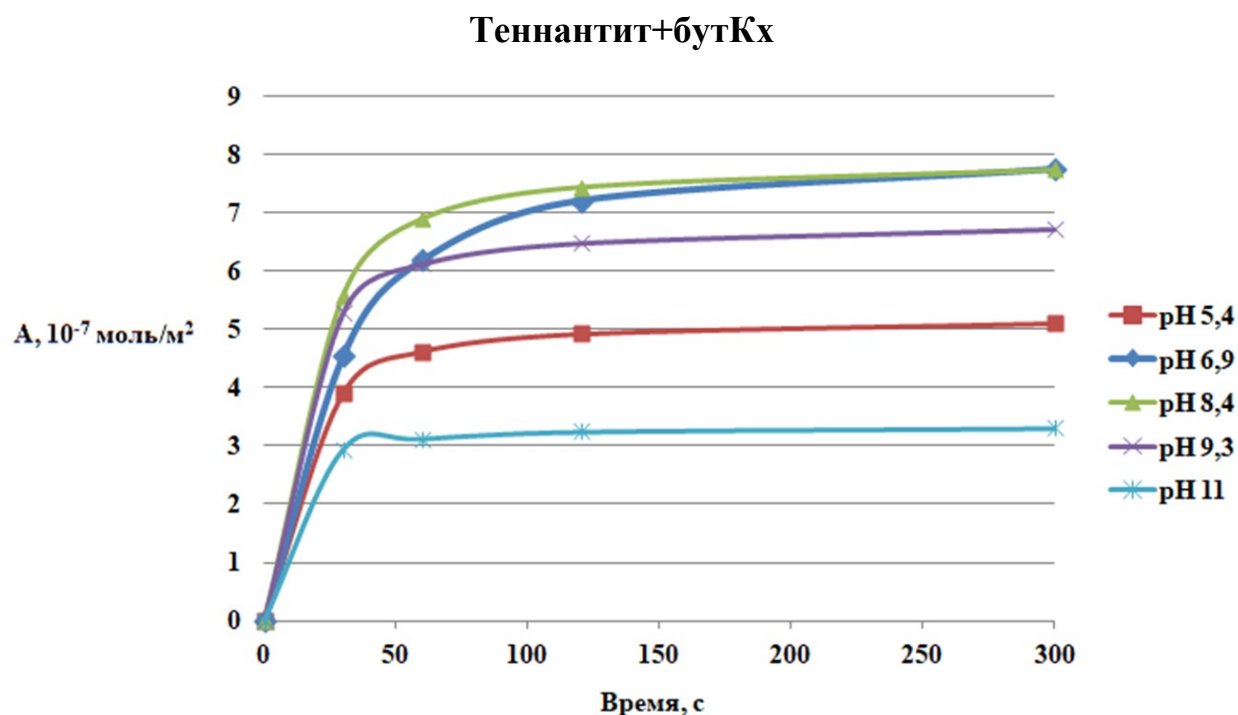
Таким образом, установлено, что в слабощелочной среде (рН – 8) в условиях наиболее высокой флотуируемости теннантита, бутКх не обеспечивает большую разницу в величинах краевого угла смачивания теннантита и пирита в сравнении с ДТФ и ИТК.

3.7 Адсорбция сульфгидрильных собирателей на поверхности сульфидных минералов в статических условиях

3.7.1 Изучение кинетики адсорбции сульфгидрильных собирателей на поверхности теннантита при разных pH

Исследования по изучению кинетики адсорбции собирателей проведены на мономинеральной фракции теннантита крупностью -71+40 мкм при концентрации собирателей 10^{-4} М, Т:Ж – 1:100 и температуре раствора 20 °С. На рисунке 46 представлены кинетические зависимости адсорбции бутилового ксантогената и диизобутилового дитиофосфата на теннантите при разных значениях pH. Величины адсорбции рассчитаны с учетом удельной поверхности минерала.

а)



б)

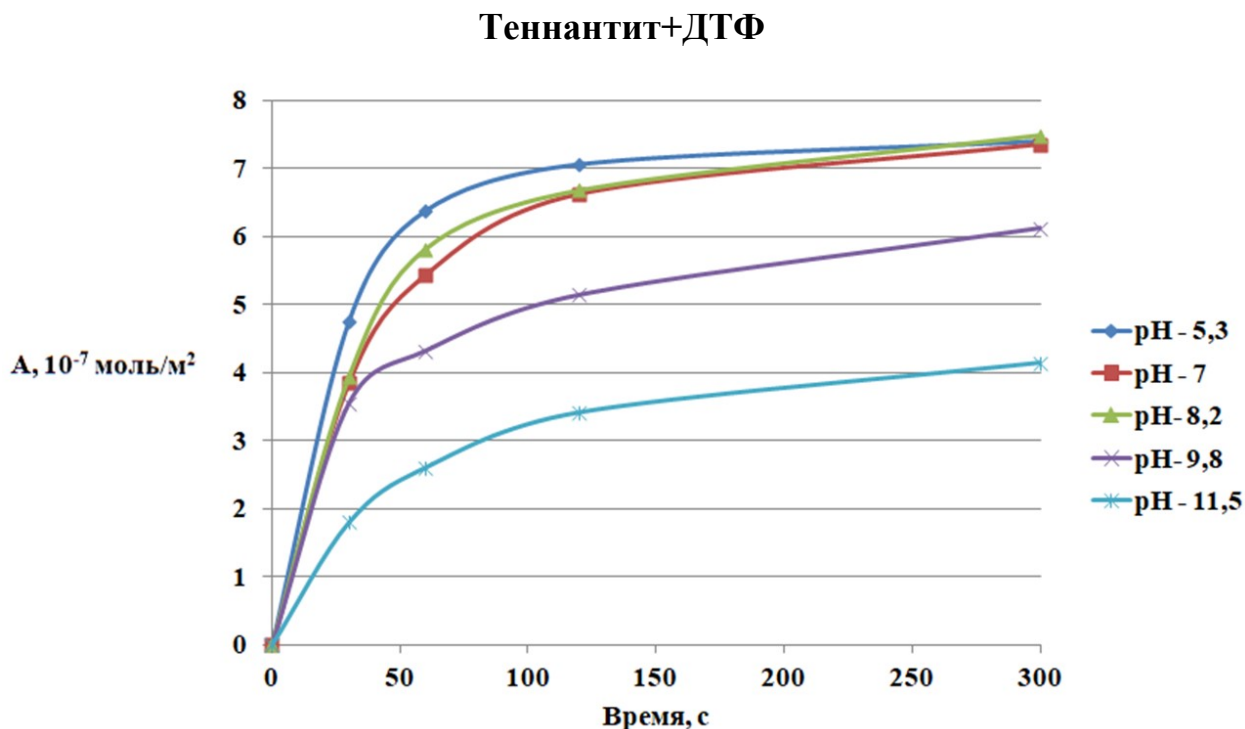


Рисунок 46 – Кинетика адсорбции бутКх и ДТФ на теннантите при разных значениях pH

Полученные зависимости кинетики адсорбции бутКх и ДТФ на теннантите в статических условиях при комнатной температуре показали, что скорость адсорбции бутКх на теннантите выше при pH – 8. С повышением щелочности среды pH > 9,5 кинетика адсорбции существенно снижается.

Установлено, что кинетические кривые адсорбции выходят на плато при концентрации 10^{-4} М за 5 и 3 мин, что связано с высокой удельной поверхностью теннантита и силикатной «шубой» присутствующей на поверхности сульфида.

Установлено, что скорость адсорбции ДТФ на теннантите выше в большем диапазоне pH (5,3-8,2) в сравнении с бутКх. В высокощелочных средах кинетика адсорбции и бутКх и ДТФ закономерно снижается. Таким образом, для последующих исследований кинетики адсорбции собирателей на сульфидах в статических условиях оптимальная щелочность среды принята pH – 8.

На рисунке 47 представлен пример определения константы скорости адсорбции собирателя на поверхности теннантита.

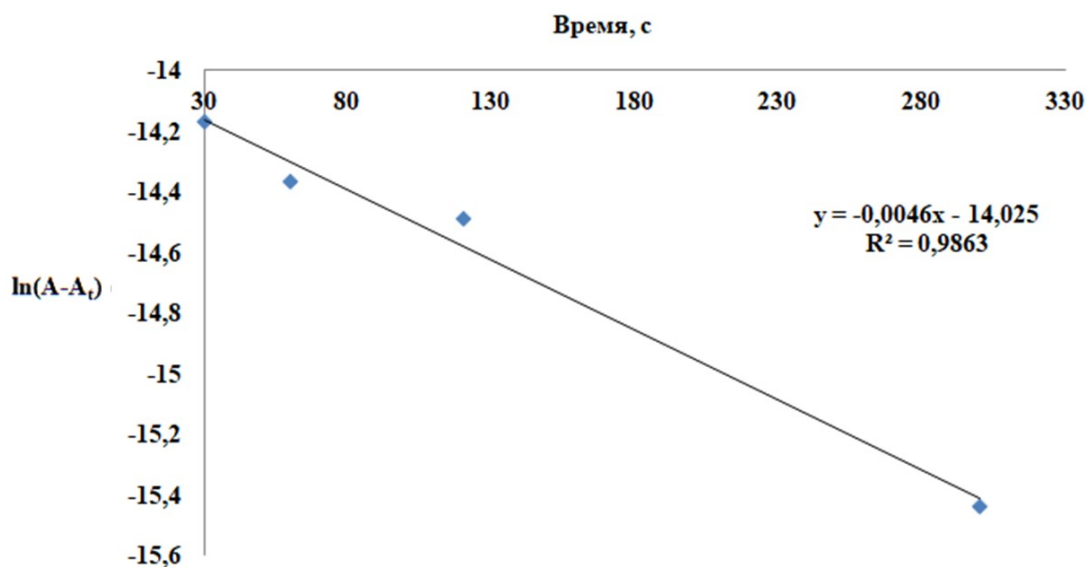


Рисунок 47 – Линейная кинетическая зависимость адсорбции бутКх на теннантите в полулогарифмических координатах

Как видно из рисунка 47, значения константы скорости адсорбции определялась по углу наклона прямой в полулогарифмических координатах $\ln(A - A_t) = f(t)$.

В таблице 6 приведены значения констант скорости адсорбции бутКх и ДТФ на теннантите в диапазоне рН 5, 7, 8, 11.

Таблица 6 – Константы скорости адсорбции бутКх и ДТФ на теннантите

Собиратель	К, моль/м ² ·с				
бутКх	0,0038	0,0042	0,0052	0,0046	0,0035
ДТФ	0,0119	0,0120	0,0119	0,0088	0,0070
рН	5,3	7,0	8,2	9,8	11,5

Установлено, что константа скорости адсорбции бутКх на теннантите выше при рН – 8 и составляет 0,0052 моль/м²·с, для ДТФ наибольшая константа скорости адсорбции на теннантите приходится на большем

диапазоне pH – 5,3; 7,0; 8,2 и составляет 0,0120 моль/м²·с, что выше в сравнении с бутКх в 2,3 раза.

3.7.2 Кинетические исследования адсорбции в диапазоне температуры сульфгидрильных собирателей на теннантите и пирите

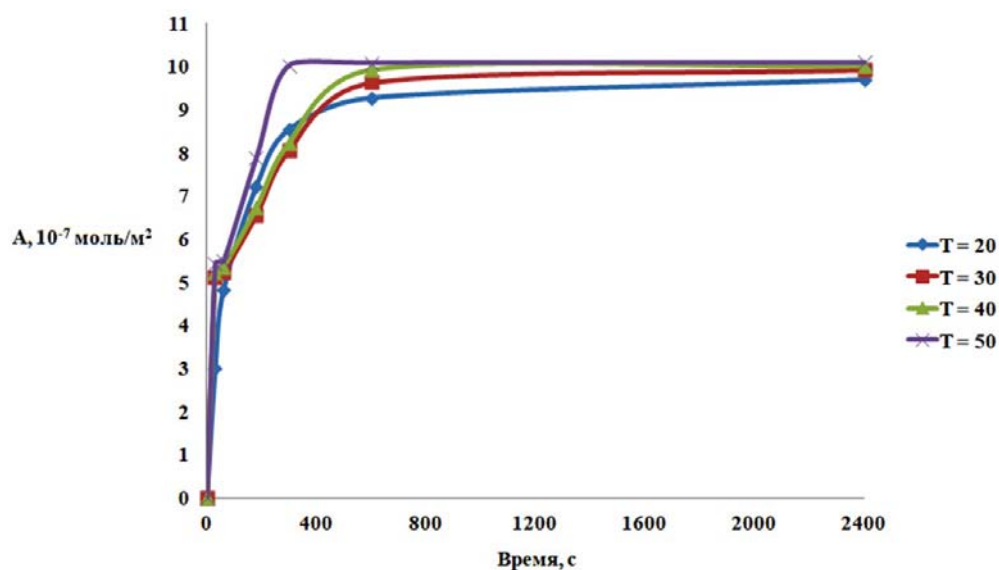
В статических условиях выполнены исследования кинетики адсорбции сульфгидрильных собирателей – бутКх, ДТФ, ИТК на теннантите и пирите на автоматизированной установке с термостатированной ячейкой в слабощелочной среде (pH_{исх.} – 8).

Целью данных исследований является установление лимитирующей стадии адсорбции, которая необходима для уточнения механизма действия собирателей на изучаемых сульфидных минералах.

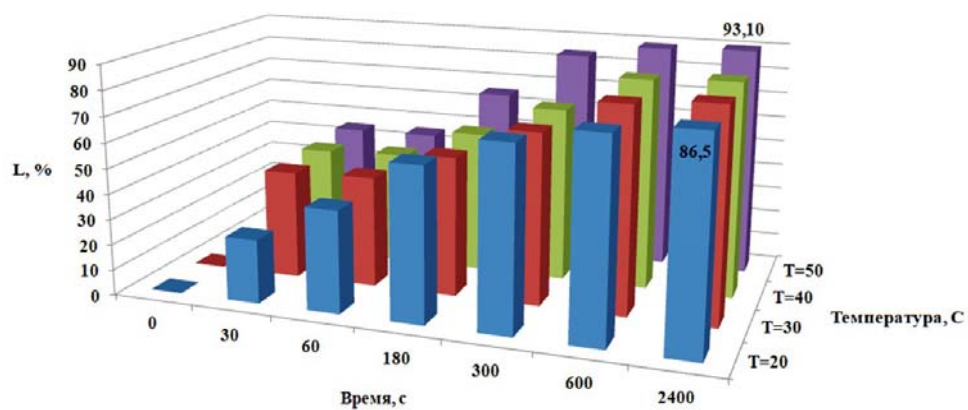
На рисунках 48-50 представлены зависимости кинетики адсорбции, и константы скорости адсорбции бутКх, ДТФ, ИТК на теннантите в полулогарифмических координатах от температуры раствора собирателя при pH – 8.

Теннантит+бутКх

а)



б)



в)

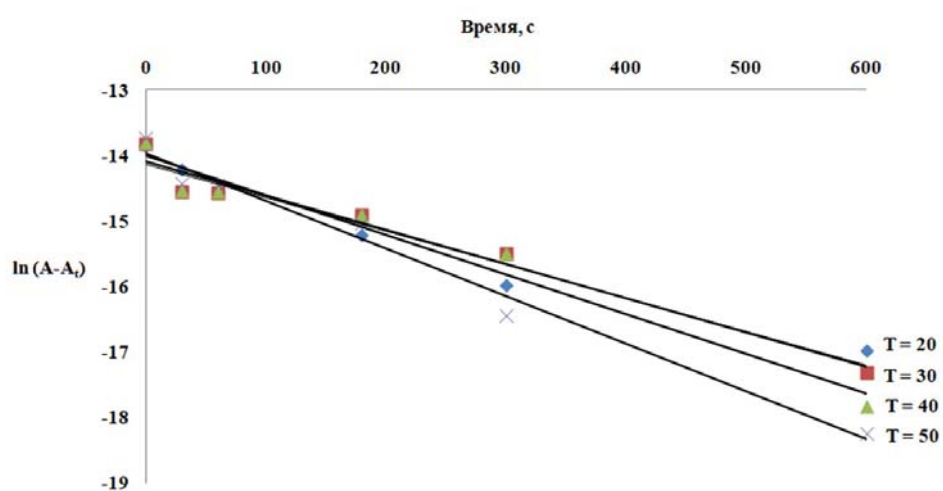
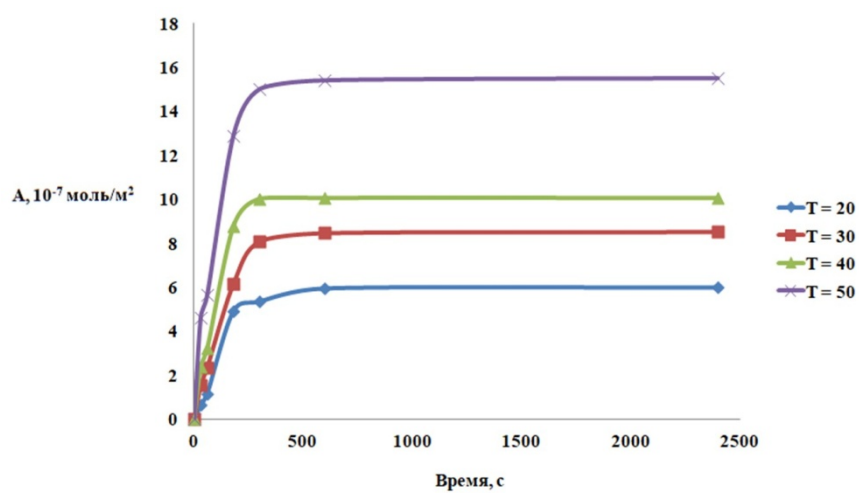


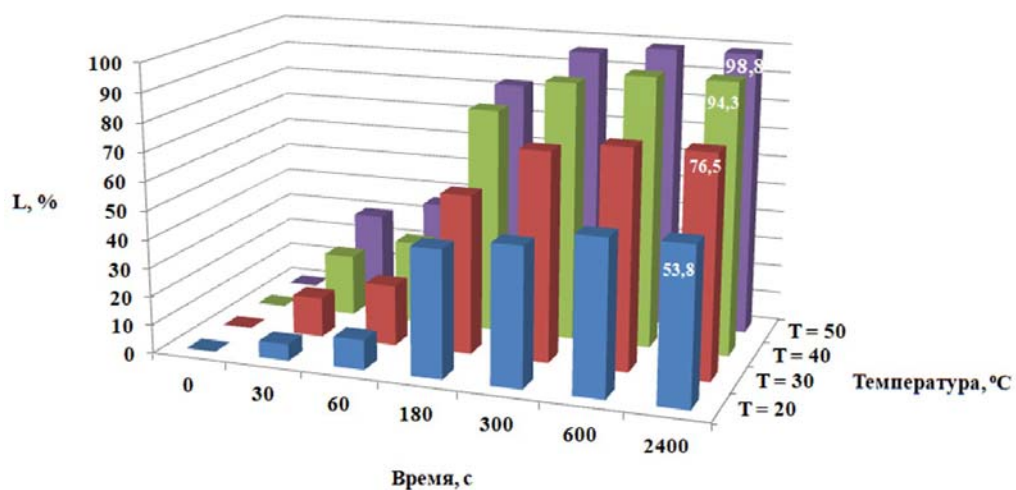
Рисунок 48 – Зависимости кинетики (а, б) и константы скорости адсорбции (в) бутКх на теннантите от температуры раствора собирателя при рН – 8

Теннантит+ДТФ

а)



б)



в)

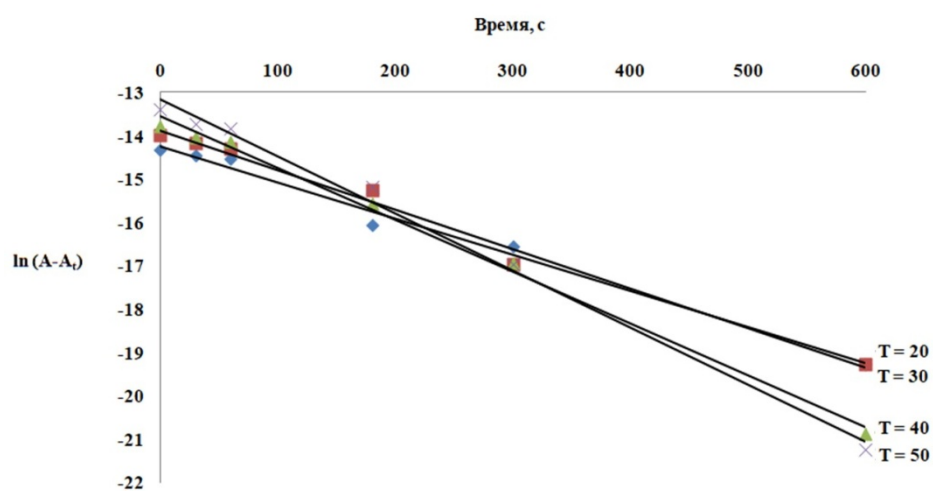
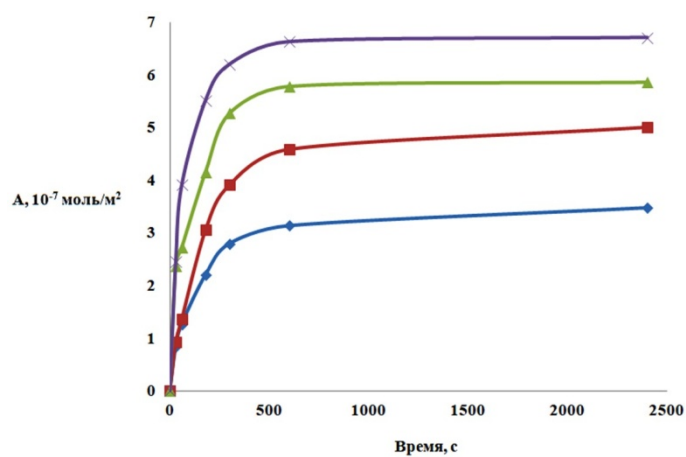


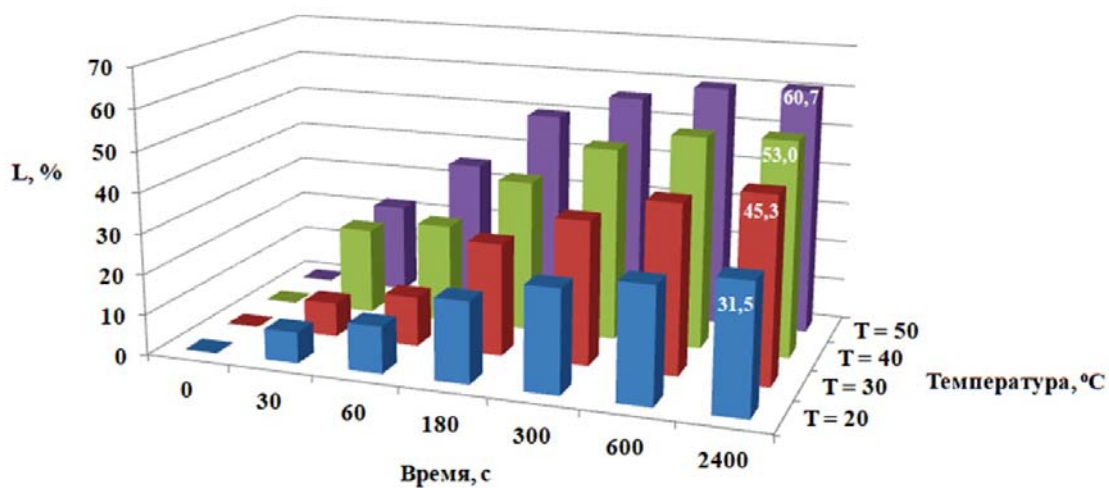
Рисунок 49 – Зависимости кинетики (а, б) и константы скорости адсорбции (в) ДТФ на теннантите от температуры раствора собирателя при рН – 8

Теннантит+ИТК

а)



б)



в)

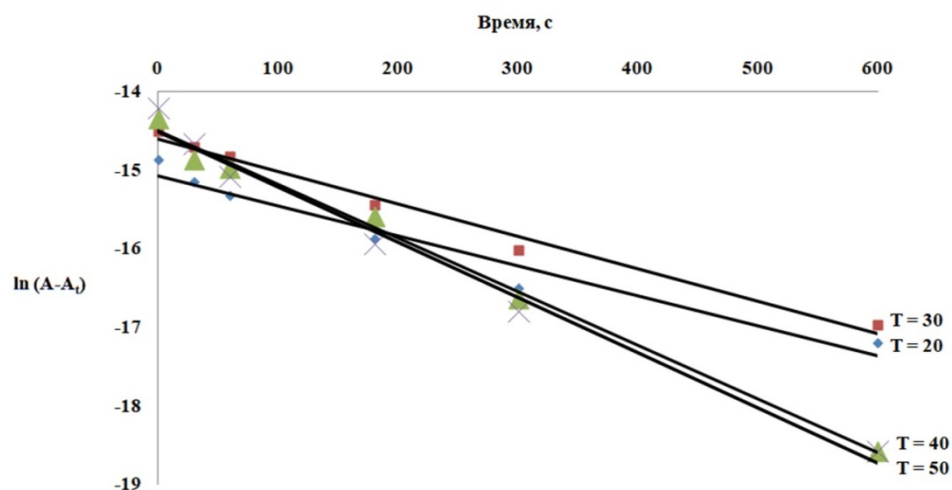


Рисунок 50 – Зависимости кинетики (а, б) и константы скорости адсорбции (в) ИТК на теннантите от температуры раствора собирателя при рН – 8

В таблице 7 представлены величины константы скорости адсорбции разных сульфгидрильных собирателей на поверхности теннантита.

Таблица 7 – Константы скорости адсорбции сульфгидрильных собирателей на поверхности теннантита

Минерал	Собиратель	Константа скорости адсорбции, моль/(м ² ·с)			
		T = 20 °C	T = 30 °C	T = 40 °C	T = 50 °C
Теннантит	бутКх	0,0051	0,0052	0,0060	0,0072
	ДТФ	0,0084	0,0091	0,0120	0,0132
	ИТК	0,0038	0,0041	0,0068	0,0070

Наибольшая константа скорости адсорбции приходится на ДТФ, которая в среднем в 2 раза больше, чем у бутКх и ИТК. По результатам экспериментальных исследований получен следующий ряд величин константы скорости адсорбции на поверхности теннантита:

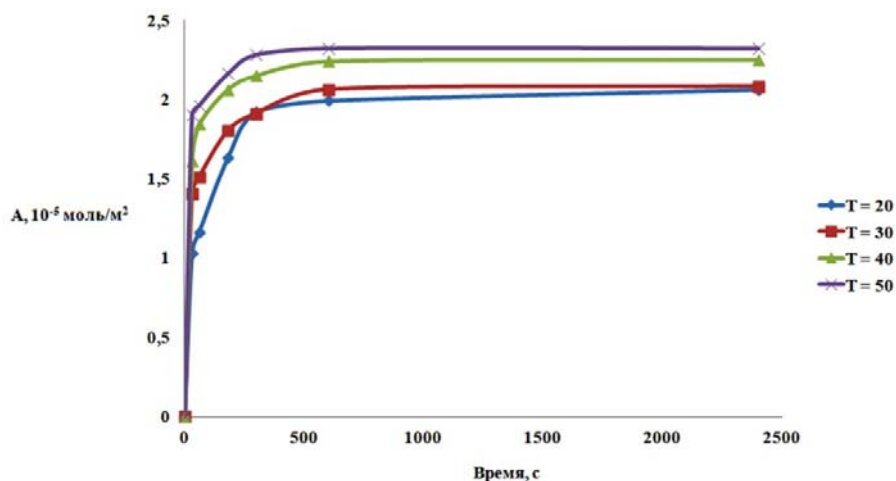
диизобутиловый дитиофосфат > бутиловый ксантогенат >
> О-изопропил-N-метилтиокарбамат.

Таким образом, полученные результаты изучения кинетики адсорбции и константы скорости адсорбции бутКх, ДТФ и ИТК на теннантите показывают, что скорость адсорбции ДТФ выше в сравнении и бутКх и ИТК.

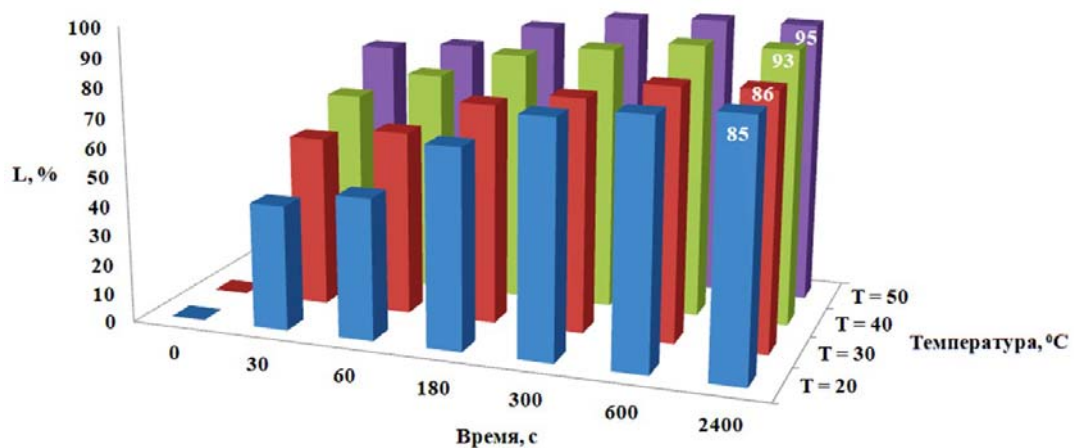
На рисунках 51-53 представлены зависимости кинетики адсорбции и константы скорости адсорбции бутКх, ДТФ, ИТК на пирите от температуры раствора собирателя при рН – 8.

Пирит+бутКх

а)



б)



в)

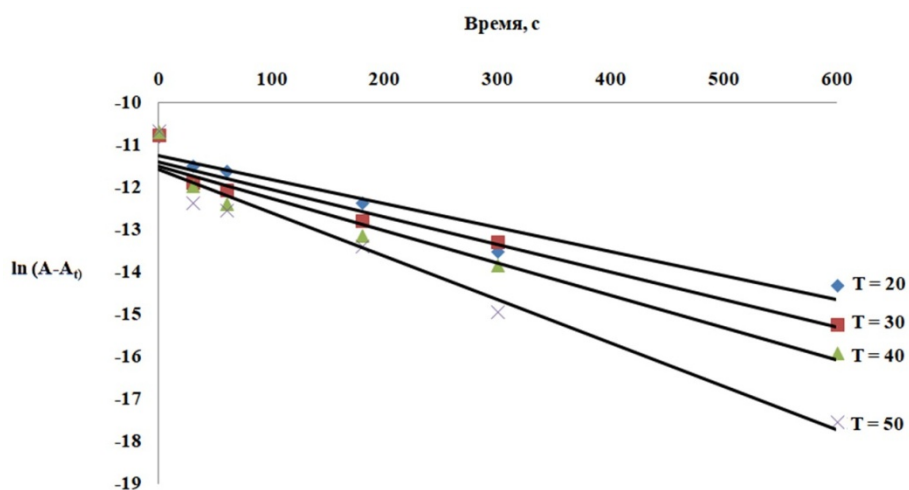
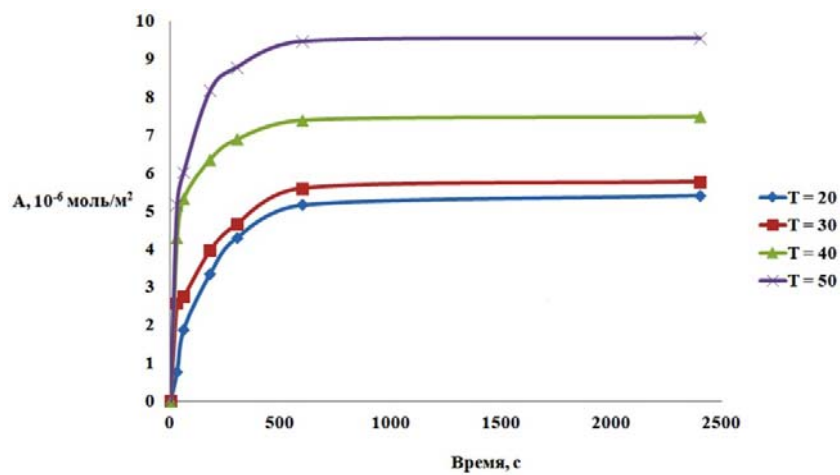


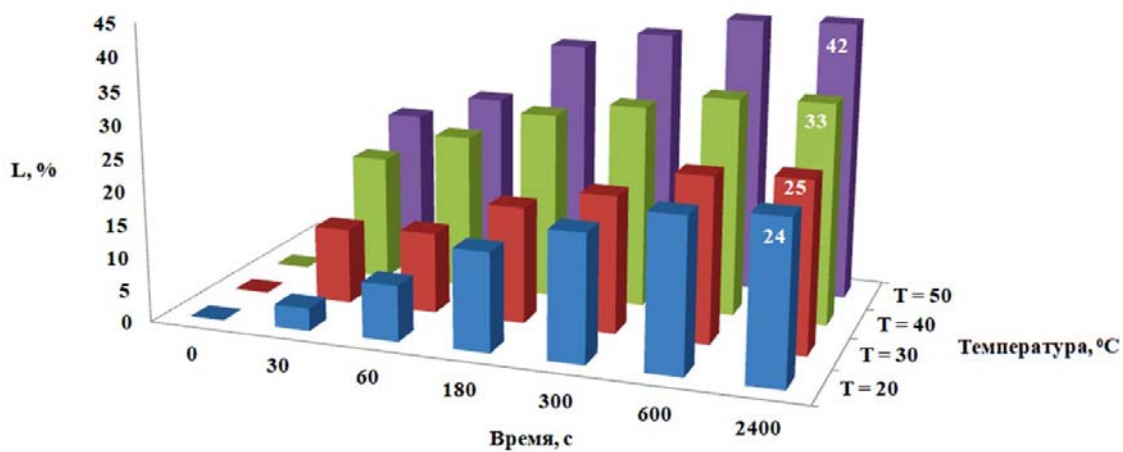
Рисунок 51 – Зависимости кинетики (а, б) и константы скорости адсорбции (в) бугКх на пирите от температуры раствора собирателя при рН – 8

Пирит+ДТФ

а)



б)



в)

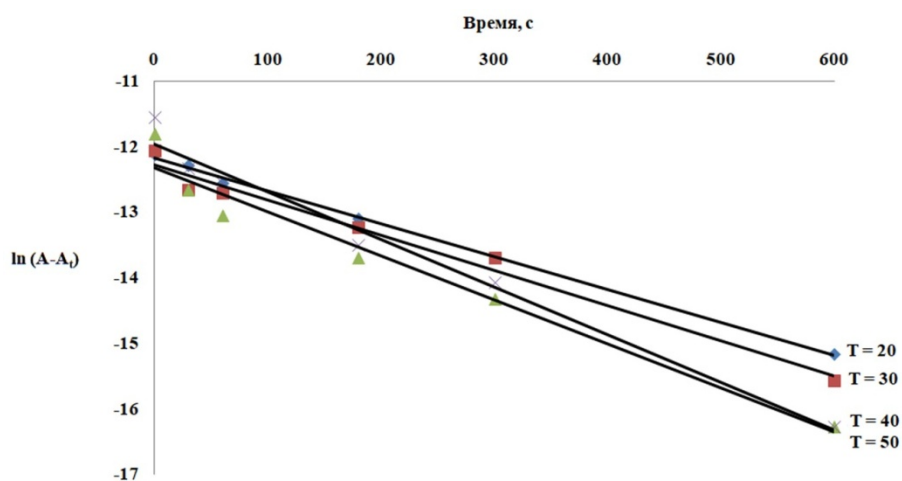
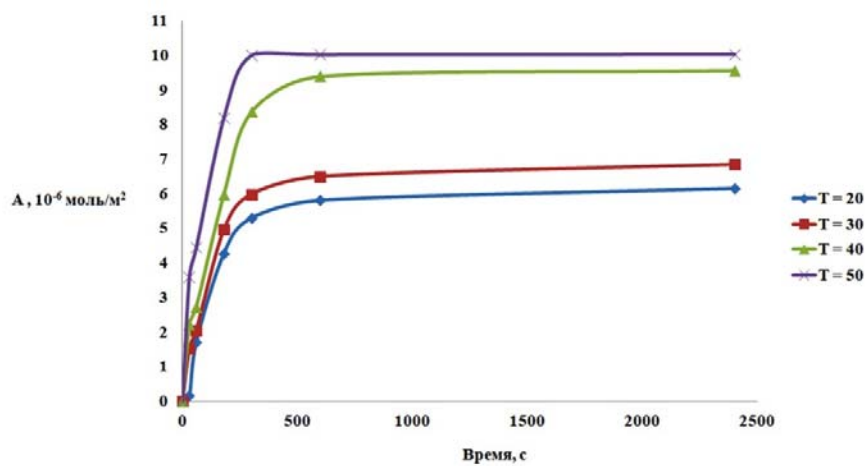


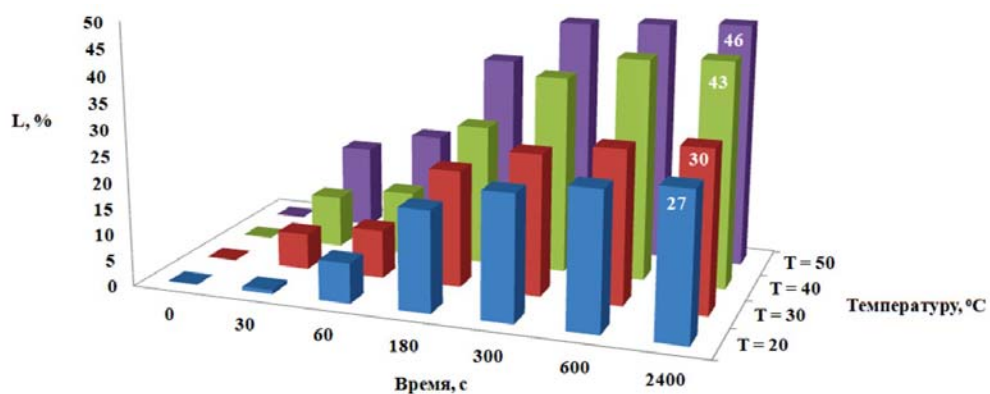
Рисунок 52 – Зависимости кинетики (а, б) и константы скорости адсорбции (в) ДТФ на пирите от температуры раствора собирателя при рН – 8

Пирит+ИТК

а)



б)



в)

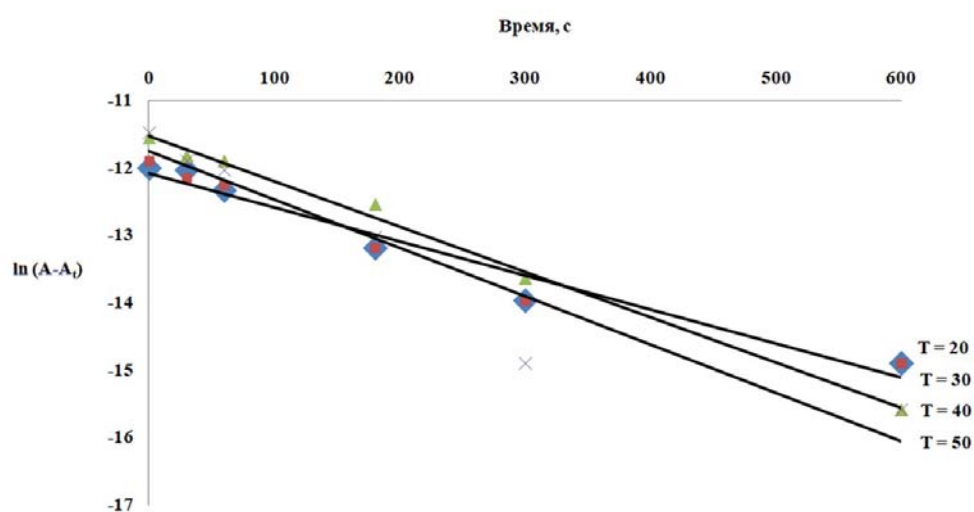


Рисунок 53 – Зависимости кинетики (а, б) и константы скорости адсорбции (в) ИТК на пирите от температуры раствора собирателя при рН – 8

В таблице 8 приведены константы скорости адсорбции бутКх, ДТФ, ИТК на пирите при рН – 8.

Таблица 8 – Константы скорости адсорбции сульфгидрильных собирателей на поверхности пирита

Минерал	Собиратель	Константа скорости адсорбции, моль/(м ² ·с)			
		T = 20 °C	T = 30 °C	T = 40 °C	T = 50 °C
Пирит	бутКх	0,0085	0,0090	0,0095	0,0103
	ДТФ	0,0023	0,0053	0,0067	0,0072
	ИТК	0,0027	0,0051	0,0067	0,0071

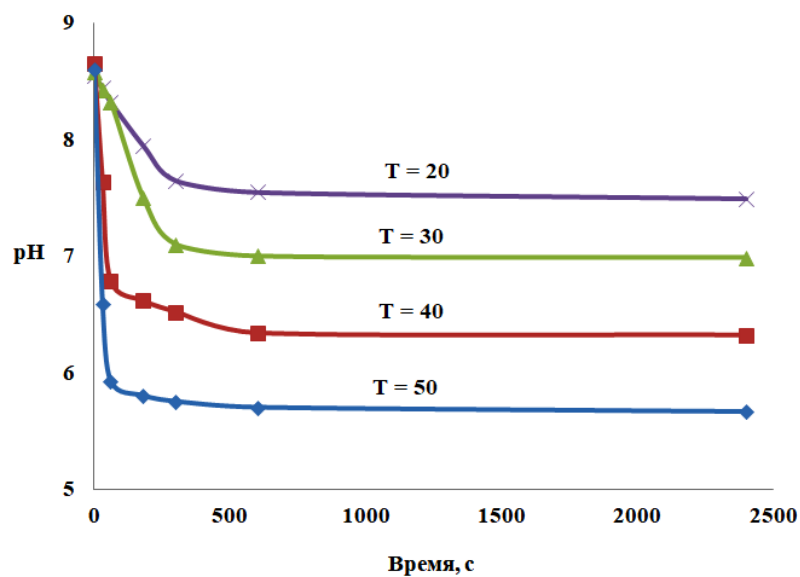
Наибольшей константой скорости адсорбции на пирите обладает бутКх (0,0085 моль/м²·с), которая больше в 3,6 раз в сравнении с ДТФ и ИТК. Получен следующий ряд константы скорости адсорбции собирателей на поверхности пирита: бутиловый ксантогенат > О-изопропил-N-метилтиокарбамат > диизобутиловый дитиофосфат.

Константа скорости адсорбции бутКх на теннантите (0,0051 моль/м²·с) и пирите (0,0057 моль/м²·с) сопоставимы, что указывает на одновременную адсорбцию бутКх на поверхности теннантита и пирита. Константа адсорбции ДТФ на теннантите составляет 0,0084 моль/м²·с, а на пирите 0,0023 моль/м²·с, т.е. на теннантите константа адсорбции в 3,6 раза больше чем на пирите, следовательно при использовании ДТФ во флотации его адсорбция протекает быстрее на теннантите, чем на пирите.

При использовании ИТК константа скорости адсорбции на теннантите составляет 0,0038 моль/м²·с, а на пирите 0,0027 что в 1,5 раза ниже. Адсорбция ИТК на поверхности теннантита протекает быстрее, чем на пирите. Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований кинетики адсорбции бутКх, ДТФ, ИТК на теннантите и пирите показывают наибольшее сродство ДТФ и ИТК на теннантит.

На рисунке 54 представлены зависимости величины рН и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от продолжительности перемешивания теннантита при разной температуре раствора собирателя.

а)



б)

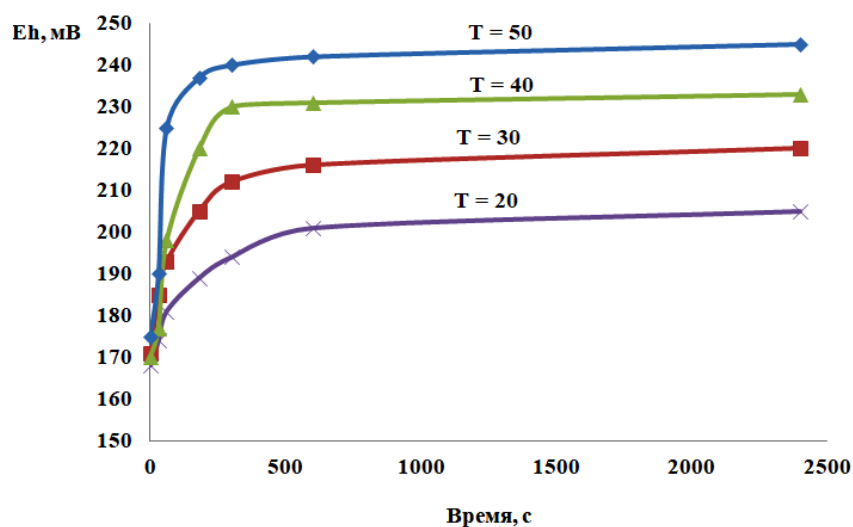


Рисунок 54 – Зависимости величины pH (а) и Eh (ОВП) (б) от продолжительности перемешивания теннантита с раствором собирателя при разной температуре

Установлено, что с повышением температуры раствора собирателя величина pH снижается. При 20 °C pH снижается на 1 ед. с 8,5 до 7,5, а при 40

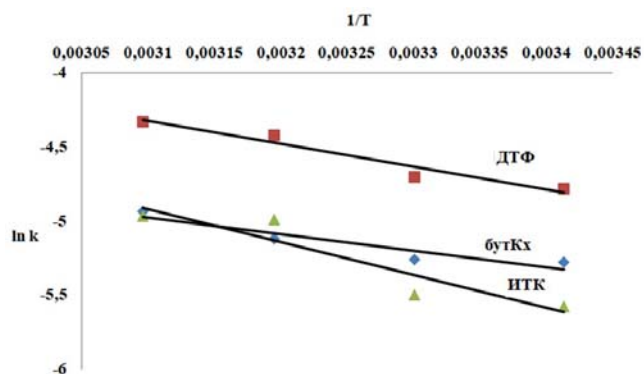
°С уже на 2 ед. с рН 8,5 до 6,5, что указывает на интенсивное окисление сульфида, которое приводит к изменению ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы и окислительно-восстановительного потенциала. Известно, что [19, 20, 32] окисление сульфидной серы приводит к образованию гаммы анионных серосодержащих соединений, которые затрудняют адсорбцию собирателей и флотацию сульфидных минералов. Пирит наиболее флотоактивен в кислых средах при рН 4-6 и E_h +220-250 мВ, а сульфиды меди при рН 8-9,5 и E_h +160-180 мВ. Интенсивное окисление сульфидов может привести к существенному изменению рН и E_h среды сопровождающей неселективной адсорбцией собирателей на сульфидах цветных металлов и железа, тем самым снижается селективность процесса флотации.

3.7.3 Определение энергии активации активированной адсорбции

Энергия активации активированной адсорбции $E_{адс}$ характеризует закрепление на поверхности минералов химических соединений. Чем ниже значение $E_{адс}$, тем больше вероятность протекания реакции на поверхности минералов, при $E_{адс} > 0$ адсорбция называется активированной. Кажущаяся энергия активации активированной адсорбции определялась из уравнения Аррениуса в координатах $\ln(k) = f(\frac{1}{T})$. Энергия активации активированной адсорбции определена через тангенс угла наклона прямой $tg\alpha = -\frac{Ea}{R}$.

На рисунке 55 представлены линейные температурные зависимости для определения энергии активации активированной адсорбции.

а)



б)

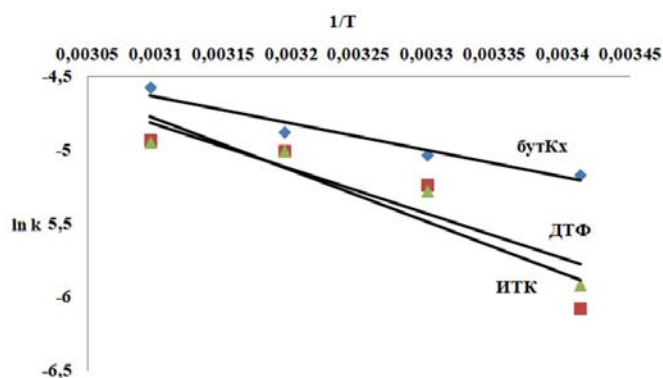


Рисунок 55 – Линейные температурные зависимости в полулогарифмических координатах для определения энергии активации активированной адсорбции на теннантите (а) и пирите (б)

В таблицах 9-10 представлены параметры кинетики адсорбции собирателей на поверхности теннантита и пирита.

Таблица 9 – Уравнения Аррениуса

Собиратель	$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$	
	Теннантит	Пирит
бутиловый ксантогенат	$k = 7,9 \cdot e^{-1103,7/T}$	$k = 9,6 \cdot e^{-594,7/T}$
диизобутиловый дитиофосфат	$k = 15,75 \cdot e^{-1542,9/T}$	$k = 10,05 \cdot e^{-3506,8/T}$
О-изопропил-N-метилтионокарбамат	$k = 10,10 \cdot e^{-2214,2/T}$	$k = 10,01 \cdot e^{-3037/T}$

Таблица 10 – Параметры термодинамики адсорбции собирателей на поверхности минералов

Собиратель	Энергия активации адсорбции, КДж/моль	
	Теннантит	Пирит
бутиловый ксантогенат	9,17	4,94
диизобутиловый дитиофосфат	12,82	29,14
О-изопропил-N-метилтионокарбамат	18,40	25,24

Повышение величины адсорбции с ростом температуры раствора собирателя свидетельствует об активированной форме адсорбции ($E_{\text{адс.}} > 0$).

Линейные температурные зависимости в полулогарифмических координатах бутКх, ДТФ и ИТК на теннантите показали, что в интервале температуры 20-30 °С наблюдается переход процесса из кинетической области процесса в диффузионный. При переходе наблюдается изменение углового коэффициента, идентифицирующие лимитирующую стадию адсорбции изучаемых собирателей.

Полученные экспериментальные значения энергии активированной адсорбции сульфгидрильных собирателей на теннантите и пирите образуют следующий ряд:

диизобутиловый дитиофосфат > О-изопропил-N-метилтионокарбамат > бутиловый ксантогенат.

На поверхности и теннантита и пирита адсорбируется бутКх, который обладает наименьшей энергией активации активированной адсорбции (9,17 и 4,94 КДж/моль) и лимитруется внешней диффузией. Энергия активации активированной адсорбции диизобутилового дитиофосфата на пирите в 1,6 раз больше, чем на теннантите и равна 29,14 КДж/моль против 12,82 КДж/моль, а при использовании О-изопропил-N-метилтионокарбамат в 1,3

раза больше 25,24 КДж/моль против 18,40 КДж/моль. Адсорбция ДТФ и ИТК на теннантите лимитируется внешней диффузией.

Дитиофосфат и тионокарбамат на пирите обладают наибольшими значениями величины энергии активации активированной адсорбции, что указывает на лимитирующую стадию – переходная область. Установленные различия параметров адсорбции ДТФ и ИТК на теннантите и пирите свидетельствуют об избирательной адсорбции этих собирателей на поверхности сульфидов цветных металлов и железа в сравнении с бутКх.

Таким образом, кинетические исследования адсорбции бутКх, ДТФ, ИТК на теннантите и пирите позволили установить термодинамические параметры, которые свидетельствуют об активированной адсорбции собирателей, которая на теннантите лимитируется внешней диффузией, в отличие от пирита.

3.8 Изучение взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью сульфидных минералов методом ИК спектроскопии

На рисунке 56 приведены ИК спектры исходного теннантита и сфлотированного в концентрат трубки Халлимонта с разными реагентными режимами.

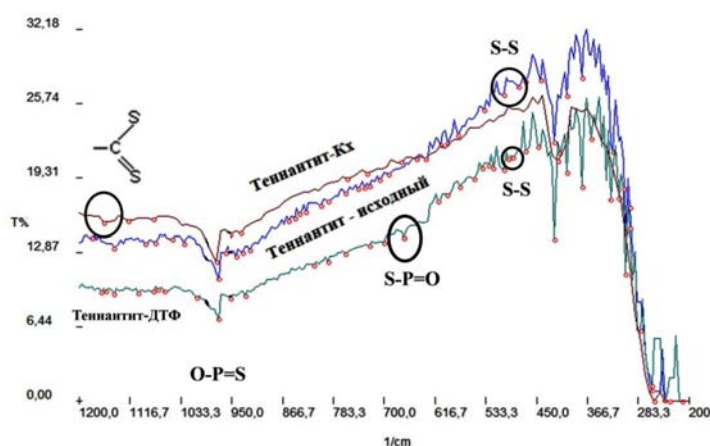


Рисунок 56 – ИК спектры МНПВО исходного теннантита и сфлотированного с бутиловым ксантогенатом и диизобутиловым дитиофосфатом

ИКС МНПВО теннантита сфлотированного в трубке Халлимонта с диизобутиловым дитиофосатом показали присутствие слабых характеристических полос в области $1057, 1009 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к колебаниям связей в группе O-P=S ДТФ, так как сдвиг в высокочастотную область от $1000, 948 \text{ см}^{-1}$, в результате координация протекает через серу; полоса при 668 см^{-1} отнесена к связи S-P=O , поскольку сдвиг в низкочастотную область от 684 см^{-1} , то координация через кислород. Присутствует дисульфид 466 см^{-1} (S-S). Бутиловый ксантогенат координирует через серу 1160 и 1121 см^{-1} (сдвиг от 1142 и 1071 см^{-1}), а также присутствует дисульфид 467 см^{-1} .

На рисунке 57 приведены ИК спектры МНПВО теннантита с ИТК и Аэро 5100.

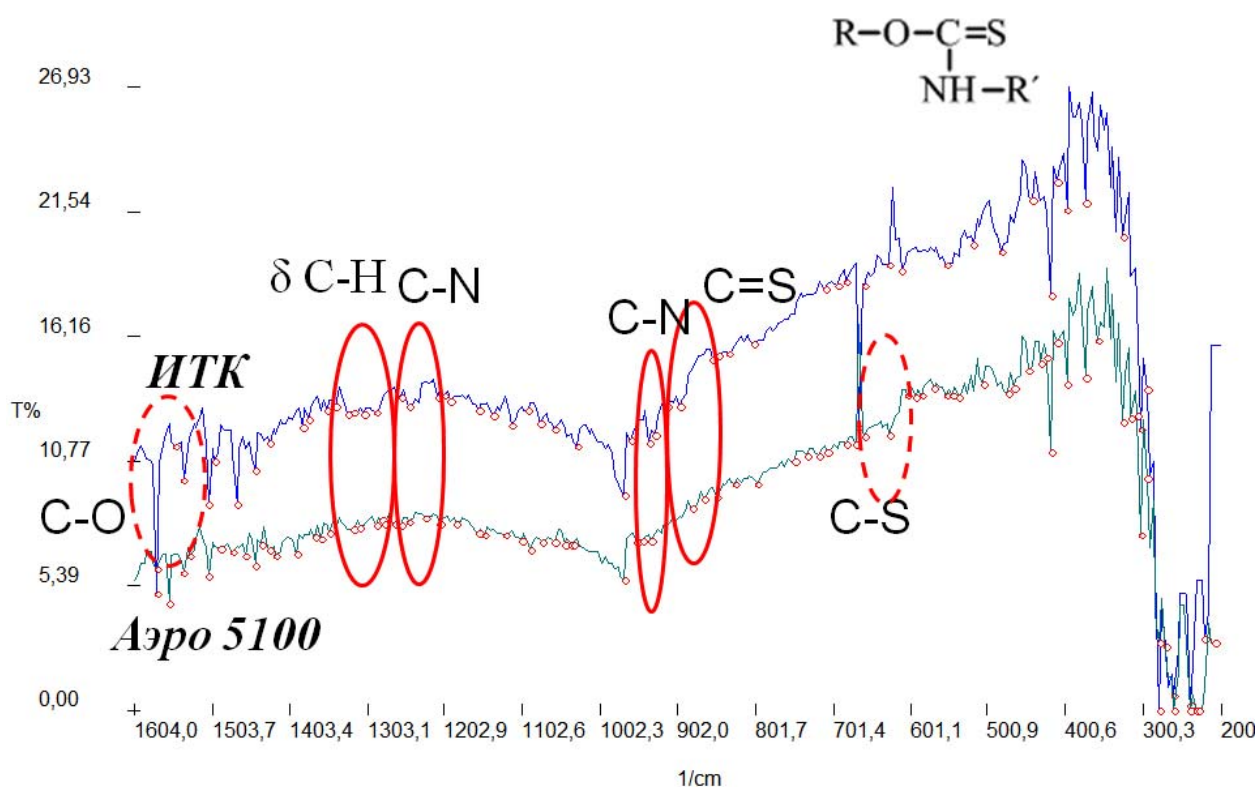


Рисунок 57 – Ик спектры теннантита сфлотированного с ИТК и Аэро 5100 в трубке Халлимонта

ИК спектры МНПВО подтверждают, что тионокарбаматы закрепляются на поверхности теннантита хемосорбционно и физически. Таким образом, на основании анализом ИК спектров МНПВО теннантита исходного и сфлотированного с использованием сульфгидрильных собирателей – бутКх, ДТФ, ИТК, Аеро 5100 установлено, что на поверхности теннантита закрепляется как бутКх, так ДТФ, но так как сдвиг характеристических полос больше у ДТФ, то можно предположить более интенсивное взаимодействие теннантита с ДТФ.

На рисунке 58 представлены ИК спектры поверхности халькопирита и пирита обработанного с ИТК.

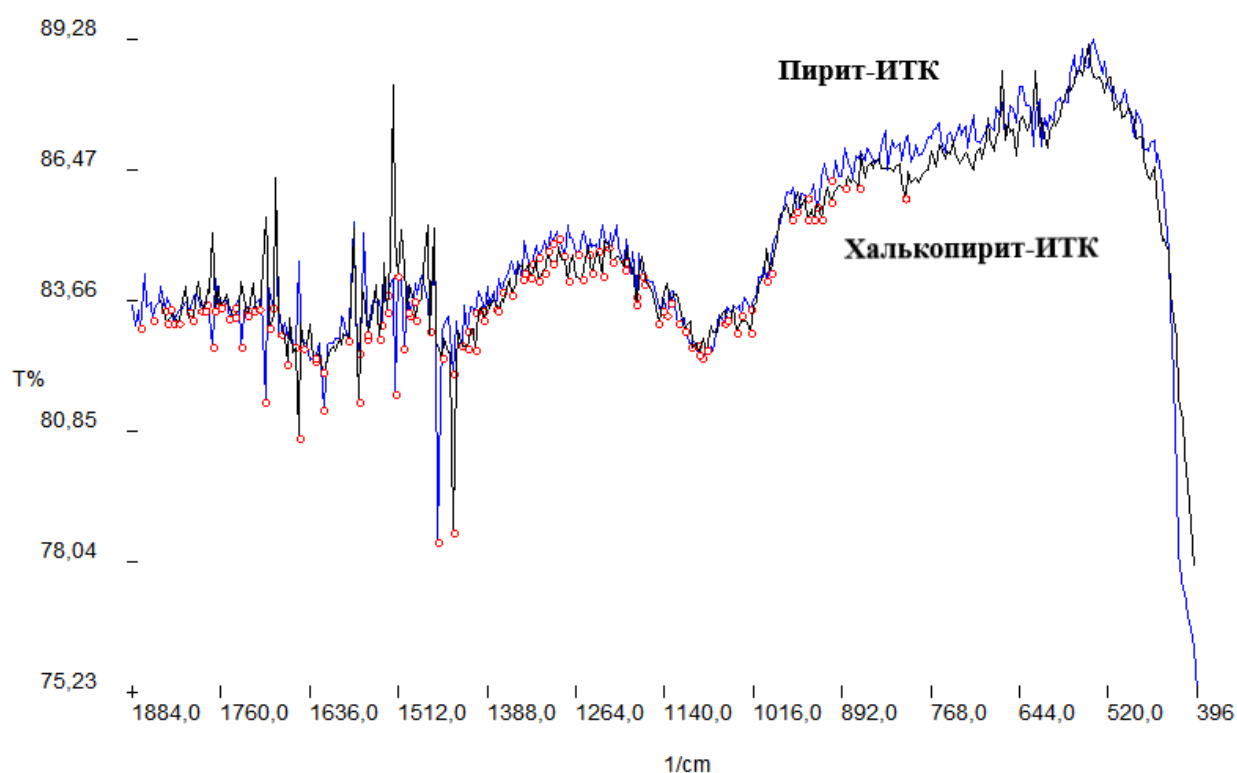


Рисунок 58 – ИК спектры МНПВО халькопирита и пирита сфлотированных в трубке Халлимонда с ИТК

На ИК спектре МНПВО халькопирита присутствуют слабые полосы ИТК в области 1492 см^{-1} (сдвиг от 1528 см^{-1}), координация происходит через кислород тионокарбата; в 1257 см^{-1} координация через азот; 1178 и 1149 см^{-1}

¹ (сдвиг от 1150 и 1099 см⁻¹) координация через серу, 806 см⁻¹ через кислород; 645 и 607 связь S-O. Углеводородный 1436 см⁻¹. На пирите координация через кислород 1697, 925 см⁻¹ и углеводородный радикал 1455 см⁻¹. В исследованиях [122] изучены характеристические полосы соединений бутКх и ДТФ с катионами тяжелых металлов и поверхностью минералов.

Бутиловый ксантогенат на пирите закрепляется с образованием соли ксантогената железа и молекулярной формы – диксантогенида. На пирите обработанный с ДТФ наблюдается меньший сдвиг волновых чисел по сравнению с бутКх, что указывает о менее прочной связи ДТФ с пиритом. На пирите с тионокарбаматом, наблюдаются полосы, относящиеся к молекулярной формы реагента, см⁻¹: 1457 (C-N). 1340 (δ CH). Слабые полосы при 1180 (C=S), 996 (C-S) указывают о координации через серу.

На халькопирите бутКх в виде солей ксантогената и молекулярной формы. У халькопирита, обработанного ДТФ, присутствуют полосы, см⁻¹: 1016 (P=S), 880 (P-S), 668 (S=P-S); присутствуют полосы дисульфида и соединений с активными серосодержащими центрами поверхности 1151, 1141 см⁻¹. ИТК на халькопирите закрепляется за счет координирования через N, O и S.

Присутствие слабых характеристических полос собирателя обнаружено на неактивированном сфалерите, и сдвиг характеристических полос от волновых чисел собирателей практически отсутствуют. На ИК спектре сфалерита, активированного медным купоросом, присутствуют характеристические полосы сульфгидрильных собирателей с медью, сдвиг полос больше, присутствует диксантогенид (1256 см⁻¹) [122].

Результаты исследований продемонстрировали, что самостоятельно ИТК в слабощелочной среде оказывает недостаточное собирательное действие к теннантиту и занимает промежуточное место в рядах флотуемости, с другой стороны флотуемость пирита с ИТК минимальная в сравнении с бутиловым ксантогенатом. С другой стороны, тионокарбаматы закрепляются на нанографите теннантита за счет адгезии.

Выводы к главе 3:

1. Установлена высокая удельная поверхность теннантита ($6-13 \text{ м}^2/\text{г}$) в сравнении с пиритом, халькопиритом и сфалеритом ($> 1 \text{ м}^2/\text{г}$) методом низкотемпературной адсорбции азота.

2. Физико-химическими методами анализа (РДА, СЭМ, РФЭС) установлен отличный кристаллохимический состав теннантита Узельгинского месторождения $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$ от общеизвестной формулы – $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. Результаты РФЭС анализа на разных образцах теннантита показали, что состояния и составы поверхности различаются, т.е. теннантит Узельгинского месторождения имеет более сложный состав поверхности, который объясняет трудность идентификации атомов минерала Cu, Zn, As обусловленный силикатной «шубой» на поверхности теннантита.

3. Методом ПЭМ установлен и рассчитан нанографит на теннантите Узельгинского месторождения, который объясняет его высокую удельную поверхность.

4. Методом беспенной флотации установлено, что наибольшая флотоактивность теннантита получено в слабощелочной среде при pH – 8-8,5 в условиях исходной поверхности сульфида (без NaOH обработки).

5. Методом беспенной флотации установлено, что на флотоактивность теннантита влияет щелочность среды и продолжительность перемешивания с собирателем, наибольшее извлечение теннантита получено при 10 мин перемешивания.

6. Установлено, что флотируемость пирита минимальная при использовании ДТФ и ИТК в слабощелочной среде (pH – 8), в отличие от бутКх, Aero 5100, Aero 9863

7. Беспенной флотацией на мономинеральных фракциях сульфидных минералов при разных реагентных режимах установлено, что ДТФ и ИТК обеспечивает наибольшую разницу в извлечении между теннантитом, пиритом и сфалеритом.

8. Экспериментальными исследованиями смачиваемости поверхности теннантита установлено, что ДТФ и ИТК обеспечивают наиболее высокую величину краевого угла смачивания на поверхности теннантита в широком диапазоне pH – 6, 8, в сравнении с бутКх. Большая разница краевого угла смачивания между теннантитом и пиритом достигается при использовании ДТФ и ИТК. Гидротированность пирита с ДТФ в 1,6 раза ниже, чем с бутКх.

9. Изучениями взаимодействия сульфгидрильных собирателей (бутКх, ДТФ, ИТК) с поверхностью теннантита и пирита в условиях беспенной флотации и в статических условиях установлены следующие ряды адсорбционной активности собирателей:

на теннантите – ДТФ > бутКх > ИТК

на пирите – бутКх > ИТК > ДТФ.

Установлено, что диизобутиловый дитиофосфат и ИТК на пирите обладают наименьшей константой скорости адсорбции, которая ниже в 2,5 раза в сравнении с бутиловым ксантогенатом. ДТФ обладает наибольшим сродством к теннантиту. Константа скорости адсорбции ДТФ на теннантите выше в 1,6 раза при сравнении с бутКх.

10. По результатам экспериментальных адсорбционных исследований установлено, что ДТФ и ИТК на теннантите обладают наименьшей энергией активации активированной адсорбции в сравнении с пиритом. Адсорбция на теннантите лимитируется внешней диффузией. На пирите адсорбция ДТФ и ИТК лимитируется переходной областью, так как обладает высокими значениями энергии активации активированной адсорбции.

11. Методом ИКС установлено, что на поверхности теннантита закрепляется бутКх и ДТФ. В большей степени сдвиг полос выше у ДТФ и ИТК в сравнении с бутКх и Aero 5100, что указывает на потенциально большее взаимодействие с ДТФ и ИТК.

12. Проведенные экспериментальные исследования на мономинеральных фракциях теннантита, халькопирита, сфалерита, пирита позволили установить закономерности адсорбции и флотоактивности

сульфидных минералов при разных условиях и реагентных режимах. Отличительные особенности реакционной способности теннантита при взаимодействии с химическими соединениями, обусловлены состоянием и составом поверхности сульфида – высокая удельная поверхность, присутствие нанографита и силикатных соединений.

Контрастность флотации между теннантитом, пиритом и сфалеритом достигается в слабощелочной среде при $\text{pH}_{\text{исх.}} - 8-8,5$ с применением ДТФ и ИТК в условиях продолжительного кондиционирования с собирателями. В сравнении с бутиловым ксантогенатом, ДТФ и ИТК обеспечивают избирательность действия на сульфиды цветных металлов, чем на сульфиды железа благодаря наибольшей разнице параметров адсорбции и флотации.

ГЛАВА 4 КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА МОНОМИНЕРАЛАХ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА

4.1. Кинетика флотации

Кинетические исследования флотации сульфидных минералах выполнены для определения закономерностей, различий во флотации целевых минералов с использованием различных сульфгидрильных собирателей.

К.Ф.Белоглазов предложил для оценки скорости флотации, уравнение, которое описывает закономерности кинетики флотации, характеризующее показателем извлечения флотирующегося минерала от времени [123]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \kappa(1 - \varepsilon)^n \quad (6)$$

Проинтегрировав уравнение (6) получаем уравнение Белоглазова:

$$\ln \frac{1}{1 - \varepsilon} = \kappa t \quad (7)$$

Величина $\ln \left[\frac{1}{1 - \varepsilon} \right]$ является коэффициентом удельной или константой скорости флотации. Константа скорости флотации определяется тангенсом угла наклона кинетической зависимости в логарифмических координатах.

На рисунках 59-60 представлены кинетические зависимости флотируемости теннантита и пирита при использовании различных сульфгидрильных собирателей – бутилового ксантогената, диизобутилового дитиофосфата, ИТК, Аеро 5100, Аеро 9863. Флотационные исследования выполнены на мономинеральных фракциях крупностью -71+40 мкм, $C_{\text{соб.}} = 10^{-4}$ М, рН = 8, в механической флотомашине объемом камеры 75 мл (Т:Ж – 1:15).

Теннантит

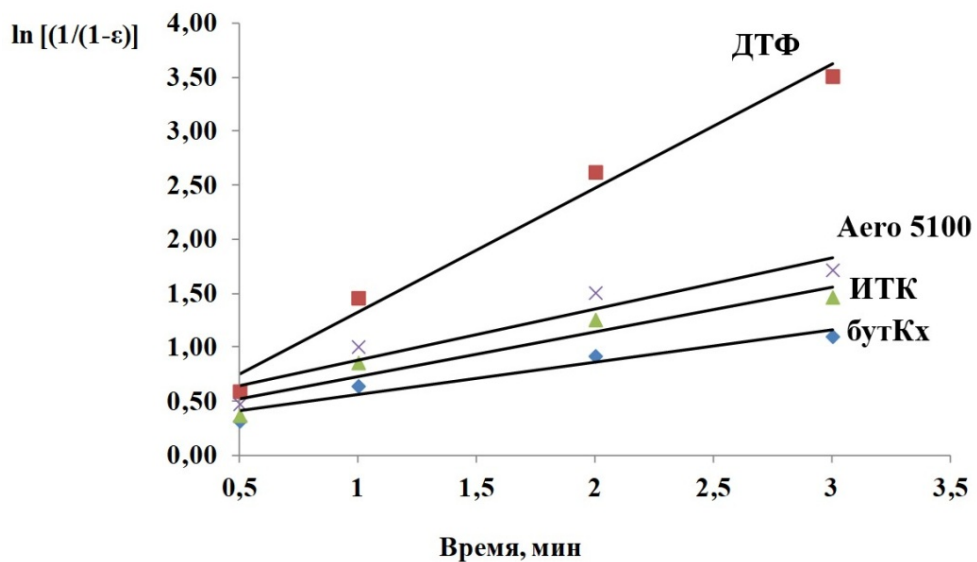
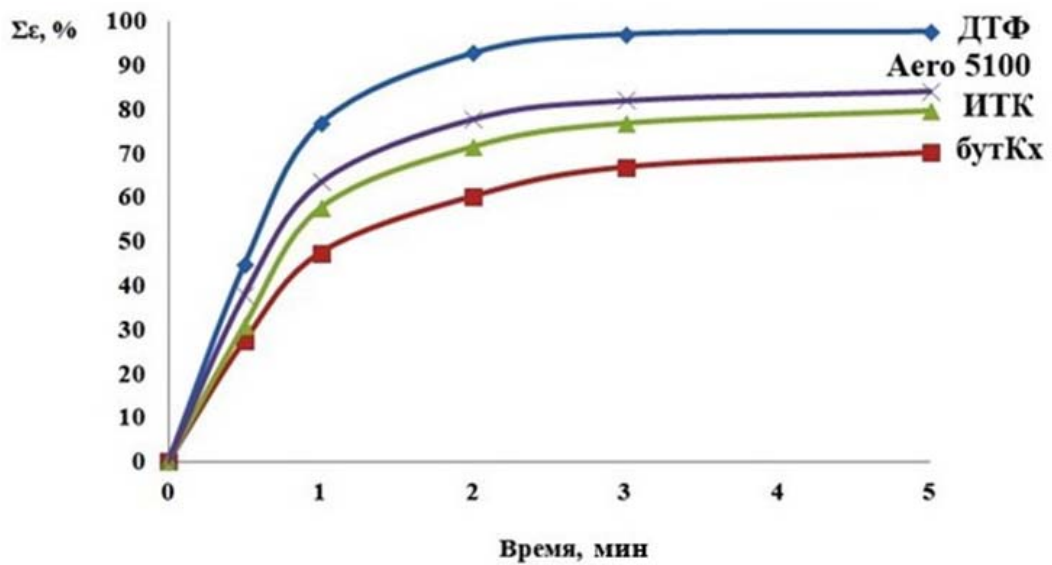


Рисунок 59 – Кинетика флотации теннантита с использованием бутКх, ДТФ, ИТК, Аеро 5100 в механической флотомашине

Установлено, что флотация теннантита достигает плато при 2 мин флотации со всеми изучаемыми сульфгидрильными собирателями (бутКх, ДТФ, ИТК, Аеро 5100) которые использованы в экспериментах. Суммарное извлечение теннантита выше с ДТФ и составляет порядка 90 % при 5 мин флотации. В сравнение с ДТФ суммарное извлечение теннантита с бутКх, ИТК и Аеро 5100 в среднем ниже на 20 %.

Пирит

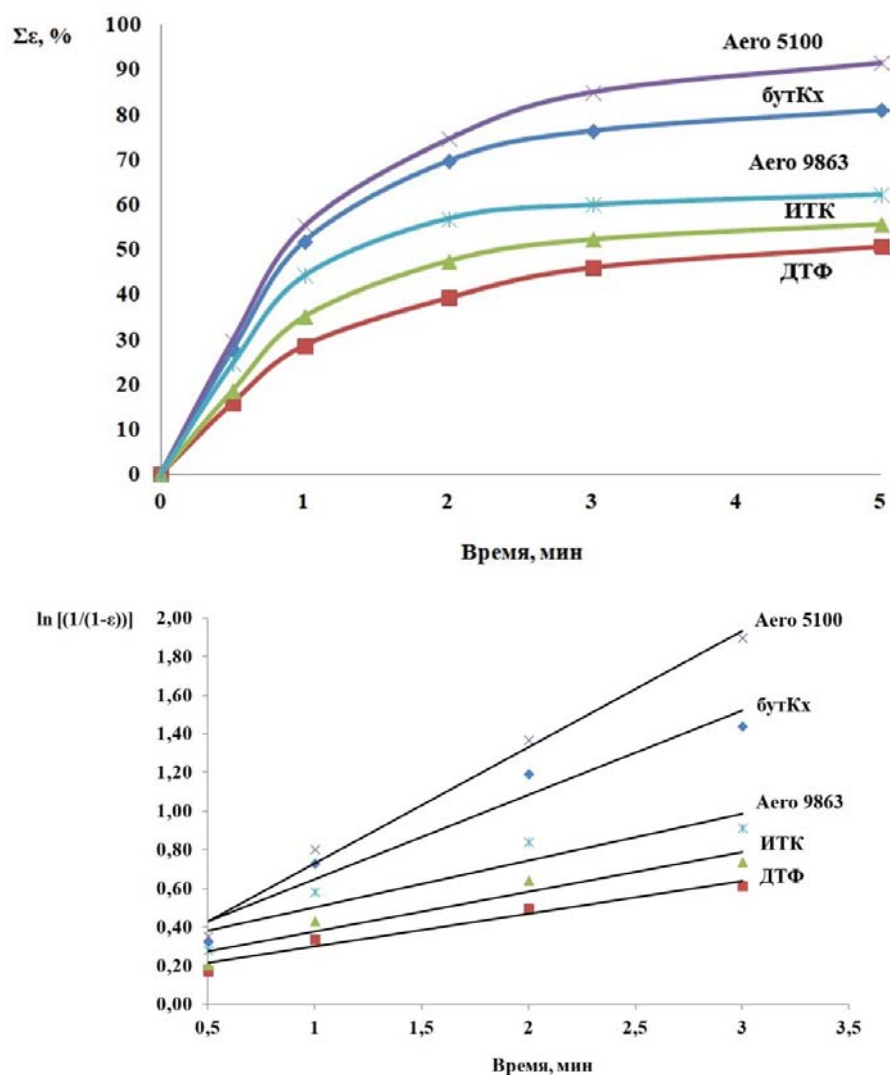


Рисунок 60 – Кинетика флотации пирита с использованием бутКх, ДТФ, ИТК, Aero 5100, Aero 9863 в механической флотомашине

Флотация пирита в отличие от теннантита достигает плато при 3-4 мин со всеми примененными сульфгидрильными собирателями, кроме Aero 9863 (2 мин). Суммарное извлечение пирита при использовании ДТФ и ИТК при 5 мин флотации составляет 50,6 и 55,5 %, что ниже в сравнении с бутКх, Aero 5100 в среднем на 30-35 %.

В таблице 11 приведены константы скорости флотации теннантита и пирита с бутКх, ДТФ, ИТК, Aero 5100, Aero 9863.

Таблица 11 – Константа скорости флотации пирита и теннантита при использовании разных сульфгидрильных собирателей (по Белоглазову)

Собиратель	Константа скорости флотации, мин ⁻¹	
	Пирит	Теннантит
бутиловый ксантогенат	0,44	0,30
диизобутиловый дитиофосфат	0,17	1,15
ИТК	0,20	0,42
Аеро 5100	0,60	0,48
Аеро 9863	0,24	

Величины константы скорости флотации теннантита и пирита при использовании различных сульфгидрильных собирателей образуют следующие ряды:

- для пирита: Аеро 5100 > бутКх > Аеро 9863 > ИТК > ДТФ;
- для теннантита: ДТФ > Аеро 5100 > ИТК > бутКх

Установлено, что константа скорости флотации теннантита выше с ДТФ и составляет 1,15 мин⁻¹. Величины константы скорости флотации бутКх, ИТК, Аеро 5100 в среднем в 2,5 раза ниже в сравнении с ДТФ.

На пирите наибольшая константа скорости флотации приходится на Аеро 5100 и бутКх и составляют 0,44 и 0,60 мин⁻¹. На пирите константа скорости флотации с ДТФ и ИТК составляют 0,17 и 0,20 мин⁻¹, что ниже в сравнении с бутКх, Аеро 5100, Аеро 9863 в 2,5 раза.

Полученные экспериментальные результаты показали, что скорость флотации теннантита достигает плато раньше, чем на пирите 2 мин против 3-4 мин. Диизобутиловый дитиофосфат и ИТК в сравнении с бутКх, Аеро 5100, Аеро 9863 обеспечивают наибольшую разницу константы скорости флотации теннантита (1,15 мин⁻¹) и пирита (0,17 мин⁻¹).

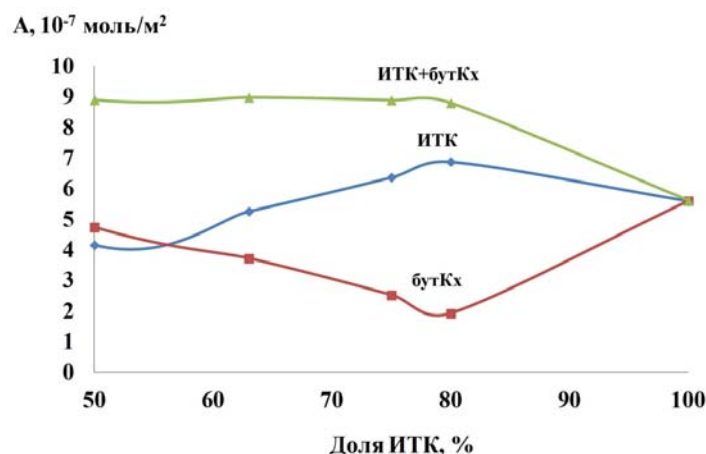
Дитиофосфат и тионокарбамат обеспечивает наибольшую разницу константы скорости флотации между теннантитом и пиритом в сравнении с бутКх и Аеро 5100.

4.2 Исследования сочетания ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей на теннантите и пирите

В диссертационной работе показано, что в рядах флотируемости сульфидов меди ИТК занимает промежуточное место в сравнении с ДТФ и бутКх. По результатам адсорбционных и флотационных исследований на теннантите и пирите установлено, что ДТФ и ИТК создает наибольшее различие в адсорбции и флотоактивности теннантита и пирита в сравнении с бутКх. Для повышения контрастности флотации теннантита и пирита применяется прием флотации, заключающийся в применении композиции собирателей, т.е. сочетание сильного и слабого сульфгидрильных собирателей для повышения контрастности флотации теннантита от пирита.

На рисунках 61-62 представлены зависимости адсорбции и извлечения теннантита от доли слабого сульфгидрильного собирателя ИТК в сочетании с бутКх или ДТФ в диапазоне создаваемой $pH_{исх.}$ – 4 (H_2SO_4) 6, 8, 10, 12, 12,5 $Ca(OH)_2$, методом беспенной флотации, $C_{исх} = 10^{-4}$ М.

а)



б)

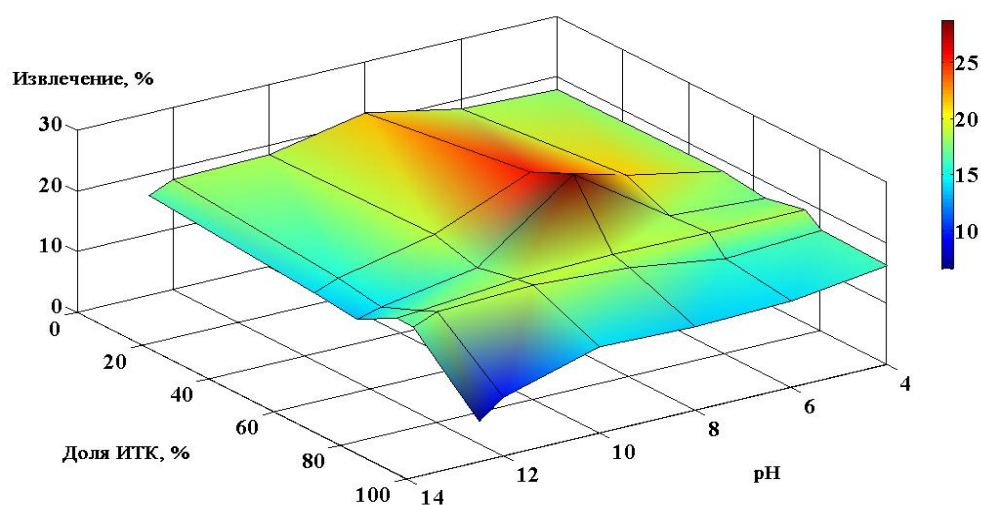
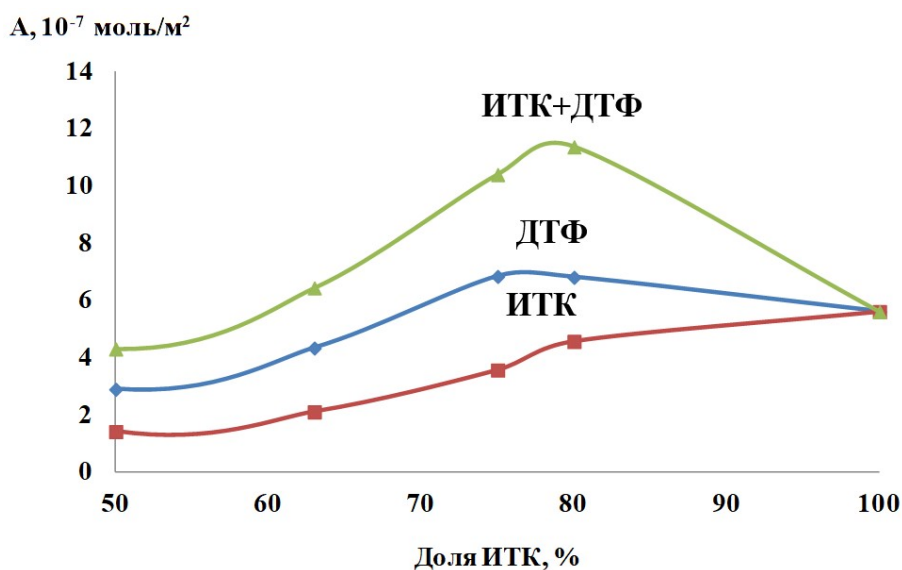
ИТК-бутКх

Рисунок 61 – Зависимости адсорбции (а) и флотоактивность теннантита (б) от доли ИТК в сочетании с бутКх в диапазоне рН в условиях беспенной флотации

Установлено, что прирост суммарной адсорбции в композиции ИТК-бутКх происходит за счет ИТК. При доле ИТК 75 % адсорбция бутКх составляет $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/м², при этом достигается наибольшая адсорбция ИТК равная $6,8 \cdot 10^{-7}$ моль/м². Для композиции ИТК-бутКх наибольшее извлечение теннантита (25-30%) приходится при доле слабого собирателя ИТК 65-75 % и рН 9,5-11, где ОВП изменялось от +60 до +10 мВ.

а)



б)

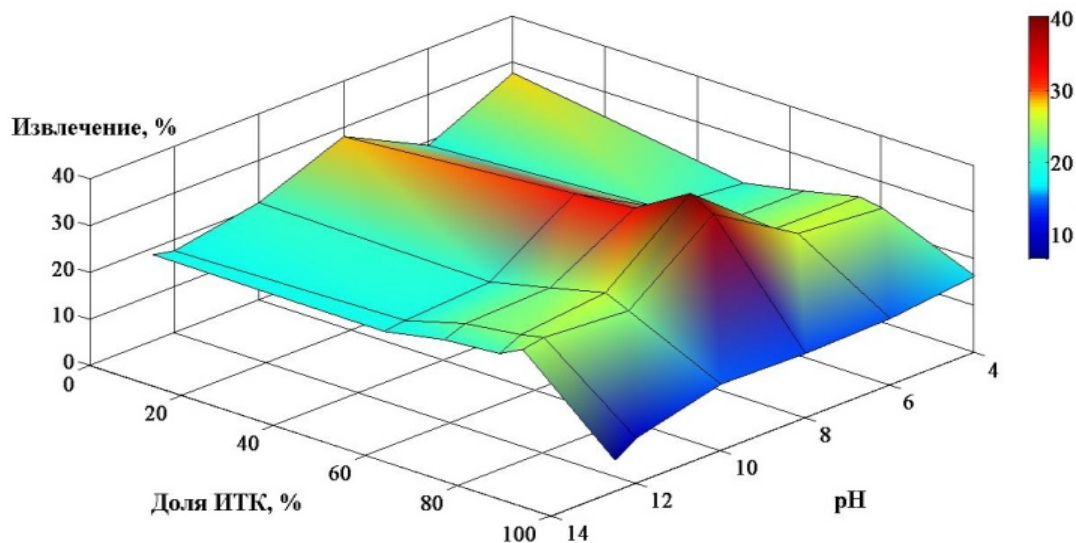
ИТК-ДТФ

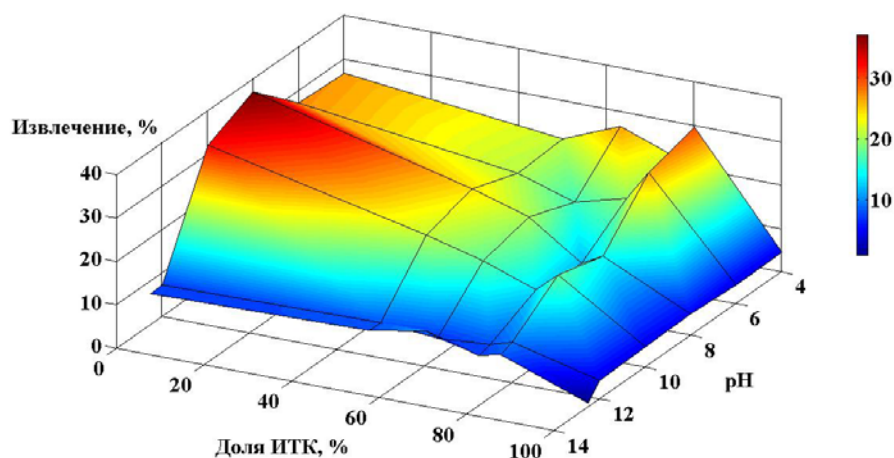
Рисунок 62 – Зависимости адсорбции ИТК, ДТФ (а) и флотоактивность теннантита (б) от доли ИТК в сочетании с ДТФ в диапазоне рН в условиях беспенной флотации

В композиции ИТК-ДТФ наибольшая адсорбция на теннантите приходится на ДТФ ($6,83 \cdot 10^{-7}$ моль/м²) при доле ИТК 70-75 %. Прирост суммарной адсорбции происходит за счет и ДТФ и ИТК ($4,56 \cdot 10^{-7}$ моль/м²) в отличие от композиции ИТК-бутКх.

Наибольшее извлечение теннантита (35-40%) с ИТК-ДТФ соответствует доле ИТК 65-75 % при всем изучаемом диапазоне рН, при котором ОВП изменялось от +154 до -30 мВ.

На рисунке 63 представлены зависимости извлечения пирита от доли слабого сульфгидрильного собирателя ИТК в сочетании с бутКх или ДТФ в диапазоне рН.

а)

ИТК-бутКх

б)

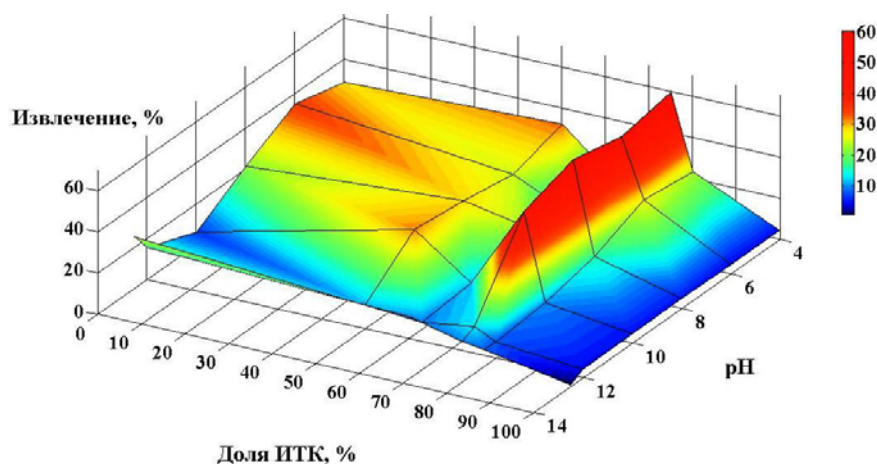
ИТК-ДТФ

Рисунок 63 – Зависимости флотоактивность пирита от доли ИТК в сочетании с бутКх (а) или ДТФ (б) в диапазоне рН

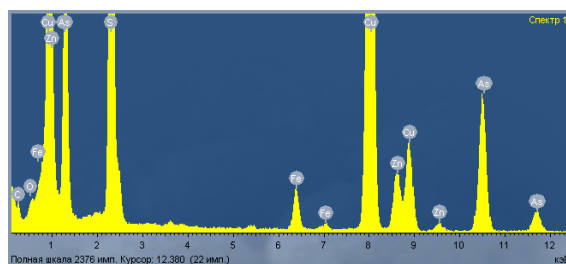
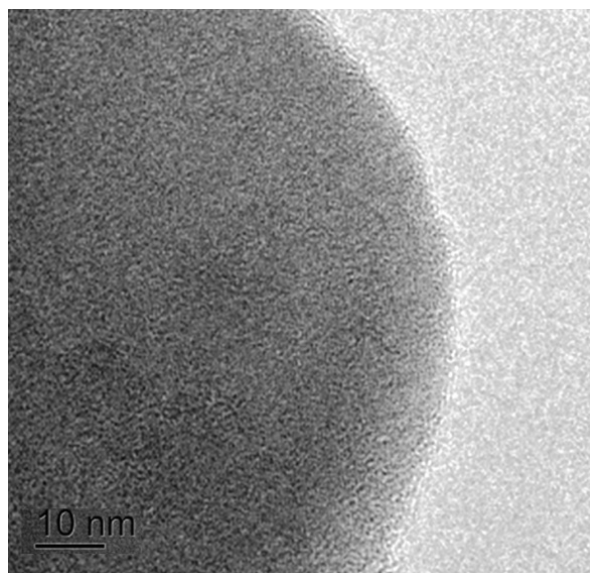
При использовании композиции сульфгидрильных собирателей ИТК-бутКх пирит остается флотоактивным при минимальной доле ИТК в диапазоне рН 4-10. Установлено, что при доле ИТК 70-75% в смеси с бутКх флотоактивность пирита составляет 15% во всем диапазоне исследуемом рН. Увеличение доли ИТК в смеси с бутКх до 80-85% приводит к повышению флотоактивности пирита в диапазоне рН 4-10 до 50-60 %. Аналогичная закономерность повышения флотоактивности пирита наблюдается в диапазоне рН 4-10 при доле ИТК 80 % в смеси с ДТФ, где ОВП составляло +120 мВ. Установлено, что наименьшее извлечение пирита (9 %) приходится

при доле ИТК 60-70 % в сочетании с ДТФ во всем диапазоне исследуемом рН.

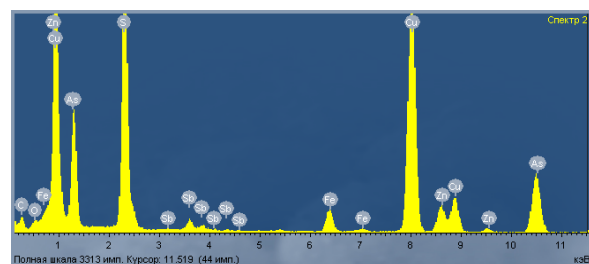
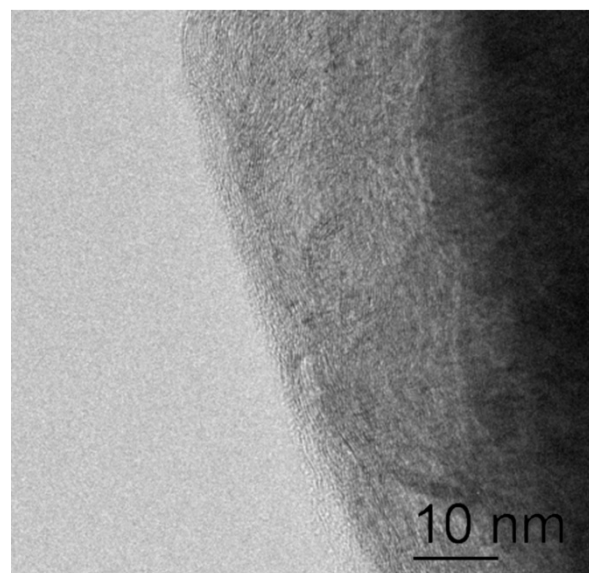
Таким образом, полученные зависимости адсорбции и флотоактивности теннантита от доли слабого собирателя ИТК в сочетании с бутКх и ДТФ в диапазоне рН показали, что применении композиции ИТК-ДТФ обеспечивает наибольшую разницу величины суммарной адсорбции собирателей и флотоактивности теннантита в сравнении с ИТК-бутКх. Дитиофосфат в сочетании с ИТК обеспечивает наибольшую флотоактивность теннантита на всем диапазоне исследуемой рН при доле ИТК 65-75 %, когда флотоактивность пирита наименьшая.

На рисунке 64 представлены изображения ПЭМ поверхности теннантита выделенного в концентрат беспенной флотации при разных долях ИТК в сочетании с бутКх или ДТФ.

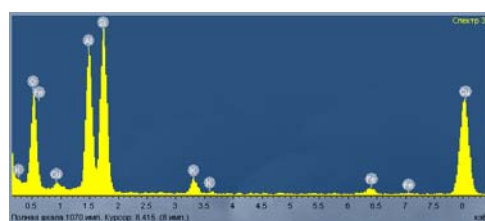
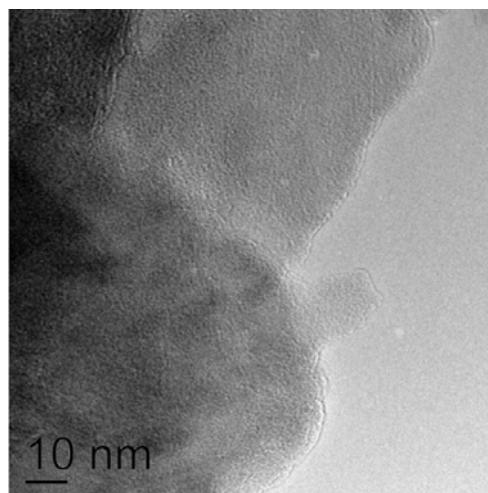
бутКх (100 %) рН – 8



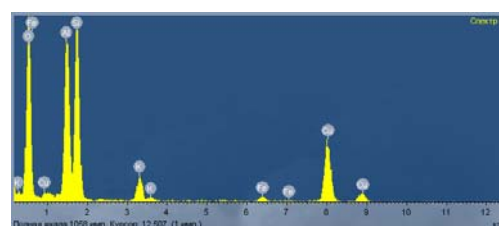
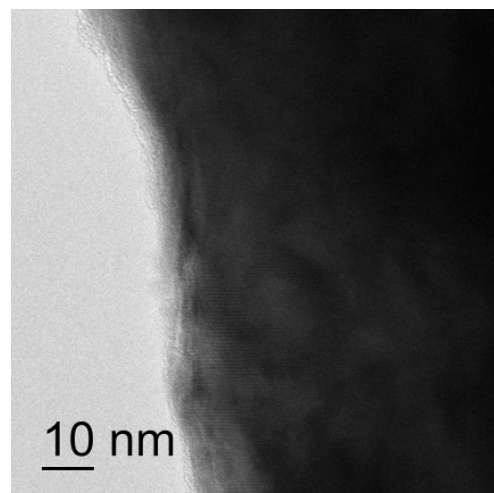
бутКх (100 %) рН – 12,5



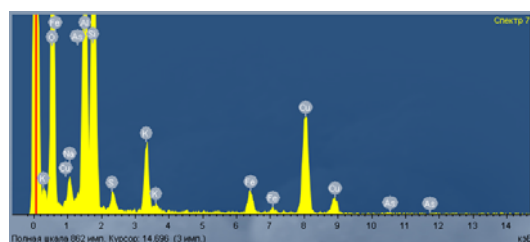
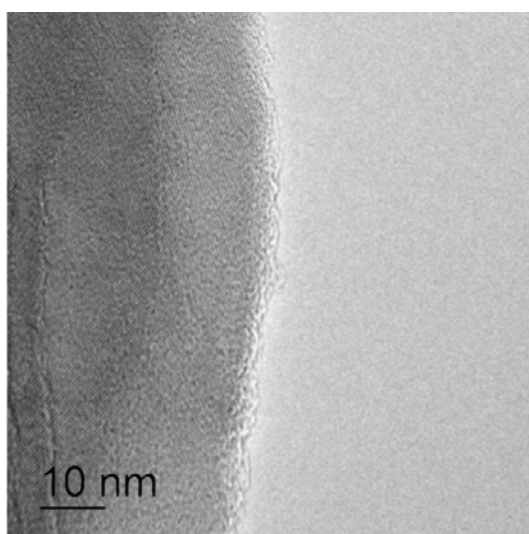
ИТК (80%) - ДТФ (20 %) pH – 8



ИТК (80%) - бyтКх (20 %) pH – 8



ИТК (65-75%) - ДТФ (35-25 %) pH – 8



ИТК (50%) - ДТФ (50 %) pH – 8

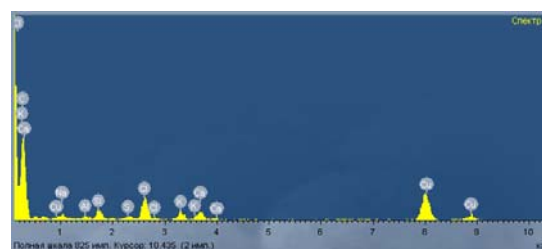
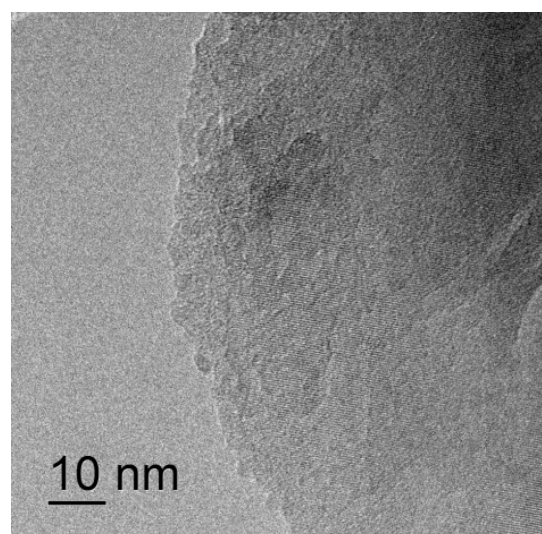


Рисунок 64 – Изображения ПЭМ пленок на поверхности теннантита от доли ИТК в смеси с бyтКх или ДТФ

Анализ изображений пленок на поверхности теннантита полученных на ПЭМ показал, что равномерная пленка собирателя получена при использовании композиции собирателей ИТК (65-75%) - ДТФ (35-25%) в сравнении с ИТК (50%) - ДТФ (50%), что согласуется с флотоактивностью теннантита.

4.3 Исследования влияния тиосульфата натрия на флотоактивность теннантита

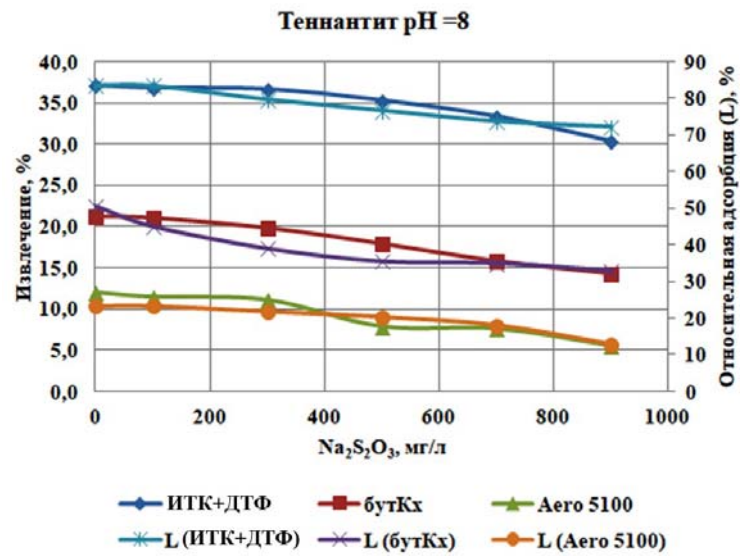
Во флотационном процессе ионно-молекулярный состав жидкой фазы пульпы играет основную роль во взаимодействии флотационных реагентов с поверхностью минералов. Качественно-количественный состав жидкой фазы пульпы изменяется в зависимости от среды, продуктов окисления перерабатываемого минерального сырья, применяемых флотационных реагентов.

На обогатительных фабриках РФ перерабатывающих массивные сульфидные руды цветных металлов концентрация тиосульфатных ионов в фабричной оборотной воде находится в пределах 0,5-1,5 г/л и более.

При флотации сульфидных минералов тиосульфат-ионы могут образовываться за счет интенсивного окисления серы сульфидных минералов и сернистого натрия в высокощелочных известковых средах сопровождающей изменением окислительно-восстановительного потенциала. Интенсивное окисление серы сульфидных минералов в высокощелочной известковой среде приводит к изменениям ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы, т.е. увеличивается концентрация анионных серосодержащих соединений в частности тиосульфата.

На рисунке 65 представлены зависимости адсорбции сульфгидрильных собирателей бутКх, ИТК, ДТФ, Аеро 5100 и флотации теннантита от концентрации тиосульфата натрия (100-900 мг/л) при рН 8 и 12,5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, методом беспенной флотации.

а)



б)

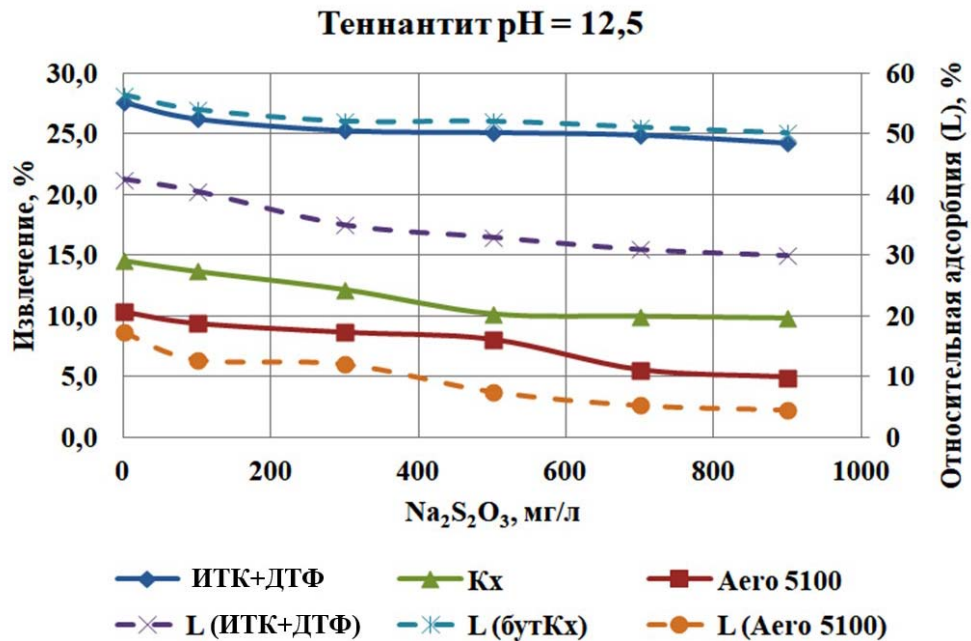


Рисунок 65 – Зависимости адсорбции бутКх, ИТК, ДТФ, Aero 5100 и извлечения теннантита в присутствии тиосульфата натрия при рН – 8 (а) и 12,5 (б), $C_{\text{сое.}} = 20$ мг/л, Т:Ж – 1:100

Анализ зависимостей, представленный на рисунке 65, показал, что адсорбция сульфгидрильных собирателей бутКх, ДТФ, ИТК, Aero 5100 и извлечение теннантита с ростом концентрации тиосульфата натрия (500-900

мг/л) закономерно снижаются. В высокощелочной известковой среде (рН – 12,5) адсорбция бутКх, ДТФ, ИТК и извлечение теннантита в среднем на 10-15 % ниже, чем при рН – 8.

Относительная адсорбция бутКх и извлечение теннантита с бутКх при рН – 8 находятся на уровне 50 и 20 %, а в присутствии тиосульфата натрия (900 мг/л) снижаются до 30 и 15 %; с ИТК+ДТФ относительная адсорбция и извлечение составляют 85 и 40 %, а в присутствии тиосульфата натрия (900 мг/л) снижаются до 70 и 30 %. При использовании Aero 5100 относительная адсорбция и извлечение теннантита составляют 20 и 10 % соответственно, в присутствии тиосульфата натрия (900 мг/л) снижаются до 3 и 5 %.

Таким образом, установлено, что адсорбция ИТК+ДТФ и флотиримость теннантита при рН – 8 в присутствии тиосульфата натрия наибольшая, в сравнении с бутКх и Aero 5100. Относительная адсорбция ИТК+ДТФ и флотиримость теннантита сохраняется при концентрации тиосульфата не более 300 мг/л.

Выводы к главе 4:

По экспериментальным комплексным исследованиям, выполненным на мономинералах сульфидов цветных металлов и железа можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что кинетика адсорбции ДТФ и ИТК на теннантите и пирите согласуются с кинетикой флотации изучаемых сульфидов. Величины константы скорости флотации ДТФ на теннантите в среднем в 2,5 раза выше в сравнении с бутКх, ИТК, Aero 5100. Дитиофосфат и тионокарбамат обеспечивает наибольшую разницу константы скорости адсорбции и флотации между теннантитом и пиритом в сравнении с бутКх и Aero 5100.

2. Установлено, что композиция неионогенного собирателя ИТК с ионогенным ДТФ обеспечивает флотиримость теннантита на всем диапазоне исследуемой рН в сравнении с композицией ИТК-бутКх.

Наибольшее извлечение теннантита получено при доле ИТК 65-75 % в смеси с ДТФ.

3. Установлено, что пирит остается флотоактивным при минимальной доле ИТК в смеси с бутКх в диапазоне рН 4-10. Наименьшее извлечение пирита приходится при доле ИТК 60-70 % в сочетании с ДТФ во всем диапазоне исследуемом рН. Изменение соотношения компонентов композиции ИТК в смеси с ДТФ, при увеличении доли ИТК до 80-85 % приводит к существенному повышению флотоактивности пирита.

Сочетание ИТК с ДТФ при соотношении 65-75 % тионокарбамата и 35-25 % дитиофосфата повышает контрастность флотации между теннантитом и пиритом.

4. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено образование равномерной пленки композиции собирателя по контуру поверхности теннантита перешедшего в концентрат при доле тионокарбамата 65-75% в сочетании с ионогенным сульфгидрильным собирателем (ДТФ).

5. Установлено влияние тиосульфатных ионов на адсорбцию ИТК, ДТФ, бутКх, Aero 5100 и флотоактивность теннантита. В слабощелочной известковой среде (рН – 8) с увеличением концентрации тиосульфатных ионов (900 мг/л) адсорбция собирателей и флотоактивность теннантита снижается почти в 2 раза. В большей степени флотоактивность теннантита выше при использовании ИТК+ДТФ в сравнении с бутКх и Aero 5100. Адсорбция ИТК+ДТФ и флотируемость теннантита сохраняется при концентрации тиосульфатных ионов не более 300 мг/л.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО РЕАГЕНТНОГО И СХЕМНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ ТРУДНООБОГАТИМОЙ ТЕННАНТИТСОДЕРЖАЩЕЙ КОЛЧЕДАННОЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ УЗЕЛЬГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Анализ полученных результатов исследования на мономинеральных фракциях сульфидных минералов показал, что О-изопропил-N-метилтионокарбамат (ИТК, Z-200) в сочетании с диизобутиловым дитиофосфатом при соотношении 65-75 % в слабощелочной известковой среде (pH – 8-8,5) является селективным по отношению к теннантиту, чем на пирит. Композиция сульфгидрильных собирателей, состоящая из тионокарбамата и дитиофосфата, при определенном соотношении компонентов представлена собирателем под маркой М-ТФ (ТУ 2452-011-40065452-2012). Для повышения технико-экономических показателей обогащения теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения выполнены технологические исследования с применением селективного собирателя М-ТФ.

5.1 Характеристика теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения

Узельгинское месторождение расположено в северной части Верхнеуральского района Челябинской области, в 23 км от Учалинского горно-обогатительного комбината расположенного в городе Учалы Республики Башкортостан.

Руды Узельгинского месторождения представлены сложными первичными медно-цинковыми, медными, цинковистыми и серноколчеданными рудами.

В теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руде Узельгинского месторождения (рудное тело 5), целевыми химическими элементами являются медь и цинк.

На рисунке 66 представлены результаты рентгенодифракционного анализа исходной пробы теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения.

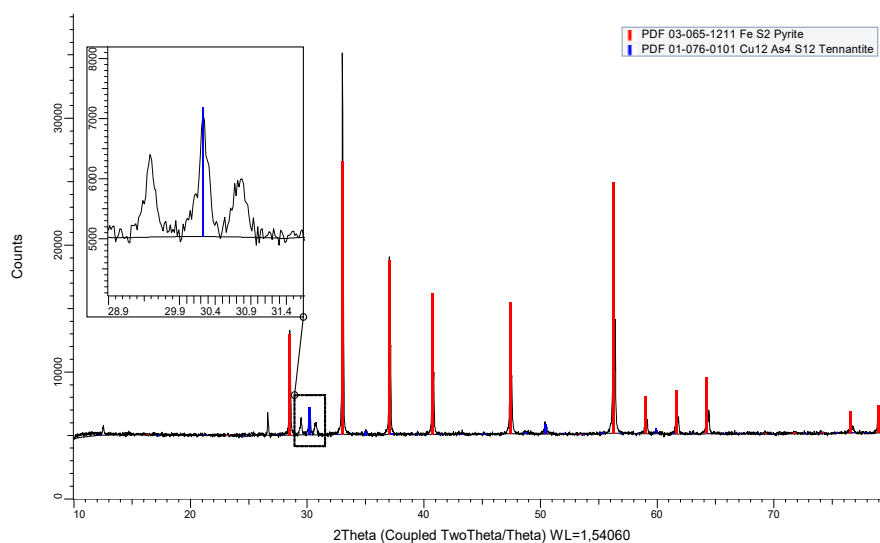


Рисунок 66 – Рентгенограмма пробы теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения

Как видно из рисунка 66 на рентгенограмме четко регистрируются пики, которые относятся к фазе теннантита (синие пики) и пирита (красные пики). На основании рентгенодифракционного анализа рассчитан кристаллохимический состав минералов блеклых руд Узельгинского месторождения – $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_x\text{As}_{4-x}\text{S}_{12}$, где x изменяется от 0:2–2:4. Кристаллохимический состав теннантита Узельгинского месторождения отличен от общеизвестной формулы $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

В таблице 12 приведены результаты химического анализа пробы теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения.

Таблица 12 – Химический состав пробы теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды

Элемент	Массовая доля, %	Фаза	Массовая доля, %
Cu	1,77	CaO	1,35
Zn	1,98	K ₂ O	0,007
As	0,965	MgO	0,17
Sb	0,092	Al ₂ O ₃	0,275
Pb	0,35	SiO ₂	1,35
S	47,85		
Fe	44,7		
Bi	<0,01		
Mn	0,043		
Au*	3		
Ag*	60		
Примечание – * содержание г/т			

Результаты химического анализа пробы руды показали, что массовая доля меди и цинка составляет 1,77 и 1,98 %. Согласно массовой доле сульфидной серы (более 47 %) руда является колчеданной.

Фазовый состав минеральных соединений меди представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Фазовый состав минеральных соединений меди

Минеральная форма меди	Массовая доля, %	Распределение, %
1	2	3
Первичные сульфиды – теннантит, халькопирит	1,40	84,60
Вторичные сульфиды – борнит, халькозин, ковеллин	0,23	13,90

Продолжение таблицы 13

1	2	3
Свободная окисленная – малахит, азурит, хризоколла, брошантит, куприт	0,009	0,50
Связанная окисленная – сложные силикаты	0,015	0,90
Итого	1,654	100,0

Как показано в таблице 13 в руде преобладают первичные сульфиды меди (теннантит, халькопирит) массовая доля которых составляет 1,4% при распределении 84,6 %. Массовая доля вторичных сульфидов меди (халькозин, ковеллин, борнит) составляет 0,23 % с распределением меди 13,9 %.

Фазовый состав минеральных соединений цинка представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Фазовый состав минеральных соединений цинка

Минеральная форма цинка	Массовая доля, %	Распределение, %
Цинк сульфидный	0,913	46,5
Ферриты цинка ($\text{ZnS} \cdot \text{FeS}$)	1,007	51,3
Свободный окисленный	0,004	0,2
Связанный окисленный (сложные силикаты)	0,037	1,9
Водорастворимый	0,003	0,2
Итого	1,963	100,0

Основными минеральными формами соединений цинка являются ферриты цинка $\text{ZnS} \cdot \text{FeS}$ (массовая доля 0,913 %) и сульфид цинка ZnS

(массовая доля 1,007 %) с распределением цинка в них 46,5 и 51,3 % соответственно.

Минеральный состав теннантисодержащей колчеданной медно-цинковой руды приведен в таблице 15.

Таблица 15 – Минеральный состав теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды

Минерал	Содержание, %
Пирит, мельниковит	89,00
Теннантит	3,29
Сфалерит	2,18
Халькопирит	0,26
Галенит	0,13
Оксиды железа	0,13
Карбонаты	2,58
Хлорит	1,93
Слюды	0,09
Кварц	0,41
Графит	Зн.
Сумма	100,00

В составе пробы резко преобладают сульфидные минералы, составляющие в сумме 94,99%, из которых **89,00%** приходится на пирит, мельниковит. В подчиненных количествах присутствуют блеклые руды ряда теннантит-тетраэдрит, сфалерит, халькопирит и галенит. Вторичные оксидные фазы, образовавшиеся за счет окисления первичных сульфидов, присутствуют в весьма незначительных количествах (0,13%).

Среди породообразующих минералов, составляющих в сумме 5,01%, преобладают карбонаты и хлорит с содержанием соответственно 2,58 и

1,93%; в подчиненных количествах отмечаются кварц и слюды. По данным рентгенофазового анализа в пробе присутствует **графит**.

Текстуры руд в основном массивные, полосчатые, вкрапленные, брекчиевидно-цементные. Пирит образующий массивные скопления в руде имеет кубическую структуру.

Минералогическим анализом установлено развитие мельниковита (порошковатых скоплений пирита) по пириту в ассоциации с теннантитом. (рисунок 67).

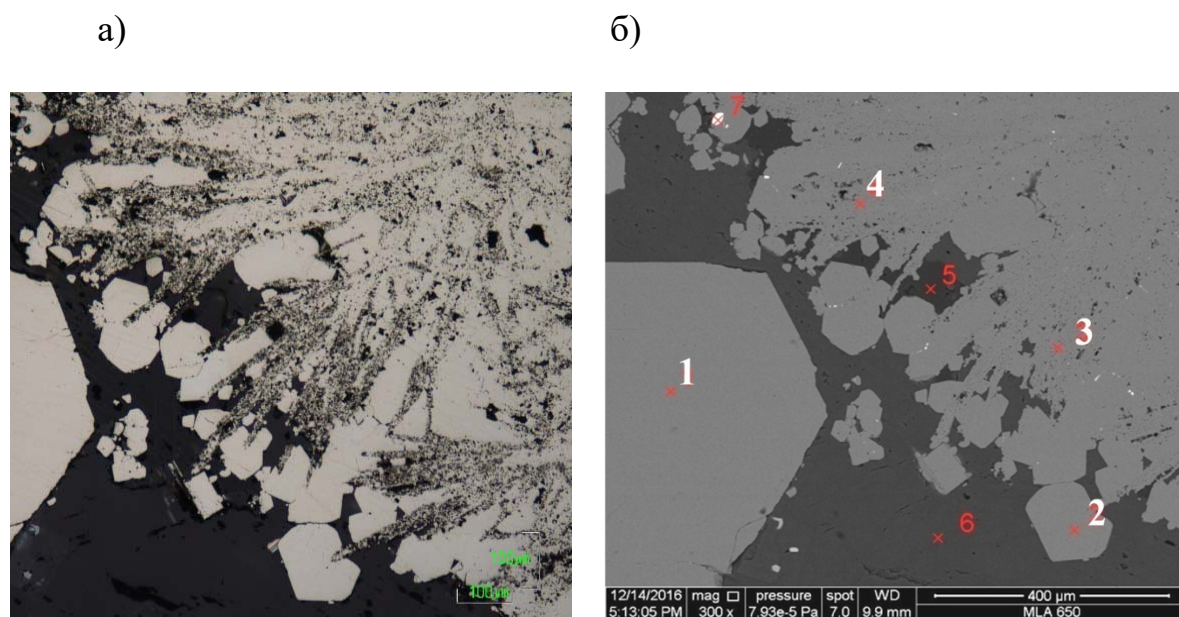


Рисунок 67 – Пирит, замещенный лучистыми агрегатами мельниковита.

Спектры на рисунке б): 1, 2 - пирит; 3, 4 - мельниковит;

Изображение: а, б) - в обратно рассеянных электронах

Мельниковит находится в виде тонких линейных скоплений, подчеркивает кристаллические очертания пирита, и также образует лучистые агрегаты (рисунок 67). Установлено различная степень замещения пирита мельниковитом – слабая ($\geq 10\%$), весьма значительная ($< 70\%$ поверхности пирита). Теннантит в рудах Узельгинского месторождения является основным концентратом меди (84,6 %). По данным минералогического

анализа установлено тесное срастание теннантита с пиритом и породными минералами (рисунок 68).

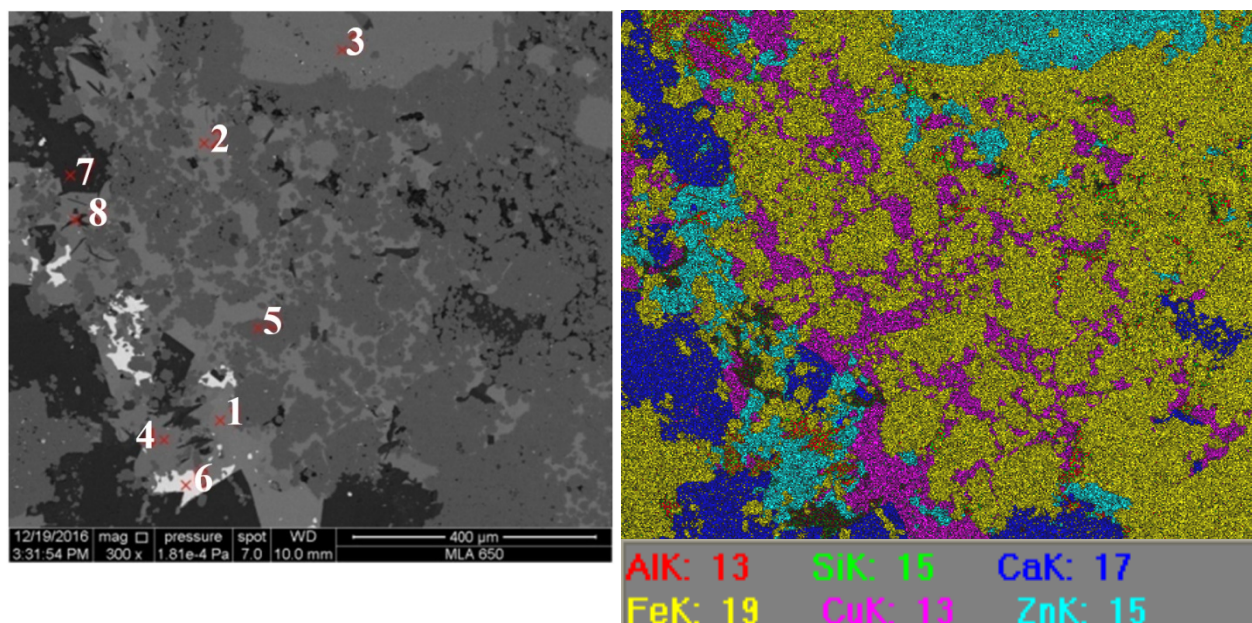


Рисунок 68 – Тончайшие срастания теннантита с пиритом: 1,2 -теннантит; 3,4 - сфалерит; 5 - пирит; 6 - галенит; 7 - анкерит; 8 - слюда

Сфалерит в рудах распределен неравномерно. Отличительной особенностью является образование крупных скопления и прожилковидных образования с брекчиевидной текстурой, обусловленной цементацией ксеноморфных и изометричных выделений сфалерита агрегатами пирита, замещенного мельниковитом, и теннантитом (рисунок 69).

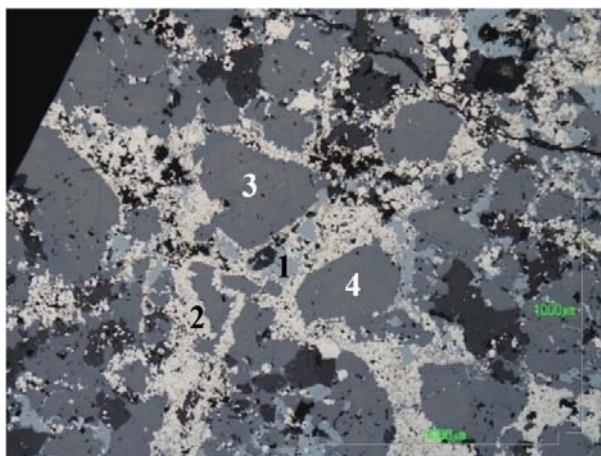


Рисунок 69 – Сфалерит, цементирующий агрегат пирита, мельниковита и теннантита: 1 - теннантит, 2 - пирит, мельниковит, 3, 4 - сфалерит

Контакты сфалерита с другими сульфидами прямолинейные. Размер выделений сфалерита колеблется от 0,1 до 0,7 мм, преобладают частицы 0,2-0,5 мм.

Содержание халькопирита в пробе значительно меньше (0,26 %), чем теннантита (3,29%). Поверхность халькопирита чистая, включений других минералов не отмечено. Отмечены сростания халькопирита с галенитом и редко с теннантитом, в интерстициях прожилкового пирита (рисунок 70).

а)



б)

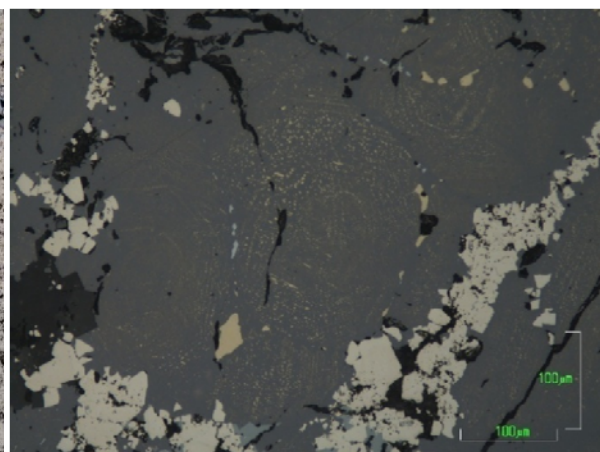


Рисунок 70 – Халькопирит в сростании с галенитом в матрице пирита (а) и в виде включений в матрице сфалерита (б). Изображение в отраженном свете

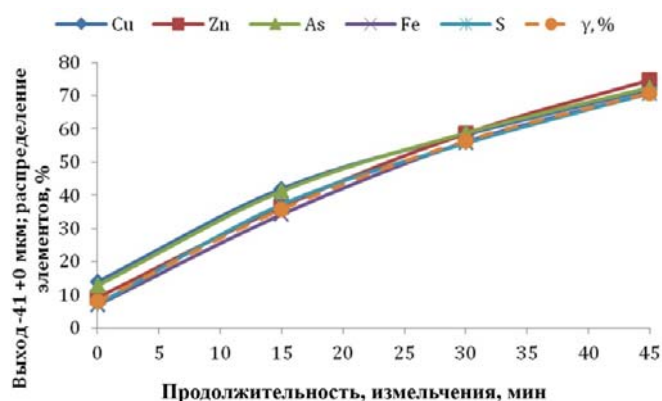
Таким образом, изученные характеристики тонковкрапленной теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения показали, что основным рудным минералом является пирит. Массовая доля разновидностей пирита (пирит, мельниковит) составляет 89%. Основным концентратом меди является теннантит, халькопирит имеет подчиненное значение. В пробе тонковкрапленной теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руде обнаружен графит, а на поверхности теннантита нанографит. Массивный пирит и его разновидности (мельниковит), высокая доля теннантита, тонкие сростания теннантита, халькопирита, сфалерита с пиритом и между собой и сложный поверхностный состав теннантита указывают на труднообогатимость руды.

5.2. Изучение условий раскрытия целевых сульфидных минералов при измельчении

Целью данных исследований является установление оптимальных условий раскрытия сульфидов цветных металлов при измельчении. Исследования выполнены в лабораторной мельнице (Т:Ж:Ш - 1:0,5:7) на пробах теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды при разной продолжительности измельчения.

На рисунке 71 приведены зависимости распределения контролируемых элементов в классах $-71 +41$ мкм и $-41 +0$ мкм.

а)



б)

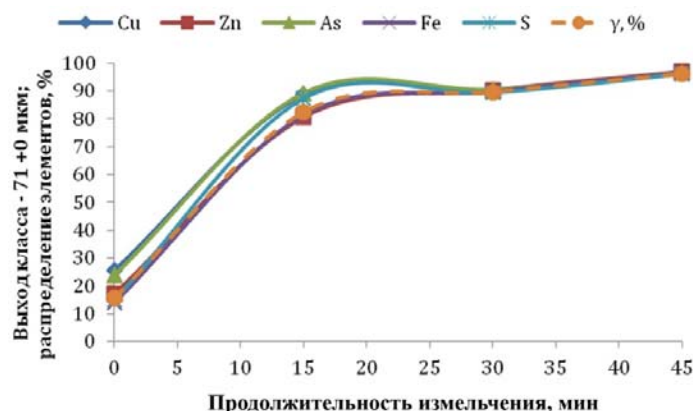


Рисунок 71 – Влияние продолжительности измельчения на распределение элементов по основным флотуемым классам

Как видно из зависимостей, представленных на рисунке 71, тонкие свободные зерна медных минералов могут быть выделены при измельчении не более 60% класса -71 мкм.

5.3. Лабораторные флотационные исследования на пробе теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды

5.3.1 Исследование сульфгидрильных собирателей

Выполнены исследования флотоактивности ряда сульфгидрильных собирателей по отношению к сульфидам меди, в состав которых входят тионокарбаматы с различным строением углеводородного радикала (М-ТФ, Аэро 5100, Аэро 9863), в сравнении с бутиловым ксантогенатом. Для предварительных тестовых исследований тонина помола приняла 70% класса -71 мкм.

На рисунке 72 приведена принципиальная схема межциклового флотации для изучения флотационной активности ряда сульфгидрильных собирателей на показатели медной флотации.

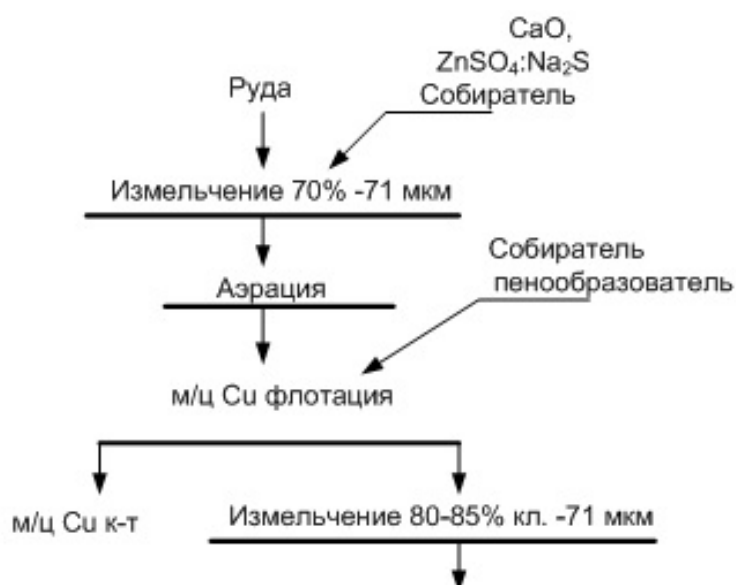


Рисунок 72 – Принципиальная схема межцикловой флотации при pH = 8

По результатам серии флотационных опытов рассчитаны показатели селективности по В.И. Трушлевичу для оценки селективности действия сульфгидрильных собирателей по отношению к сульфидам меди:

$$S = \frac{\beta_{\kappa} - \beta_{xв}}{\alpha}, \quad (8)$$

S – показатель селективности

β_{κ} – массовая доля меди в концентрате, %

$\beta_{xв}$ – массовая доля меди в хвостах межцикловой флотации, %

α – массовая доля меди в исходной руде, %

На рисунке 73 приведена диаграмма результатов серии флотационных экспериментов.

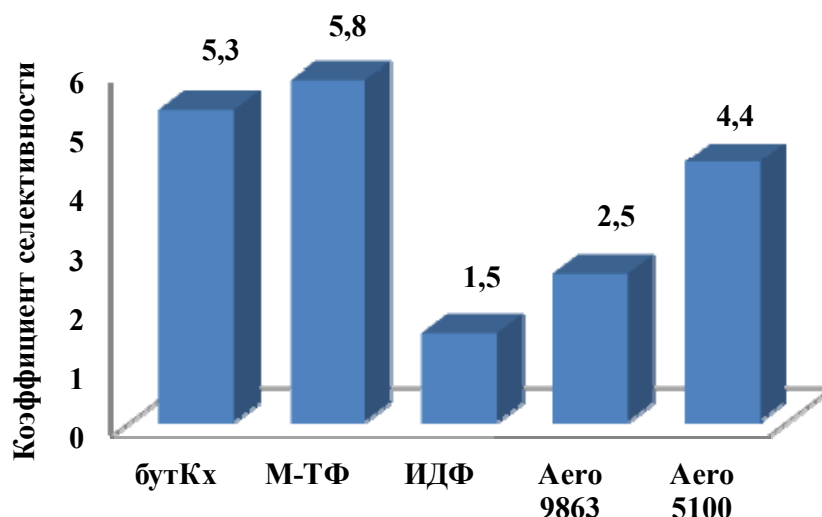


Рисунок 73 – Диаграмма селективности действия бутКх, М-ТФ, ДТФ, Аеро 9863, Аеро 5100 по отношению к сульфидам меди

По полученным результатам флотационных исследований получен следующий ряд селективности действия сульфгидрильных собирателей к минералам меди:

М-ТФ > бутКх > Аеро 5100 > Аеро 9863 > ИДФ.

5.3.2 Исследование влияния аэрации на показатели флотации

Изучения влияния аэрации на показатели межцикловой медной флотации проведены по принципиальной схеме, представленной на рисунке 72. В таблице 16 представлены результаты влияния продолжительности аэрации пульпы на показатели межцикловой медной флотации.

Таблица 16 – Влияние продолжительности аэрации на результаты флотации

Время аэрации, мин	Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
			Cu	As	Zn	Cu	As	Zn
0 мин	м/ц Cu к-т	3,6	6,66	2,08	2,05	11,6	7,5	3,3
15 мин	м/ц Cu к-т	2,0	18,74	8,09	3,44	20,6	16,9	5,1
20 мин	м/ц Cu к-т	2,1	20,26	6,81	5,55	21,3	13,6	6,2
25 мин	м/ц Cu к-т	16,5	7,36	2,51	2,96	63,0	38,1	11,0

Как видно из таблицы 16 отсутствие аэрации или ее избыток (25 мин) приводит к существенному увеличению выхода продукта из-за возможного увеличения флотоактивности пирита и снижению качества межциклового медного концентрата, что вероятно связано с повышением флотоактивности пирита, что согласуется с работами зарубежных ученых [74].

На рисунке 74 показано взаимосвязь показателей флотации от продолжительности аэрации.

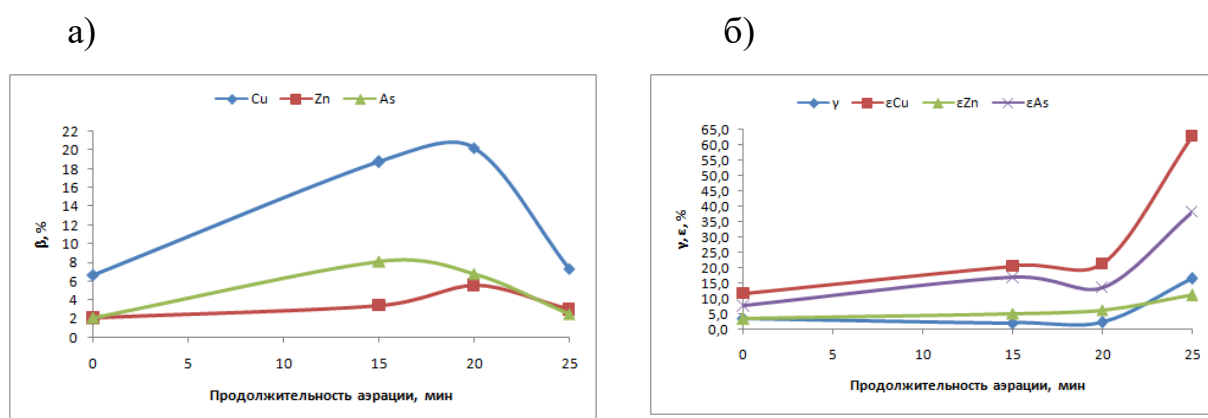


Рисунок 74 – Зависимости аэрации от показателей межцикловой медной флотации, время флотации 5 мин

Аэрация повышает извлечение меди в межцикловой медный концентрат (рисунок 74, б). Качество медного концентрата зависит от продолжительности аэрации, который проходит через максимум (рисунок 74, а) – 18 минут. Аэрация в течение 15-18 минут способствует снижению флотоактивности мельниковита. Во флотационных опытах принята продолжительность аэрации 15 минут.

В таблице 17 представлены результаты влияния тонины помола на показатели флотации межцикловой медной флотации.

Таблица 17 – Результаты влияния тонины помола и аэрации на показатели флотации

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %			Условия опыта
		Cu	As	Zn	Cu	As	Zn	
м/ц Cu к-т	2,8	21,93	6,98	5,25	30,9	19,9	12,5	50 % класса -71 мкм; аэрация 15 мин
м/ц Cu к-т	5,9	15,25	5,5	5,28	47,0	33,0	14,5	70% класса -71 мкм; аэрация 15 мин

Как видно из таблицы 17 кондиционный медный концентрат с содержанием меди более 21 % при извлечении более 30 % получен при загрузлении помола до 50 % класса -71 мкм с предварительной аэрацией пульпы. Увеличение тонины помола приводит к снижению качества (15,25 %) межциклового медного концентрата.

Анализ полученных результатов флотационных исследований показал необходимость проведения дополнительных исследований по схеме включающей получение второго медного концентрата в рудном цикле.

В таблице 18 приведены результаты флотации с получением двух медных концентратов по схеме представленной на рисунке 75.

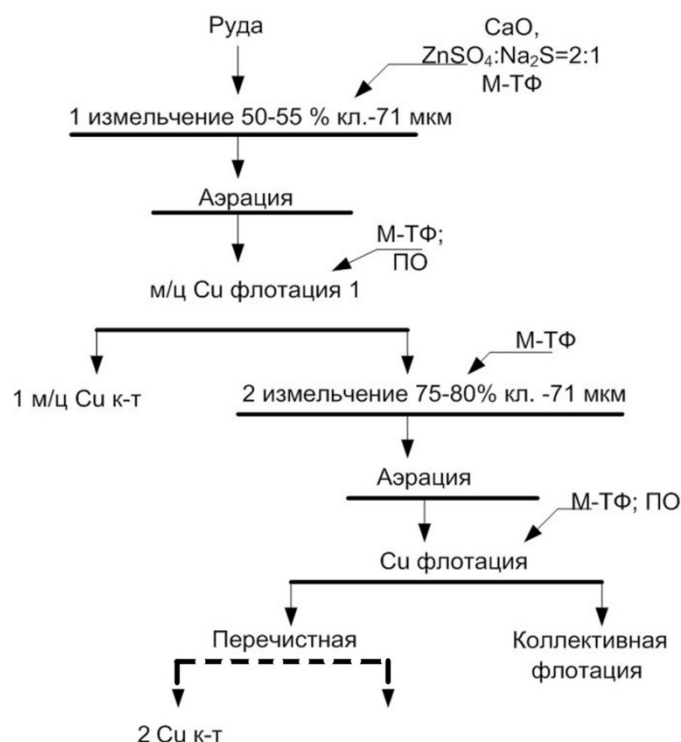


Рисунок 75 – Принципиальная схема флотации с получением и межциклового и медного концентратов

Таблица 18 – Результаты флотации с получением двух медных концентратов

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %			Условия опыта
		Cu	As	Zn	Cu	As	Zn	
1 м/ц Си к-т	2,1	20,26	6,81	5,55	21,3	13,6	6,2	Без перечистки 2 Си к-та
2 Си к-т	6,3	12,46	4,18	3,39	39,0	24,8	11,3	
1 м/ц Си к-т	3,5	20,94	6,52	5,13	38,2	23,4	8,4	С перечисткой 2 Си к-та
2 Си к-т	1,2	19,93	6,14	4,46	13,1	7,9	2,6	

Анализ результатов флотационных исследования (таблица 18) по разработанному реагентному и схемному режиму (рисунок 75) показал, что массовая доля меди первого межциклового медного концентрата составляет 20,2-20,9 % при извлечении 21,3-38,2 %; массовая доля меди второго медного концентрата составляет 12,46 % при извлечении 39 % без перечистой операции флотации. Качество второго медного концентрата увеличивается, с

введением в схему перераспределения операции флотации. Качество второго медного концентрата повышается до 19,93% при извлечении меди в концентрат 13,10%. Таким образом, по разработанным реагентным и схемным режимам с получением двух медных концентратов получен суммарный кондиционный медный концентрат с массовой долей меди 20,68 % при извлечении 51,3 % сульфидов меди (теннантит).

5.4 Влияние тиосульфат-ионов на показатели флотации

Рекомендуемые диапазоны параметров для флотации халькопирита и теннантита различаются в разных опубликованных научных работах [61, 62, 65, 68], что является следствием различий генезиса минералов в месторождениях и методов контроля величины потенциала пульпы и ионно-молекулярного состава.

В таблице 19 приведены сравнительные результаты медных флотаций на водопроводной и оборотной воде с содержанием тиосульфатных ионов более 1 г/л.

Таблица 19 – Результаты флотации при разных концентрациях тиосульфатных ионов в воде

Наименование продукта	Выход,%	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
Водопроводная вода							
1 м/ц Cu к-т	2,2	21,83	5,02	6,86	23,77	5,3	16,0
2 Cu к-т	3,2	18,15	4,26	5,65	29,56	6,8	19,8
Оборотная вода с концентрацией тиосульфата более 1 г/л							
1 м/ц Cu к-т	0,5	5,24	2,40	4,26	1,3	0,5	2,1
2 Cu к-т	0,6	9,55	2,57	3,94	3,0	0,7	2,5

Результаты серий флотационных опытов (таблица 19) на пробе теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды с концентрацией тиосульфатных ионов в воде (> 1 г/л) свидетельствуют, что показатели

флотации значительно ниже, чем на водопроводной воде – выход концентратов в 6-7 раз ниже; качество концентратов в 2-7 раз хуже, а извлечение меди в 10-20 раз ниже. Увеличение выхода в присутствии тиосульфатных ионов не сопровождается повышением качества близкого к медным концентратам на водопроводной воде. Концентрация тиосульфат-ионов в пульпе может возрасти за счет окисления пирита в высокощелочной среде. Как показано в главах 1 и 4 тиосульфат подавляет флотацию теннантита.

В таблице 20 приведены результаты открытых флотационных опытов по разработанному реагентному и схемному режиму с М-ТФ в сравнении с бутКх (рисунок 76).

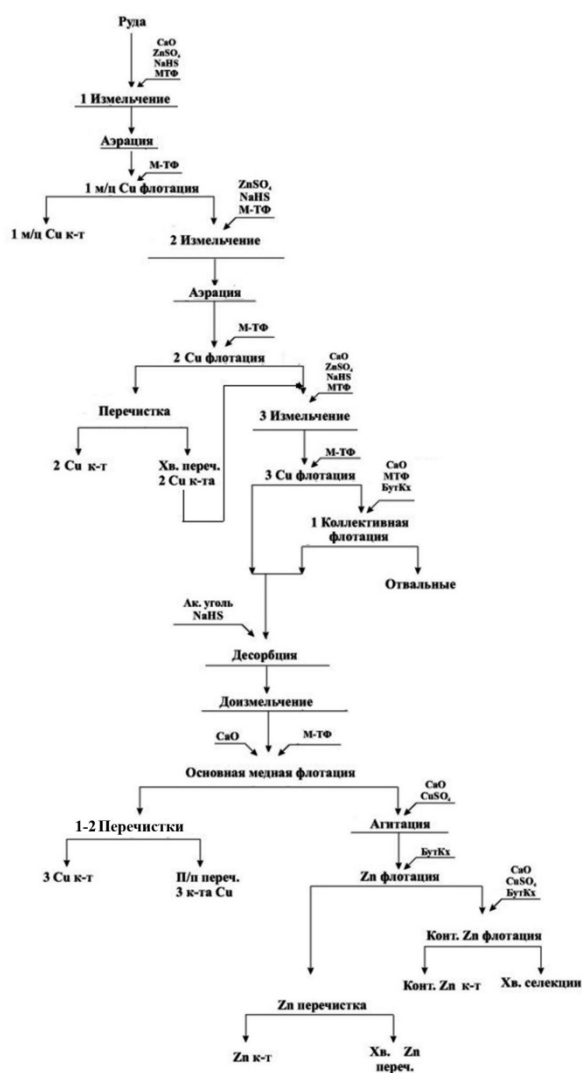


Рисунок 76 – Принципиальная схема флотации открытых опытов с МТФ или бутКх

Таблица 20 – Сравнительные результаты флотационных опытов с М-ТФ или бутКх

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
Режим с МТФ							
М/ц Cu концентрат	2,3	17,45	3,57	5,63	20,2	3,7	12,8
2 Cu концентрат	2,2	19,58	3,31	6,95	22,6	3,4	15,8
3 Cu к-т (селекции)	3,7	16,78	3,13	3,88	31,8	5,2	14,5
Zn к-т (селекции)	3,0	4,56	48,56	2,87	7,0	66,0	8,7
Конт. Zn концентрат	1,2	1,34	2,56	2,56	0,9	1,5	3,2
Zn промпродукт	1,6	2,30	7,45	1,98	1,8	5,2	3,1
П/п 3 Cu флотации	0,2	5,41	2,56	1,45	0,7	0,3	0,4
Хвосты селекции	7,8	1,14	1,16	1,37	4,6	4,1	10,8
Отвальные хвосты	77,9	0,26	0,30	0,39	10,4	10,6	30,7
Руда	100,0	1,95	2,20	0,99	100,0	100,0	100,0
Режим с бутКх							
1 м/ц Cu концентрат	3,1	14,70	5,80	4,76	22,4	8,3	15,5
2 Cu концентрат	1,1	10,80	4,79	4,56	5,9	2,5	5,3
3 Cu к-т (селекции)	3,0	18,45	5,57	4,67	27,5	7,8	14,9
1Zn к-т селекции	3,3	3,45	26,78	1,45	5,6	41,2	5,1
Конт. Zn концентрат	1,50	0,87	0,34	0,67	0,6	0,2	1,0
Zn промпродукт	0,80	1,10	4,78	0,54	0,4	1,8	0,5
П/п 3 Cu флотации	3,1	5,34	3,89	2,34	8,2	5,7	7,7
Хвосты селекции	6,80	2,56	3,67	0,79	8,6	11,6	5,7
Отвальные хвосты	77,30	0,54	0,58	0,54	20,7	20,9	44,3
Руда	100,0	2,02	2,15	0,94	100,0	100,0	100,0

Приведенные результаты флотации в таблице 20 показали, что по разработанной технологической схеме с применением М-ТФ получен общий медный концентрат с массовой долей меди 17,73% при извлечении 74,6%. Суммарное извлечение меди в межцикловой и медный концентраты составляет 42,8% при массовой доле меди 18,51%; при использовании бутилового ксантогената в общий медный концентрат извлечение меди составляет 55,8% при массовой доле меди 15,67%, так как в низкощелочной

среде получен суммарный межцикловой и медный концентрат с массовой долей меди 13,67% при извлечении 28,3%.

Экспериментально показан тренд получения требуемых технологических показателей флотации теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды с использованием М-ТФ.

5.5 Сравнительные исследования разработанного реагентного и схемного режима с М-ТФ с фабричной технологической схемой флотации

5.5.1 Схемные опыты в замкнутом режиме

Флотационные опыты с М-ТФ или бутКх выполнены в замкнутом режиме на четырех навесках. Для замкнутого режима с М-ТФ принципиальная схема флотации представлена на рисунке 78, при котором получено более высокое извлечение цинка. Стандартом являлась технологическая схема с бутиловым ксантогенатом (высокощелочная известковая среда) и операцией цинковой «головки» (рисунк 77). В таблице 21 представлены результаты флотации теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения в замкнутом режиме.

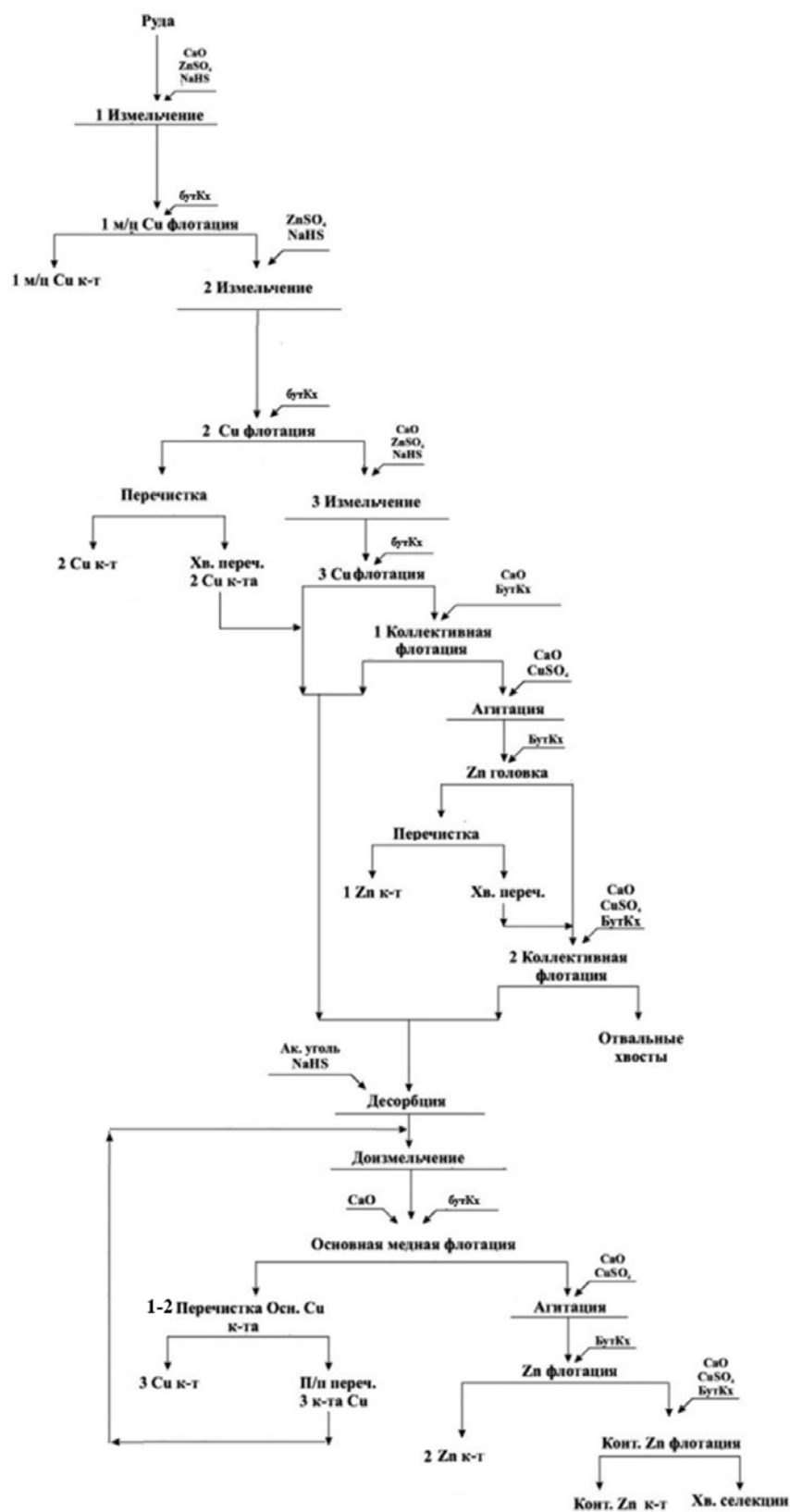


Рисунок 77 – Принциальная технологическая схема флотации с бутКх

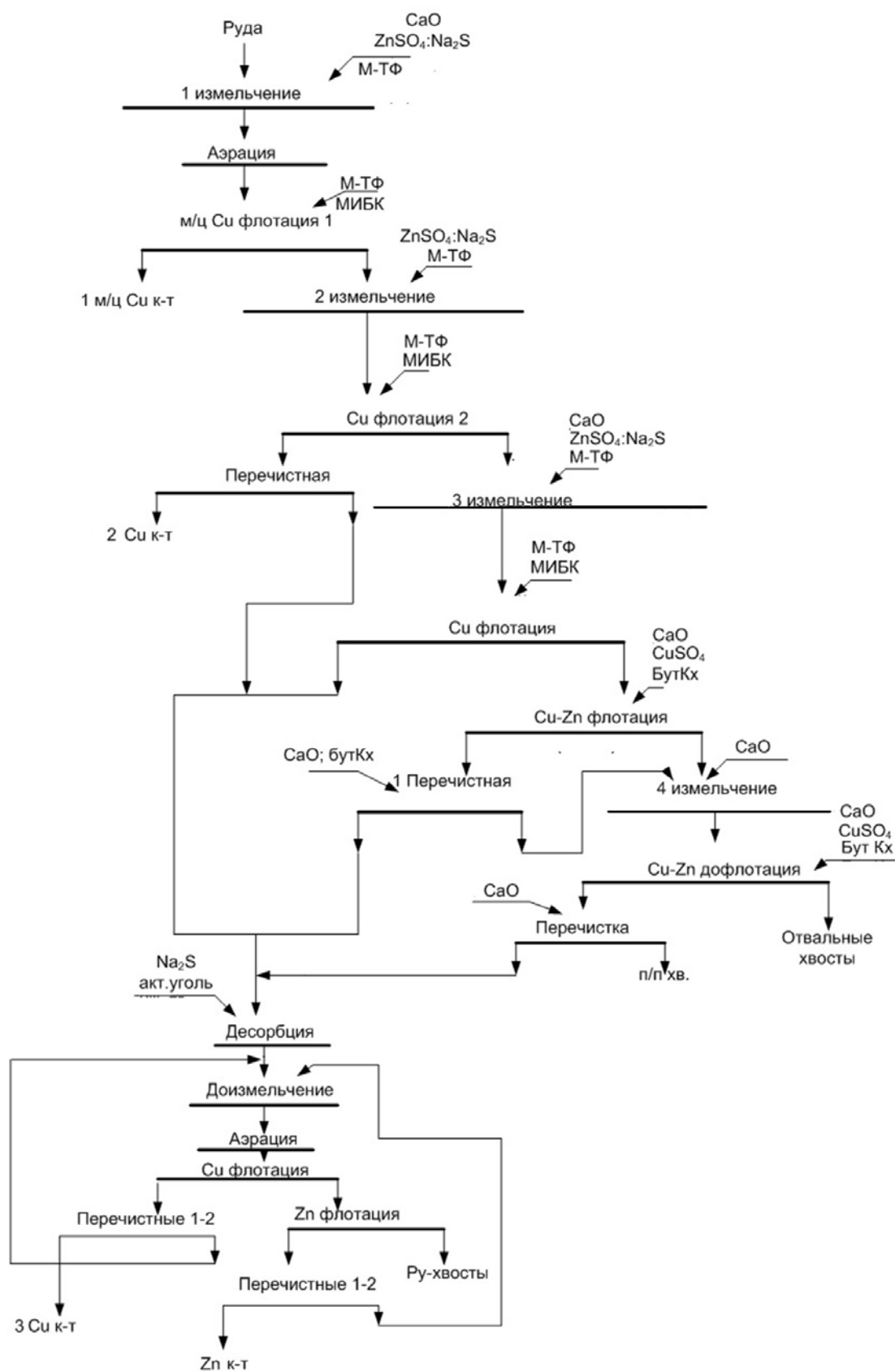


Рисунок 78 – Принципиальная технологическая схема флотации с М-ТФ

Таблица 21 – Результаты флотации теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды по фабричной технологической схеме с бутКх и разработанному режиму с М-ТФ

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
Режим ОФ с бутКх							
1 м/ц Си концентрат	1,2	22,20	5,56	5,81	13,5	3,2	6,8
2 Си концентрат	1,5	17,21	4,95	5,64	13,1	3,6	8,3
3 Си концентрат	4,5	18,18	4,76	6,12	41,4	10,3	27,0
Хв. Переч. 3 Си к-та	1,5	9,45	3,97	5,05	7,2	2,9	7,4
1 Zn концентрат	2,5	3,37	41,76	2,78	4,3	50,1	6,8
2 Zn концентрат	2,1	2,60	14,59	2,03	2,8	14,7	4,2
Контрольный Zn к-т	0,9	2,13	3,99	2,07	1,0	1,7	1,8
Хвосты селекции	4,0	1,17	0,71	0,39	2,4	1,4	1,5
Отвальные хвосты	81,8	0,35	0,31	0,45	14,5	12,2	36,1
Руда	100,0	1,98	2,08	1,02	100,0	100,0	100,0
Разработанный режим с М-ТФ							
1 м/ц Си концентрат	2,6	20,32	4,533	7,98	25,4	5,5	21,4
2 Си концентрат	2,2	19,18	3,24	6,88	20,3	3,4	15,6
3 Си концентрат	4,3	17,42	2,97	4,16	36,1	6,0	18,5
Хв. Переч. 3 Си к-та	1,2	2,18	1,18	2,13	1,3	0,7	2,6
Zn концентрат	3,4	1,87	44,17	1,69	3,1	70,6	5,9
Контрольный Zn к-т	0,3	0,91	1,23	0,34	0,1	0,2	0,1
Хв. переч. Zn к-та	0,6	1,12	8,51	0,98	0,3	2,4	0,6
Хвосты селекции	5,3	0,58	0,87	0,67	1,5	2,2	3,7
Отвальные хвосты	80,1	0,31	0,24	0,38	12,0	9,0	31,5
Руда	100,0	2,08	2,13	0,97	100,0	100,0	100,0

В таблице 22 представлены показатели флотации конечных продуктов флотации труднообогатимой теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения

Таблица 22 – Показатели конечных продуктов флотации по фабричной технологической схеме с бутКх и разработанному режиму с М-ТФ

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
Режим ОФ с бутКх							
Си концентрат	7,2	18,65	4,93	5,97	68,0	17,1	42,1
Zn концентрат	4,6	3,02	29,36	2,44	7,0	64,8	11,0
Отвальные хвосты	88,2	0,56	0,43	0,54	25,0	18,1	46,9
Руда	100,0	1,98	2,08	1,02	100,0	100,0	100,0
Разработанный режим с М-ТФ							
Си концентрат	9,1	18,67	3,48	5,91	81,8	14,9	54,3
Zn концентрат	3,4	1,87	44,17	1,69	3,1	70,6	6,1
Отвальные хвосты	87,5	0,36	0,35	0,43	15,1	14,5	39,6
Руда	100,0	2,07	2,13	0,97	100,0	100,0	100,0

Результаты флотации (таблица 21) полученные по разработанному реагентному и схемному режиму с М-ТФ (рисунок 78) в сравнении с фабричной технологической схемой флотации с бутКх (рисунок 77), показали прирост извлечения меди в суммарный медный концентрат на 13,8 % (с 68 до 81,8%) при массовой доле медного концентрата – 18,65% (бутКх) и 18,68% (М-ТФ). В случае М-ТФ основное извлечение меди получено в первом межцикловом и втором медной концентрате 45,7% при качестве 19,80%. При использовании бутилового ксантогената извлечение в суммарный межцикловой и медный концентраты составляет 26,6% при качестве 20,28%.

По технологической схеме ОФ с применением бутилового ксантогената получен цинковый концентрат приемлемого качества только в рудном цикле (таблица 21). В общем цинковом концентрате массовая доля цинка составляет 29,36% при извлечении 64,8%. По разработанному реагентному и схемному режиму с М-ТФ массовая доля цинка в цинковом концентрате составляет 44,17 % при извлечении 70,6% (таблица 22).

Расчет укрупненного экономического эффекта разработанной технологии флотационного обогащения труднообогатимой

теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения приведен в приложение А.

Выводы к главе 5:

1. Изучен вещественный состав пробы теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения. Установлено, что основным концентратом меди является теннантит (3,28%), халькопирит имеет подчиненное значение – 0,25%. Основной рудный минерал – пирит (89%). Минералогическим анализом установлено развитие мельниковита (порошковатых скоплений пирита) по пириту в ассоциации с теннантитом. В руде присутствуют две разновидности сфалерита – безжелезистая и железнистая резко преобладающая. Суммарное содержание породообразующих минералов составляет 5,01%.

Установлен отличный кристаллохимический состав теннантита Узельгинского месторождения – $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$ от общеизвестной формулы – $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. В руде присутствует графит, а на поверхности мономинерального теннантита установлен нанографит. Массивный пирит и его разновидности (мельниковит), значительная доля теннантита, тонкие сростания теннантита, халькопирита, сфалерита с пиритом и между собой, сложный поверхностный состав теннантита указывают на труднообогатимость руды.

2. Анализ распределения меди, цинка, мышьяка, серы и железа при разной продолжительности измельчения показал, что свободные зерна медных минералов могут быть селективно выделены флотацией с М-ТФ при измельчении не более 60 % класса -71 мкм. Распределение сульфидных минералов по классу -71 мкм предполагает стадийное измельчение руды для вывода раскрытых частиц сульфидов цветных металлов и предотвращения переизмельчения пирита. Для данной пробы руды целесообразна 4 стадийная схема рудного измельчения, соответствующая

90-95% классу -71 мкм, с межстадиальным выводом свободных зерен сульфидов меди.

3. Рассчитан показатель селективности по В.И. Трушлевичу для ряда сульфгидрильных собирателей по отношению к сульфидам меди, которые образуют ряд: М-ТФ > бутКх > Аеро 5100 > Аеро 9863 > ДТФ

Поскольку в состав М-ТФ входят дитиофосфат и тионокарбамат в определенном соотношении, то селективность действия 2-х компонентов сульфгидрильного собирателя по отношению к сульфидам меди выше в низкощелочной среде (до pH=9-10).

4. Установлена необходимость аэрации для активирования флотации теннантита и подавления флотации мельниковита. Наиболее высокие технологические показатели флотации получены при продолжительности аэрации – 15 минут. Продолжительная аэрация (25 мин и более) активизирует флотацию мельниковита и приводит к увеличению выхода концентрата и снижению качества межциклового и медного концентратов.

5. Флотационными исследованиями на мономинеральных фракциях теннантита и пробы руды подтверждено снижение технологических показателей флотации при концентрации тиосульфатных ионов в оборотной воде более 1 г/л, что связано с депрессирующим действием тиосульфатных ионов на теннантит.

6. Разработаны реагентный и схемный режимы флотации теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды, которые включают: 1 межцикловую и медную флотации в низкощелочной известковой среде с собирателем М-ТФ; аэрацию перед межцикловой и медной флотациями; цикл селекции коллективного концентрата с собирателем М-ТФ. При использовании бутКх в высокощелочной среде по технологической схеме ОФ суммарное извлечение меди составило 68 % при качестве концентрата 18,65%; извлечение цинка в цинковый концентрат составило 50% при качестве цинкового концентрата 41,76%.

При использовании М-ТФ в низкощелочной среде по разработанному реагентному и схемному режиму получен прирост извлечения меди в концентрат на 13,8 %. Извлечение цинка в цинковом концентрате составило 70,6 % с массовой долей цинка 44,17%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе, которая является законченной выпускной квалификационной работой, представлено решение научной, а также технической задачи – разработан селективный реагентный и схемный режим флотации труднообогатимой теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения, заключающийся в стадийном селективном извлечении теннантита в слабощелочной среде с собирателем М-ТФ, повышающий технико-экономические показатели обогащения руды.

1. Установлено, что особенности технологических свойств теннантита, связаны как с отличным кристаллохимическим составом, так и наличием на поверхности теннантита нанографита и силикатных соединений.

2. По результатам экспериментальных исследований установлено, что флотируемость теннантита зависит от щелочности среды, состояния поверхности, типа используемых сульфидрильных собирателей и продолжительности их контакта, ионно-молекулярный состав жидкой фазы (тиосульфат-ионы).

3. Наибольшая разница в гидротированности и извлечении между теннантитом, пиритом и сфалеритом получена при использовании тионокарбамата и дитиофосфата. Установлено, что тионокарбамат и дитиофосфат на пирите обладают наименьшей константой скорости адсорбции ($0,0023-0,0027$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)) которая в 2,5 раза ниже, чем константы скорости адсорбции бутилового ксантогената ($0,0057$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)).

4. Установлено, что тионок арбамат и дитиофосфат на теннантите обладают наименьшей энергией активации (12,82 и 18,40 КДж) в сравнении с пиритом (25,24-29,14 КДж), которые лежат в диапазоне диффузии, различия параметров адсорбции ДТФ и ИТК на теннантите и пирите обеспечивает избирательность действия на сульфиды цветных металлов и железа.

5. Композиция неионогенного собирателя ИТК с ионогенным ДТФ обеспечивает контрастность флотации между теннантитом и пиритом при доле ИТК 65-75 % в смеси с ДТФ, когда флотоактивность пирита наименьшая.

6. Установлено образование равномерной пленки композиции собирателя по контуру поверхности частиц теннантита при доле тионокарбамата 65-75% в сочетании с ионогенным сульфгидрильным собирателем (ДТФ), перешедших в концентрат.

7. Установлено, существенное снижение адсорбции сульфгидрильных собирателей и флотоактивности теннантита в присутствии тиосульфатных ионов (> 1 г/л). Экспериментально показан тренд сохранения адсорбции и флотоактивности теннантита обусловленный снижением концентрации тиосульфатных ионов до 300 мг/л.

8. Теннантит в руде является основным концентратором меди (84 %). Основной рудный минерал – пирит, массовая доля разновидностей пирита (пирит, мельниковит) составляет 89%.

Установлено тонкое взаимопроращение теннантита и сфалерита с пиритом, свободные зерна сульфидов меди (теннантита, халькопирита) могут быть селективно выделены на флотацию при стадийном грубом помоле, во избежание переизмельчения пирита (мельниковита), который приводит к его активной флотации. Кристаллохимические особенности состава теннантита и присутствие нанографита предопределяет использование малополярных собирателей с измельчения.

9. Определен следующий ряд испытанных сульфгидрильных собирателей по селективности их действия к минералам меди (коэффициент селективности S по В.И. Трушлевичу): М-ТФ ($S=5,8$) $>$ бутКх ($S=5,3$) $>$ Aero 5100 ($S=4,4$) $>$ Aero 9863 ($S=2,5$) $>$ ИДФ ($S=1,5$).

10. По результатам технологических исследований установлена необходимость предварительной аэрации пульпы. Аэрация способствует

снижению флотоактивности мельниковита (тонкодисперсный пирит) и активизирует флотацию теннантита.

11. Разработанный реагентный и схемный режим флотации тонковкрапленной теннантитсодержащей колчеданной медно-цинковой руды, включает межцикловую и медную флотацию в низкощелочной известковой среде с собирателем М-ТФ; аэрацию перед межцикловыми медными флотациями; цикл селекции коллективного концентрата с собирателем М-ТФ, обеспечивающий прирост технико-экономических показателей – извлечения меди с 68 % до 81,8 % с массовой долей меди 18,68 %, извлечение цинка в цинковый концентрат составляет 70,6% при массовой доле 44,17 %, снижение циркуляционной нагрузки пиритных промпродуктов и общего расхода собирателей на 10 % за счет частичной замены бутКх.

Список использованных источников

1. Бочаров В. А. Технология обогащения полезных ископаемых: в 2 т. Т 1: Минерально-сырьевая база полезных ископаемых. Обогащение руд цветных металлов, руд и россыпей редких металлов / В. А. Бочаров, В. А. Игнаткина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2007. – 472 с.
2. Ожогина Е.Г., Горбатова Е.А. Технологическая минералогия медных и медно-цинковых руд: монография «Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала» под общ. ред. акад. В.А. Чантурия, И.В. Шадруновой; ИПКОН РАН. – М.: Наука. – 2016. Глава 1. – С. 12-38.
3. Полянская И. Г. Минерально-сырьевая база Уральского федерального округа: на пути к сбалансированному недропользованию (на примере твердых полезных ископаемых) / И. Г. Полянская, С. А. Рыльков, В. В. Юрак, В. В. Масленников // Известия УГГУ. – 2018. – Вып. 3(51). – С. 131-141.
4. Ilya V. Vikentyev. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals / Ilya V. Vikentyev, Elena V. Belogub, Konstantin A. Novoselov Vasily P. Moloshag // Ore Geology Reviews. – 2017. – Vol. 80. – PP. 30–63.
5. Авдонин В.В. Геология полезных ископаемых: учебник для студ. высш. учеб. заведений / В.В. Авдонин, В.И. Старостин, – М.: Изд. «Академия». –2010.–384 с.
6. Мозгова Н. Н. Блеклые руды (особенности химического состава и свойств минералов) / Н. Н. Мозгова, А. И. Цепин. – М.: Наука, 1983. – 216 с.
7. Спиридонов, Э.М. О механизмах и условиях образования мышьяковистых и сурьмянистых блёклых руд / Э.М.Спиридонов, Н.Н. Кривицкая, М. Д. Городецкая, Ю.Н. Иванова, В. О. Япаскур // Известия высших учебных заведений Геология и разведка. – 2013. – № 5. – С. 30-36.

8. Доброцветов, Б. Л. Влияние особенностей состава минералов блеклой руды на технологию их переработки / Б. Л. Доброцветов // Цветные металлы. – 2009. – № 7. – С. 19-22.

9. George, L.L. Minor and Trace Elements in Natural Tetrahedrite-Tennantite: Effects on Element Partitioning among Base Metal Sulphides / L.L. George, N.J. Cook, C.L. Ciobanu // *Minerals*. – 2017. – Vol. 7. – PP. 2-25.

10. Alexey, A. Tennantite: multi-temperature crystal structure, phase transition and electronic structure of synthetic $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ Acta Crystallographica Section B Structural Science. / Alexey A. Yaroslavzev, Andrei V. Mironov, Alexey N. Kuznetsov, Alexander P. Dudka and Olga N. Khrykina // *Crystal Engineering and Materials*. – 2019. – B75. – PP. 634-642.

11. Emil Makovicky. Crystal structure of copper-rich unsubstituted tennantite, $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ / Emil Makovicky, Ljiljana Karanović, Dejan Poleti, Tonči Balić-Žunić, Werner H. Paar // *The Canadian Mineralogist*. – 2005. – Vol. 43. – PP. 679-688.

12. Dittrich, H. Ternary Compounds, Organic Semiconductors. Chapter: Chalcopyrite (CuFeS_2) crystal structure, lattice parameters, density, melting point / Dittrich, H., Karl, N., Kück, S., Schock, H.W // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2000. – Vol. 41E.–P. 518.

13. Пшеничный Г. Н. Блеклые руды Учалинского и Ново-Учалинского медно-цинковоколчеданных месторождений (Южный Урал) : Препр. докл. Президиуму Уфим. науч. центра Рос. акад. наук / Г.Н. Пшеничный, Н.Г. Рыкус; Рос. акад. наук. Уфим. науч. центр. Ин-т геологии. - Уфа : УфНЦ РАН, 2001. – 75 с.

14. Серавкин, И.Б. Минеральные ресурсы Учалинского горно-обогатительного комбината / И.Б. Серавкин, П.И. Пирожок, В.Н. Скуратов. Уфа: Башк. кн. изд-во. – 1994. – 328 с.

15. Sherif Kharbish. Compositional variations of fahlore group minerals from Austria. Sherif Kharbish, Michael Götzinger & Anton Beran. // *Austrian Journal of Earth Sciences*. – 2007. – Vol 100. – PP. 44-52.

16. Alexander Repstock. Chemical composition and varieties of fahlore-group minerals from Oligocene mineralization in the Rhodope area, Southern Bulgaria and Northern Greece / Alexander Repstock, Panagiotis Voudouris, Manuela Zeug, Vasilios Melfos, Mingguo Zhai, Hongzhong Li, Tamara Kartal, Julia Matuszczak // *Mineralogy and Petrology*. – 2016. – Vol. 110. Issue 1. – PP. 103-123.

17. Yusi Hu. Genesis of fahlore in the Tianbaoshan lead–zinc deposit, Sichuan Province, China: a scanning electron microscopy–energy dispersive spectroscopy study / Yusi Hu, Lin Ye, Zhenli Li, Zhilong Huang, Jiawei Zhang // *Acta Geochimica*. – 2018. – Vol. 37. – Issue 6. – PP. 842-853.

18. Sasaki Keiko. Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values / Sasaki Keiko, Takatsugi Koichiro, Ishikura Kazuhiro, Hirajima, Tsuyoshi // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 100. – No. 3-4. – PP. 144-151.

19. Копылов В.М. Теория и практика аэрационного кондиционирования пульпы при флотации медно-цинкового-пиритных руд / Копылов В.М., В.А. Бочаров, М.А. Беляев, Ф.Г. Хамидуллина, Е.П. Калинин // *Цветные металлы*. – 1981. – № 1. – С. 90-93.

20. Бочаров В.А. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов / В.А. Бочаров, М.Я. Рыскин. – М.: Недра, – 1993. – 305 с.

21. Himawan T.B.M. Petrus. Separation mechanism of tennantite and chalcopyrite with flotation after oxidation using oxygen / Himawan T.B.M. Petrus, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hideyuki Okamoto / *27th International Mineral Processing Congress. Chile. Santiago – 2014.*–PP. 150-156.

22. Damian Fullston. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals / Damian Fullston, Daniel Fornasiero, John Ralston // *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. – Vol 146. – PP. 113-121.

23. Asbjornsson. Electrochemical and surface analytical studies of tennantite in acid solution / Asbjornsson, G.H. Kelsall, D.J. Vaughan, R.A.D. Patrick, P.L. Wincott, G.A. Hope. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. – Vol. 570. – 2004. – PP. 145–152.
24. Cordova R. Electrochemical Society / R. Cordova, H. Gomez, S.G. Real, R. Schrebler, J.R. Vilche, J. 1997. – Vol. 144. – P. 2628.
25. Asbjornsson J. Electrochemical behavior and surface characterization of enargite (Cu_3AsS_4) in 0.1 M HCl, in: *Proceedings of the Symposium on Electrochemistry* / J. Asbjornsson, G.H. Kelsall, R.A.D. Patrick, D.J. Vaughan, P.L. Wincott, G.A. Hope // *Mineral and Metal Processing*. –2003. – Vol. 18. – PP. 15–26.
26. Eliseev N. I. Effect of reducing ions on absorption of xanthate by tennantite / Eliseev N. I., Mal'tseva T. N. // *Journal of Mining Science*. – 1985. – No. 2. – PP. 94-96.
27. Petrus H. T. B. M. Study of diethyl dithiophosphate adsorption on chalcopyrite and tennantite at varied pHs / H. T. B. M. Petrus, T. Hirajima, K. Sasaki, H. // *Journal of Mining Science*. – 2011. Vol. 47. – Issue 5. – PP. 695–702.
28. Митрофанов С.И. Селективная флотация / Митрофанов С.И. – М.: Недра. – 1968. – 583 с.
29. Абрамов А.А. Собрание сочинений: Т. 8: Флотация. Сульфидные минералы: учебное пособие. Т. 8. / Абрамов А.А. — М.: Издательство «Горная книга». – 2013. – 704 с.
30. Бочаров В.А. Флотационное обогащение полезных ископаемых. Изд. «Горная книга» / Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Юшина Т.И. – 2017. – 840 с.
31. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: Учеб. пособие. / Сорокин М.М. – М.: Изд. Дом МИСиС. 2010. – 409 с.

32. Сорокин М. М. Флотация. Модификаторы. Физические основы. Практика. / Сорокин М. М. – М.: МИСиС. – 2016. – 372 с.
33. Эйгелес М.А. О повышении эффективности флотационного обогащения руд путем более широкого использования роли неизбежных ионов / М.А. Эйгелес // Обогащение комплексных руд цветных и редких металлов. – М. – 1984. – С. 5-9.
34. Кремер В.А. Физическая химия растворов флотационных реагентов / В.А. Кремер – М.: Недра. – 1981. – 199 с.
35. Бочаров В.А. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов / В.А.Бочаров, М.Я. Рыскин – М.: Недра, – 1993. – 305 с.
36. Бочаров В. А. Основные принципы флотации упорных пиритных медно-цинковых руд: монография «Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала» под общ. ред. акад. В. А. Чантурия, И. В. Шадруновой. – М.: Наука, – 2016. – Глава 4. – С. 150–184.
37. Игнаткина В. А. Теория и практика выбора селективных сульфгидрильных собирателей при флотации колчеданных медных и медно-цинковых руд: монография «Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала» под общ. ред. В. А. Чантурия, И. В. Шадруновой. – М.: – Наука, – 2016. –Глава 5. – С. 185–220.
38. Sajjad Aghazadeh. Chemical and colloidal aspects of collectorless flotation behavior of sulfide and non-sulfide minerals / Sajjad Aghazadeh, Seyed Kamal Mousavinezhad, Mahdi Gharabaghi // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 225. – PP. 203–217.
39. Petrus H. T. B. M. Effects of sodium thiosulphate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique / Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H. // International Journal of Mineral Processing. – 2012. – Vol. 102–103. – Issue. 25. – PP. 116–123.
40. HouqinWu. Flotation and adsorption of a new mixed anionic/cationic collector in the spodumene-feldspar system / HouqinWu, JiaTian, LonghuaXu,

Shuai Fang, Zhenyue Zhang, Ruan Chi. // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 127. – PP. 42–47.

41. Buckley A. N. Mechanism of mixed dithiophosphate and mercaptobenzothiazole collectors for Cu sulfide ore minerals / Buckley A. N., Hope G. A., Parker G. K., Steyn J., Woods R. // Minerals Engineering. – 2017. Vol. 109. – PP. 80–97.

42. Petrus H. T. B. M. Effect of pH and diethyl dithiophosphate (DTP) treatment on chalcopyrite and tennantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM) / Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. Vol. 389. – Issue 1–3. – PP. 266–273.

43. Shen W.Z. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite / W.Z. Shen, D. Fornasiero, J. Ralston // International Journal of Mineral Processing. – 2001. – Vol. 63. – PP. 17–28.

44. Yasemin Öztürk. Mitigation negative effects of thiosulfate on flotation performance of a Cu-Pb-Zn sulfide ore / Yasemin Öztürk, Özlem Bıçak, Elif Özdemir, Zafir Ekmekçi. // Minerals Engineering. – 2018. Vol. 122. – PP. 142–147.

45. L.M. Shengo. Assessment of water quality effects on flotation of copper–cobalt oxide ore / L.M. Shengo, S. Gaydardzhiev, N.M. Kalenga. // Minerals Engineering. – 2014. – Vol. 65. – PP. 145–148.

46. Классен В. И. Введение в теорию флотации / В. И. Классен, В. А. Мокроусов. – М.: Металлургиздат. – 1953. – 463 с.

47. Богданов О.С. Физико-химические основы теории флотации. / О.С.Богданов, А.М. Гольман, И.А. Каковский -М.:Наука.–1983. – 264 с.

48. Каковский И.А. Развитие теории и практики применения флотационных реагентов / И.А. Каковский., В.И. Рябой // Известия высших учебных заведений// Цветная металлургия. – 1983. –№ 1. –С. 17-30.

49. Соложенкин П.М. Взаимодействие тионокарбаматов с кластерами сульфидных минералов по данным компьютерного моделирования/ П.М.

Соложенкин // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2016. – № 6. – С. 4-13.

50. Yufan Mua. The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems – A Literature review / Yufan Mua, Yongjun Peng, Rolf A. Lauten // Minerals Engineering. – 2016. – Vol. 96-97. – PP. 143-156.

51. Lotter N.O., Bradshaw D.J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation / N.O. Lotter, D.J. Bradshaw // Minerals Engineering. – 2010. – Vol. 23. – PP. 945–951.

52. Острожная Е.Е. О совместном применении диалкилдитиокарбамата и бутилового ксантогената при флотации пирротинсодержащих руд / Е.Е.Острожная, И.Н. Храмцова // Цветные металлы. – 1999. – № 5. – С. 14-15.

53. Чантурия В.А. Влияние диметилдитиокарбамата на процесс взаимодействия пирротина с бутиловым ксантогенатом / В.А.Чантурия, Т.В.Недосекина, М.И. Манцевич и др. // Цветные металлы. –2002. – № 10. – С. 19-21.

54. Фишман М.А. Практика обогащения руд цветных и благородных металлов / М.А.Фишман и др. – М.: Недра, – 1967. – С. 23-32.

55. Игнаткина В.А. Новые подходы к изучению механизма действия сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Ф.О.Милович: материалы XI конгресса обогатителей стран СНГ, М: МИСиС, Outotec, 2015. – т. II. – С. 475-482.

56. Патент № 2433866 С2. Способ флотации медно-цинково-пиритной руды / В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина и др. Опубл. 20.11.2011. Бюл. № 15.

57. Патент RU 2133644 С1. Способ обогащения упорных золотосодержащих сульфидных руд / Пунишко О.А., Попов Ю.Г., Минеев Г.Г., Алампиева Н.Ю. Опубл. 27.07.1999.

58. Патент US 2455077. Новые дитиокарбаматные агенты для пенной флотации и их использование при обогащении минеральных рудных тел / Нагарадж Девараясамудрам Р. Опубл. 10.07.2012.

59. Патент CN 105880007 (A). Separation method for tennantite and galena / Wei dangsheng, Ye Congxin, Luo Ren, Wei Huazu, Zhang Limin, Guo Yuwu, Liang Feng, Jiang Sufang, Zhu Yongyun. Оpubл. 24.08.2016.
60. Патент CN 104815762 (A). Method for preparing tennantite collecting agent / Wei Zongwu, Lin Meiqun. Yang Xiongbin, Deng Jian, Du Pan, Huang Wei. Оpubл. 05.08.2015.
61. Патент CN104785377 (A). Preparation method for tennantite inhibitor / Wei Zongwu, Lin Meiqun. Yang Xiongbin, Deng Jian, Du Pan, Huang Wei. Оpubл. 22.07.2015.
62. Обогащение руд в Австралии и на островах Тасмания, Новая Гвинея и Фиджи / перевод с англ.; под ред. к.т.н. В. Ю. Бранда. – М.: Metallurgizdat – 1966.– 413 с.
63. Lyons L. A. How Australias Largets Mine Treats Lowest-Grade Cooper at Mount Lyell / L. A.Lyons // Minning World. – 1956. – Vol.8.18. – P. 56.
64. Щербаков В. А. Сравнительная характеристика реагентных режимов на отечественных и зарубежных обогатительных фабриках / В. А.Щербаков // Цветные металлы. – 1980. – №4. – С. 91-99.
65. G. Murray. Rebuilding Lepanto, the Far Easts Largest Copper Producer / G. Murray, H. H. Bein // Engineering and Minning Journal. – 1951. – Vol. 4,110. – P.152.
66. Лоскутов Ф. М. Цветная металлургия капиталистических стран / Ф. М. Лоскутов, С. Я. Петкер / Государственное научно-техническое издательство литературы черной и цветной металлургии. – 1963. – 300 с.
67. Rothelius E. Mineral dressing / E. Rothelius // International Mineral Dressing Congress. Stockholm. – 1957. – PP. 33-39.
68. Фишман М.А. Практика обогащения руд цветных и благородных металлов / М.А.Фишман, Д.С. Соболев – М.: Metallurgizdat. – 1957. – 595 с.
69. Smith L.K. The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper–gold ore using controlled-potential flotation / L.K. Smith, W.J. Bruckard. // Internationalo Journal of Mineral Processing. – Vol. 84. – 2007. – PP. 15-24.

70. Mineral processing plant design, practice and control, vol. 1. SME Symposium proceedings, Vancouver, B.C., Canada, Oct. 20-24, 2002. – 1264 p.

71. Bartlett H. Best Practice in African Mining / H. Bartlett // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2014. – Vol. 11. – No. 1. – PP. 77-83

72. Белогуб. Е. В. Минеральный состав продуктов технологического передела руды первого рудного тела Узельгинского месторождения / Е. В. Белогуб, И. А. Блинов, М. В. Заботина. – Миасс. – 2015. – 65 с.

73. Белогуб Е. В. Минералого-петрографическое изучение руд и околорудных пород текущей добычи Узельгинского месторождения / Е. В. Белогуб, Н. Р. Аюпова, И. А. Блинов, А. С. Целуйко. – Миасс. – 2015. – 44 с.

74. D. Fornasiero. Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution / D. Fornasiero, D. Fullston, C. Li, J. Ralston. // Mineral Processing. – Vol. 61. – 2001. – PP. 109–119.

75. Ягудина Юлия Радиковна. Разработка и обоснование параметров комбинированной технологии переработки теннантитсодержащих руд медно-колчеданных месторождений Урала: дис. ... канд. тех. наук: 25.00.13 / Ягудина Юлия Радиковна. – Магнитогорск, 2015. – 165 с.

76. Герасимов В.Н. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / В.Н.Герасимов, Е.М. Доливо-Добровольская, И.Е. Каменцев, В.В. Кондратьева, А.Л. Косой, Г.И. Лесюк, И.В. Рождественская, Е.В. Строганов, С.К. Филатов, О.В. Франк-Каменецкая Изд. Недра, – Л.: – 1975. – 399 с.

77. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И.Миркин. Издание: Государственное издательство физико-математической литературы. – М.: – 1961. – 862 с.

78. Базаров Л.Ш. Генетические исследования в минералогии / Л.Ш. Базаров, Ю.А. Долгов, В.И. Костюк – Н.: Наука, – 1976. – 204 с.

79. Барский Л.А. Исследование полезных ископаемых на обогатимость / Л.А. Барский, С.И. Митрофанов, В.Д. Самыгин – М.: Недра, – 1974. – 352 с.
80. Григорьев О.Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О.Н.Григорьев, Н.В. Карнов и др. – 1964. – 232 с.
81. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. – М.: – 1988. – 464 с.
82. Зимон А. Д. Коллоидная химия: Общий курс. Учебник. Изд. 6-е / А. Д. Зимон – М.: КРАСАНД. – 2015. – 342 с.
83. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер с англ. 2-е изд. / С. Грег, К. Синг – М.: Мир. – 1984. – 306 с.
84. Логанина В.И. Удельная поверхность сыпучих материалов: метод. указания к выполнению самостоятельной работы; под общ. ред. д.т.н, проф. Ю.П. Скачкова. – Пенза: ПГУАС. – 2014. – 12 с.
85. Петров, Н.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: Методическая разработка / Н.А. Петров, Л.В. Яшина. – М.: МГУ ФН о М. – 2011. – 87 с.
86. Филатова, Е.О. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высоких энергий как неразрушающий метод исследования скрытых межфазовых границ / Е.О. Филатова, А.А. Соколов // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. – с 85-93.
87. Осьмушко И. С. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: Учебное пособие / И. С. Осьмушко, В. И. Вовна, В. В. Короченцев. – Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. – 2010. – 42 с.
88. Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ./Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. / Сих М.П., Бриггс Д., Ривьер Дж.К., Хофман С., Олсон Р.Р., Палмберг П., Ховланд С.Т., Бреди Т.Е., Барр Т.Л., Макинтайр Н.С., Энтони М.Т.,

Свифт П., Шатлуорс Д., Шервуд П.М.А., Вагнер К.Д. – М.: Мир. – 1987. – 600 с.

89. Broll N. Quantitative x-ray fluorescence analysis. Theory and practice of the fundamental coefficient method / N. Broll – X-Ray Spectrom.– 1986. – Vol. 15. – No. 4.– PP. 271–285.

90. Mantler M. Quantitative Analysis // Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / M. Mantler, Eds. B. Beckhoff et al. Berlin/Heidelberg, – 2006. – Chapter 5. – PP. 309 – 410.

91. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Дж. Гориндж – М.: Наука, – 1983. – 320 с.

92. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии – Р. Хейденрайх – М.: Мир. – 1966. – 471 с.

93. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии / Г. Шиммель – М.: МИР, – 1972. – 300с.

94. Милович Ф.О. Структура и мехнимческие свойства кристаллов ZrO_2 частично стабилизированных Y_2O_3 . Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук: 01.04.10 - Физика полупроводников. – М.: – 2013. – 24 с.

95. Бэнуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бэнуэлл – М.: Мир. – 1985. – 384 с.

96. Игнаткина В.А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: диссертация д. т. н.: 25.00.13 / Игнаткина Владислава Анатольевна. – Москва, 2011. - 523 с.

97. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. / Н.Г. Бахшиев – Л.: Наука. – 1972. – С.268.

98. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. / Л. Беллами – М.:Иностранная литература. – 1963. – 590 с.

99. Беллани Ж. ИК спектры сложных молекул. / Беллани Ж. – М.: Иностранная литература. – 1963.

100. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, – 1972, – 460 с.
101. Киселев А.В. ИКС поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А.В. Киселев, В.Н. Лыгин – М.: Наука, – 1972. – с.500.
102. Леконт Ж. Инфракрасное излучение / Ж. Леконт – М.:Физ мат.литер. – 1958. – 470 с.
103. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото – М.: Мир. – 1991. – С. 536.
104. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил – М.:Мир. – 1977. – 591 с.
105. Несмеянов А.Н. Начала органической химии, Т. 1 и 2. / А.Н. Несмеянов, И.А. Несмеянов– М.: Химия. – 1974. – 624 с. – 688 с.
106. Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков – М.: Мир. – ООО «Издательство АСТ». –2003. – 683 с.
107. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил – М.: Мир. – 1977. – 590 с.
108. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа» 5-е, перераб. изд. / М.И. Булатов, И.П. Калинин – Л.: Химия. – 1986. – 432 с.
109. Бернштейн И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. / И.Я. Бернштейн, Ю.Я. Каминский – Л.: Химия. – 1986. – 200 с.
110. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. / А.Д. Зимон – М.: Химия. – 1974. – с.73.
111. Барский Л.А. Исследование полезных ископаемых на обогатимость / Л.А. Барский, С.И. Митрофанов, В.Д. Самыгин – М.: Недра, – 1974. – 352 с.
112. Самыгин В.Д. Реактор с автоматизированным контролем кинетики образования осадков / В.Д. Самыгин, П.В. Григорьев, Л.О. Филиппов, В.А.

Игнаткина, Ф. Шарье // Изв. вузов Цветная металлургия. – 2002. – № 4. – С. 72-77.

113. Игнаткина В.А. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия ионов меди с сульфгидрильными собирателями / В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров // ГИАБ. – 2007. – № 6. – С. 262-270.

114. Сазерленд К.А. Принципы флотации / К.А.Сазерленд, И.В. Уорк – М.: Металлургиздат. – 1958. – 411с.

115. Методы исследования флотационного процесса/В.И. Мелик-Гайказян, А.А. Абрамов, Ю.Б. Рубинштейн и др. – М.:Недра, – 1990. – 301 с.

116. Классен В.И. Введение в теорию флотации. / В.И. Классен, В.А. Мокроусов – М.: Госгортехиздат. – 1959. – 636 с.

117. Годэн А.М. Флотация. / А.М. Годэн– М.: Госгортехиздат. – 1959. – 655 с.

118. Дерягин Б.В. Микрофлотация. / Б.В. Дерягин, С.С. Духин, Н.Н. Рулев – М.: Химия. –1986. – 112 с.

119. Чантурия В.А. Химия поверхностных явлений при флотации. / В.А. Чантурия, Р.Ш. Шафеев – М.: Недра, – 1977. – 190 с.

120. Богданов О.С. Теория и технология флотации руд. 2-е изд. / О.С. Богданов – М.: Недра. – 1990. – 363 с.

121. Трубецкой К. Н. Комплексное освоение месторождений и глубокая переработка минерального сырья / К. Н. Трубецкой, В. А. Чантурия, Д. Р. Каплунов, М. В. Рыльникова – Наука, – 2010. – 437 с.

122. Игнаткина В.А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени докт. техн. наук: 25.00.13 - Обогащение полезных ископаемых. – М.: – 2011. – 51 с.

123. Рубинштейн Ю.Б. Кинетика флотации / Ю.Б.Рубинштейн. – М.: Недра, – 1980. – 375 с.

Приложение Д

Утверждаю:

Технический директор

АО «Учалинский ГОК»

И.Х. Ахмедьянов

«___» 2018 год



СПРАВКА

об использовании научных результатов, полученных аспирантом Каюмовым А.А. при выполнении исследований по разработке технологии селективной флотации колчеданной медно-цинковой руды с повышенным содержанием теннантита Узельгинского месторождения с применением сульфгидрильного собирателя М-ТФ на АО «Учалинский ГОК»

В результате проведенной НИР по Договору № 050/16-615/15-95 от 05.09.2016 на тему: «Разработка технологии обогащения медно-цинковой руды верхнего яруса Узельгинского месторождения текущей добычи с повышенным содержанием теннантита», разработаны селективный реагентный и схемный режимы флотации колчеданной медно-цинковой руды с повышенным содержанием теннантита Узельгинского месторождения с применением аэрации и селективного собирателя М-ТФ в межцикловой флотации и сочетания М-ТФ с бутиловым ксантогенатом (БутКх) в коллективной флотации при определенном соотношении этих собирателей.

Особенностями разработанного реагентного и схемного решений являются: выделение готовых и раскрытых по классам крупности зерен медных минералов группы блеклых руд (теннантита) в межцикловых операциях флотации в слабощелочной известковой среде с применением селективного собирателя М-ТФ, представляющего собой сочетание слабого и сильного сульфгидрильных собирателей - тионокарбамата и диизобутилового дитиофосфата при определенном соотношении, а также применение сочетания М-ТФ и БутКх при определенном соотношении в коллективной флотации для дальнейшего его селективного разделения.

Применение разработанного реагентного и схемного решения при флотационном обогащении колчеданной медно-цинковой руды с повышенным содержанием теннантита позволит получить прирост извлечения меди в общий медный концентрат на 14,2 % (с 67,7 до 82%) при сопоставимом качестве общего медного концен-

трата - 18,65 % (БутКх) и 18,68% (М-ТФ). В случае М-ТФ основное извлечение меди получено в м/ц медные концентраты 46,2 % при качестве 19,80 %. При использовании бутилового ксантогената извлечение в суммарный м/ц медный концентрат составил 26,2 % при качестве 20,28%. Технологическая схема ОФ с бутиловым ксантогенатом позволяет получать цинковый концентрат приемлемого качества в рудном цикле (извлечение цинка 50 % при качестве 41,76%). По разработанной схеме с М-ТФ получен цинковый концентрат с извлечением 70,3 % при качестве 44,17 %. Применение сочетания сульфгидрильных собирателей на основе дитиофосфата (ДТФ) и тионокарбамата (ИТК) способствует изменению гидрофобности поверхности сульфидных минералов за счет различия в закреплении композиций собирателей на поверхности теннантита, других сульфидов меди, сфалерита и пирита.

Определенное соотношение компонентов в сульфгидрильном собирателе ИТК и ДТФ при флотации в слабощелочной известковой среде, позволяют получить, требуемые технологические показатели для упорной колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения с повышенным содержанием теннантита.

Собиратель М-ТФ используется в технологии флотации Узельгинской медьсодержащей руды.

Главный обогатитель
АО «Учалинский ГОК»



Р.Х. Шарипов

Начальник фабрики
АО «Учалинский ГОК»



Д.Н. Бойченко

Начальник исследовательской
лаборатории АО «Учалинский ГОК»



М.В. Лукьянцева

где,

З - затраты по собирателям

Р - рыночная стоимость собирателя, руб.

Q - масса руды, г

Для режима ОФ с БутКх:

$$З_{\text{бутКх}} = 167 \cdot 103509,54 / 1000000 = 17,29 \text{ руб.}$$

Для разработанного режима с М-ТФ:

$$З_{\text{М-ТФ+БутКх}} = (26 \cdot 191387,71 / 1000000) + (130 \cdot 103509,54 / 1000000) = 18,43 \text{ руб.}$$

Прирост затрат по разработанному реагентному режиму с М-ТФ рассчитывается по формуле 2:

$$\Delta Z = З_{\text{М-ТФ+БутКх}} - З_{\text{бутКх}} \quad (2)$$

$$\Delta Z = 18,43 - 17,29 = 1,14 \text{ руб.}$$

Результаты расчета экономического эффекта предложенного режима представлены в табл. 3 и рис. 1.

Таблица 3 - Результаты расчета экономического эффекта

Концентрат	Выход, %	Содержание, %			Металл, т	Прирост удельных затрат на собиратели, руб/т	Прирост металла, т	Прибыль, руб/т	Экономический эффект, руб/т
		Cu	Zn	As					
Режим ОФ с БутКх									
Медный к-т	7,3	18,65	4,94	5,97	0,0136145	0	-	3305	-
Разработанный режим с М-ТФ									
Медный к-т	9,2	18,68	3,49	5,92	0,0171856	1,14	0,003571	4167	865,12

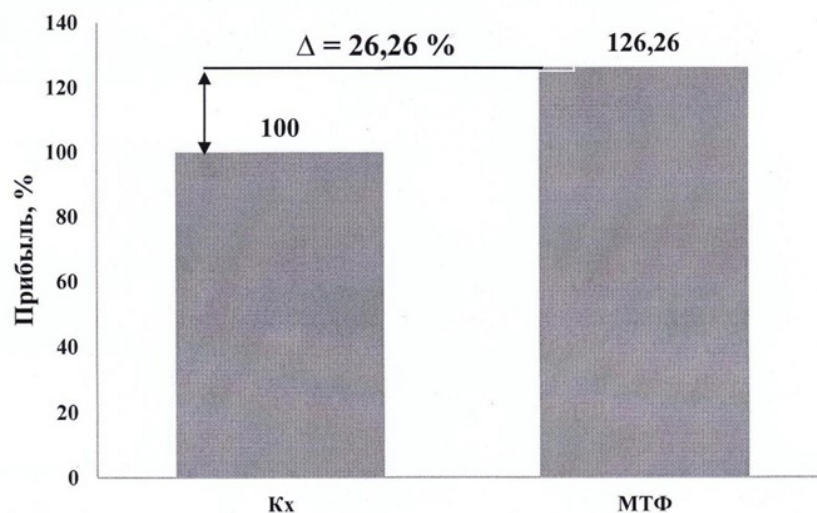


Рис. 1. Относительные показатели прироста прибыли

Расчет технико-экономического эффекта, выполнен аспиран-
том кафедры ОПИ НИТУ «МИСиС»

А. А. Каюмов