

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

*На правах рукописи*

НАИНГ ЛИН У

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ КОЛЧЕДАННЫХ МЕДНО-  
ЦИНКОВЫХ РУД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ ФЛОТАЦИИ  
ПИРИТА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II)

Специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Б.Е.Горячев

Москва – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ СЕЛЕТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАННЫХ РУД	7
1.1 Технология переработки и реагентные режимы флотации медно-цинковых колчеданных руд	8
1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства пирита	17
1.3 Флотационные свойства пирита	21
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	24
2.1 Термодинамический метод исследования	24
2.2 MLA анализ используемых проб подготовленного к флотации пирита	25
2.3 Материалы и их приготовление	27
2.4 Флотационные реагенты и их приготовление	28
2.5 Описание аппаратов и оборудования использованных в работе	31
2.6 Методика проведения флотационных опытов	35
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО СЛОЯ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРИТА В УСЛОВИЯХ ЕГО ФЛОТАЦИИ И ДЕПРЕССИИ ФЛОТАЦИИ	39
3.1 Термодинамика взаимодействия пирита с ксантогенатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации	41
3.2 Термодинамика взаимодействия пирита с дитиофосфатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации	53
3.3 Термодинамика активации пирита катионами меди в условиях флотации и депрессии флотации сульфгидрильными собирателями	58
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТИРУЕМОСТИ ПИРИТА В ПРИСУВСТВИИ КАТИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРОКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ	63
4.1 Особенности флотирруемости пирита при использовании в качестве собирателей ксантогенатов и дитиофосфатов	63
4.2 Исследование флотирруемости пирита в присутствии катионов меди, цинка и железа и их гидроксидов и сульфидов.	80

4.3 Исследование флотуемости пирита в присутствии осадков гидроксидов и сульфидов меди, цинка и железа	94
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРООКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	105
5.1 Описание объекта исследований	105
5.2 Исследование влияния катионов железа на флотацию медно-цинковой колчеданной руды	108
5.3 Исследование влияния смеси железного купороса и сернистого натрия на флотацию медно-цинковой колчеданной руды	114
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	123
ПРИЛОЖЕНИЯ	137

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы**

Медно-цинковые руды России, как правило, являются колчеданными, и трудно обогатимыми. Последнее связано с высоким содержанием в рудах пирита, достигающим до 90%, тонким взаимопрорастанием минералов меди, цинка и пирита и тонкой вкрапленностью.

Такие неблагоприятные свойства медно-цинковых колчеданных руд определяют выбор единственного метода обогащения – флотации, требуют развитых технологических схем их переработки и широкой номенклатуры флотационных реагентов.

Несмотря на длительные и многочисленные исследования флотационного поведения пирита при флотации данного типа руд, до сих пор не удается предложить эффективные реагентные режимы, соблюдение которых в разных циклах флотации – коллективный цикл, медно-цинковый цикл, цинковый цикл, позволяет не снижая извлечения меди и цинка поднять качество медного и цинкового концентрата.

С этой целью представляется необходимым детально изучить действие модификаторов флотации минералов меди и особенно цинка на флотиремость пирита и предложить эффективный модификатор флотации самого пирита.

Из практики флотации медно-цинковых колчеданных руд хорошо известно использование в качестве собирателей не только ксантогенатов, но дитиофосфатов. Однако действие последнего недостаточно изучено при флотации пирита разных классов – крупных, флотационной крупности и шламов. Это положение усугубляется отсутствием системных термодинамических расчетов возможности протекания реакций, участвующих в процессе формирования сорбционного слоя дитиофосфата на поверхности пирита.

Поэтому проблема целенаправленного формирования состава сорбционного слоя и ксантогената и дитиофосфата на поверхности пирита и влияние на этот процесс, а следовательно, и на флотиремость пирита модификаторов его флотации является достаточно актуальной.

Настоящая диссертационная работа на ее завершающем этапе выполнялась при поддержке Минобрнауки РФ по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 г.г.» проект RFMEFI57514X0085.

**Цель работы** – Повысить селективность флотации колчеданных медно-цинковых с использованием модификаторов флотации пирита на основе соединений железа(II).

### **Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

= термодинамическими методами исследования изучить формирование сорбционного слоя двух сульфгидрильных собирателей – бутилового ксантогената и бутилового дитиофосфата на поверхности пирита в различных условиях его окисления в зависимости от рН флотационной пульпы,

- методами корреляционного и регрессионного анализов установить взаимосвязь между стандартными значениями энергий Гиббса протекания реакций диссоциации ксантогенатов и дитиофосфатов металлов и рассчитать произведения растворимости дитиофосфатов железа(II),

- методом пенной флотации изучить флотируемость мономинеральных фракций пирита разной крупности с использованием бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия при различных значениях рН минеральных суспензий и предложить к использованию каждый из собирателей применительно к условиям флотации пирита из колчеданных медно-цинковых руд,

- методом пенной флотации изучить активирующее и депрессирующее действие железного купороса и его смеси с сернистым натрием на флотацию пирита применительно к условиям различных циклов флотации колчеданных медно-цинковых руд,

- рН и Red/Ox метрией изучить состояние ионного состава медь-, цинк- и железосодержащих растворов перед их взаимодействием с минеральной пирит содержащей суспензией, позволившее установить возможность осадкообразования гидроксидов меди, цинка и железа при разных значениях рН,

- на основе установленного действия железосодержащих модификаторов флотации пирита разработать селективный реагентный режим медно-цинкового цикла флотации колчеданных медно-цинковых руд.

### **Научная новизна работы**

- На основании термодинамического анализа реакций, протекающих в системах “Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS” “Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC)<sub>2</sub>PSS” при флотации пирита установлено, что независимо от степени окисления сульфидной серы пирита на его поверхности возможна одна форма сорбции собирателя – физическая, в виде дисульфида.
- На основании корреляционного анализа между термодинамическими характеристиками реакций диссоциации ксантогенатов и дитиофосфатов металлов установлена связь, позволившая получить значения произведений растворимости этилового и бутилового дитиофосфата железа II  $1.310^{-2}$ ,  $710^{-7}$ , что дает

возможность прогнозировать состав сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита.

- Выявлены различия в проявлении собирательного действия бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия при их сопоставимых мольных расходах, проявившаяся в том, что при рН 10 и 12 собирательное действие дитиофосфата сильнее, чем ксантогената; при рН 8 их собирательная способность близка. При флотации крупных фракций пирита дибутилдитиофосфат является более сильным собирателем, чем ксантогенат..
- Экспериментально установлена взаимосвязь между концентрациями железного купороса и сернистого натрия и их действием на флотацию пирита, проявляющаяся в его активации или депрессии флотации.

#### **Практическое значение работы**

- На основании экспериментальных данных и установленных зависимостей показано, что введение железосодержащих модификаторов флотации пирита в технологическую схему на стадии кондиционирования пульпы с железным купоросом при малых расходах реагента приводит к повышению извлечения меди на 19 % и качества медного концентрата на 3,5 %.
- Выполненные укрупненные лабораторные исследования дают основание рекомендовать использовать железный купорос и его смесь с сернистым натрием в операциях коллективного, медно-цинкового и цинкового циклов флотации на обогатительной фабрике ОАО «Гайский ГОК», перерабатывающей колчеданные медно-цинковые руды. По работе имеется «Ноу-Хау».

**Обоснованность и достоверность научных положений и выводов** подтверждается использованием современных физико-химических методов исследований, представительным объемом экспериментальных данных и удовлетворительной сходимостью результатов исследований с использованием математической статистики.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

- Закономерности формирования состава поверхностных соединений на пирите в условиях селективной флотации колчеданных медно-цинковых руд,
- Результаты термодинамических расчетов систем “Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS” и “Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC)<sub>2</sub>PSS” в виде диаграмм термодинамической стабильности в координатах E – pC и совмещенных диаграмм.

- Установленные закономерности действия модификаторов флотации пирита на основе соединений железа(II) в медно-цинковом и цинковом циклах флотации колчеданной медно-цинковой руды,
- Рекомендации нового реагентного режима медной флотации колчеданной медно-цинковой руды, заключающиеся во введении в действующую рецептуру флотационных реагентов смеси железного купороса и сернистого натрия.

#### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на Международных научных конференциях ИПКОН РАН «Проблемы освоения редр в XX и XXI век глазами молодых» 2014, 2015, г. Москва.; научных конференциях «Неделя Горняка» 2014, 2015, г. Москва. X Конгресс обогатителей стран СНГ, Москва, 2015 г.

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в рекомендованных ВАК изданиях – 2, в прочих печатных изданиях – 5, всего – 7 научных работ,.

#### **Структура работы и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников из 159 наименований и двух приложений. Диссертация содержит 142 страницы.

Личный вклад автора заключается в проведении анализа современного состояния флотации колчеданной медно-цинковой руды, выполнении термодинамических расчетов, экспериментальных исследований на мономинеральных фракциях пирита, в участии в разработке селективного реагентного и схемного режима на пробе колчеданной медно-цинковой руды, анализе и обобщении полученных данных.

## ГЛАВА 1.СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАННЫХ РУД

Задачи повышения селективности процесса разделения пиритных медно-цинковых руд,несмотря на непрерывно ведущиеся исследования в этом направлении, сохраняетактуальность и в настоящее время.

В России медно-цинковые руды сосредоточены на Урале и являются в основном колчеданными [93, 110]. Эти руды сильно различаются по минеральному составу, характеру вкрапленности ценных минералов, содержанию меди, цинка и серы и их соотношению. Для колчеданных медно-цинковых руд характерно преобладание сульфидов железа (пирита, пирротина, марказита), суммарное содержание которых может достигать 90%. Другими рудообразующими сульфидными минералами являются халькопирит, сфалерит, борнит, блеклые руды, галенит. Содержание их не превышает 15-20 %. Минералы пустой породы представлены в основном серицитом, хлоритом, кварцем и баритом [27, 32, 35, 99, 112, 123].

Все колчеданные руды отличаются сложным минеральным составом (в них обнаружено около 130 минералов), разнообразной текстурой (от массивной до колломорфной), структурой и степенью метаморфизма. Один и тот же минерал может быть представлен несколькими генерациями, различающимися формой, размером зерен, содержанием микропримесей и включениями других минералов [118].

Основным рудообразующим минералом медно-цинковых руд является пирит, который представлен 3-4 генерациями кристаллических и колломорфных образований различной крупности: 0,001-30 мм. Халькопирит представлен тремя генерациями, имеющий размер выделений 0,001-2 мм и связанный с пиритом и сфалеритом. Сфалерит представлен мелкими изолированными включениями в пирите, а также прожилками и колломорфными образованиями, связанными с халькопиритом и пиритом. Крупность зерен сфалерита 0,001-0,5 мм. В халькопирите, сфалерите и пирите имеются мелкие включения блеклых руд с размером зерен 0,02-0,5 мм [27, 32, 118].

Сложные условия образования рудных минералов уральских месторождений обусловили развитую трещиноватость пирита, наличие халькопирита и сфалерита между зернами пирита, который находится в тесном срастании с ними. Для раскрытия этих сложных по структуре и крупности сростков требуется измельчение до 100% класса минус 0,02 (0,03) мм, в то время как отделение сульфидных минералов от минералов пустой породы происходит при измельчении руды до 60-70% класса минус

0,074 мм [118]. Поэтому поиск селективного реагентного режима для флотации колчеданных медно-цинковых руд является актуальной задачей.

### 1.1 Технология переработки и реагентные режимы флотации медно-цинковых колчеданных руд

Медно-цинковые руды являются наиболее сложным объектом для флотационного обогащения. Объясняется это сложностью их вещественного состава, характером вкрапленности минералов меди, цинка, пирита, близостью флотационных свойств сульфидов меди, цинка и железа [1, 7, 32, 34, 79].

Основным сульфидным минералом цинка является сфалерит или цинковая обманка ZnS. (табл. 1.1).[13, 155].

Таблица 1.1 - Характеристика основных цинковых минералов

Минерал	Формула	Содержание цинка, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Твердость
Сфалерит	ZnS	67,1	3500...4200	3...4
Смитсонит	ZnCO <sub>3</sub>	59,5	3500...3800	2,5
Каламин	2ZnO · SiO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	53	3400...3500	4...5
Цинкит	ZnO	80,3	5700	4

Основной изоморфной примесью в цинковой обманке является железо, содержание которого может достигать до 26%. Богатая железом разновидность сфалерита – марматит, которая обладает бурым, коричневым и даже черным цветом; бесцветная или слабоокрашенная разновидность сфалерита, мало содержащая железа, - клейофан. Разновидность сфалерита, обогащенная марганцем называется вюрцит.

Флотируемость сфалерита зависит от его вещественного состава и элементов, которые присутствуют в нем в виде изоморфных примесей, и особенно железа. Лучше всего флотируется маложелезистый сфалерит. Увеличение содержания железа в кристаллической решетке сфалерита повышает его способность к окислению и к снижению флотируемости неактивированного сфалерита.

Неактивированный сфалерит хорошо флотируется ксантогенатами, однако для повышения его флотируемости сфалерит перед подачей собирателя подвергают активации медным купоросом, которая происходит в результате обмена катионов цинка кристаллической решетки сфалерита на катионы меди с образованием на поверхности слоя CuS [1, 2, 5, 25, 47]. Предварительная активация сфалерита ионами меди увеличивает сорбцию собирателя и повышает прочность его закрепления. Природная активация сфалерита происходит как в самом месторождении в результате окисления сульфидных

медных минералов, особенно вторичных, так и при измельчении. Способствуют такой активации и водорастворимые минералы меди, например, халькантит  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [32, 34, 79].

Депрессорами цинковой обманки являются цианид с цинковым купоросом, сернистый натрий в сочетании с цинковым купоросом, сульфит и тиосульфат натрия в сочетании с сернистым натрием и цинковым купоросом [1, 7, 32].

Получаемые при флотации цинксодержащих руд цинковые концентраты обычно содержат от 45 до 56% цинка, не более 1...3,5% меди и 5...12% железа [1, 32, 34, 79].

В зависимости от минерального состава и содержания полезных компонентов медно-цинковые руды принято классифицировать на :

- сплошные ( колчеданные) сульфидные руды с содержанием сульфидных минералов 75...95%;

- вкрапленные руды с содержанием сульфидных минералов 20...30%.

Медно-цинковые руды, перерабатываемые на уральских обогатительных фабриках ( Гайская, Учалинская, Сибайская и др) являются в основном колчеданными [1, 32, 65]. Эти руды сильно различаются по минеральному составу, характеру вкрапленности ценных минералов, содержанию меди, цинка , серы, их соотношением. Для них характерно преобладание сульфидов железа ( пирита, пирротина, марказата, суммарное содержание которых может достигать 90%. В рудах помимо халькопирита и сфалерита могут содержаться борнит, халькозин, ковеллин, блеклые руды. Минералы пустой породы представлены серицитом, хлоритом, кварцем, баритом.

Все колчеданные руды отличаются разнообразной текстурой, структурой и степенью метаморфизма. Один и тот же минерал может быть представлен несколькими генерациями, отличающимися формой, размером зерен, содержанием примесей.

Наличие в руде различных сульфидов меди,, а также сульфатов и оксидов меди, присутствие сфалерита, обладающего различной флотуруемостью, и флотоактивного пирита, неблагоприятное соотношение в руде меди и цинка ( от 1:2 до 1:0,3) создают значительные трудности в осуществлении селективной флотации.

Медно-цинковые руды в зависимости от вещественного состава и особенно содержания в них сульфидной серы обогащаются по схеме прямой селективной флотации или коллективно-селективной флотации [1, 32, 79, 119, 120, 122 ].

При **прямой селективной флотации** вся руда измельчается до крупности 85...95% класса минус 0,074 мм, когда происходит раскрытие основной массы тонковкрапленных зерен халькопирита, сфалерита и пирита. [1, 4, 7, 20].

На Сибайской обогатительной фабрике перерабатываются колчеданные и вкрапленные медно-цинковые руды, отличающиеся тонкой взаимной вкрапленностью сульфидных минералов. Отделение их возможно лишь при измельчении до крупности 95...100% класса минус 0,044. Руды этого месторождения обогащаются по трехстадиальной прямой селективной флотации (рис.1.1).

Для подавления сфалерита в мельницы подается сульфит натрия ( 50 г/т) и цинковый купорос (50 г/т), для депрессии пирита- известь. Медная флотация проводится в присутствии бутилового ксантогената (90...150 г/т) и пенообразователя. В цинковую флотацию для активации сфалерита подается медный купорос (400 г/т). Щелочность пульпы для депрессии пирита в основной циоковой флотации составляет 800...900 г/м<sup>3</sup> свободной СаОи в перечистных повышается до 1300 г/м<sup>3</sup>. Цинковый концентрат с содержанием цинка до 30...40% цинка подвергается операции обезмеживания и обезжелезнения, которая включает сгущение до 75% твердого, десорбцию ксантогената сернистым натрием и перемешивание с железным или цинковым купоросом. Медно-пиритная флотация осуществляется с подачей ксантогената ( до 570 г/т). Получаемый при этом цинковый концентрат в виде камерного продукта содержит до 52% цинка при содержании в нем меди до 0,6%. Медно-пиритный продукт присоединяется к медному концентрату, содержащему 19...20% меди при извлечении меди до 85%.

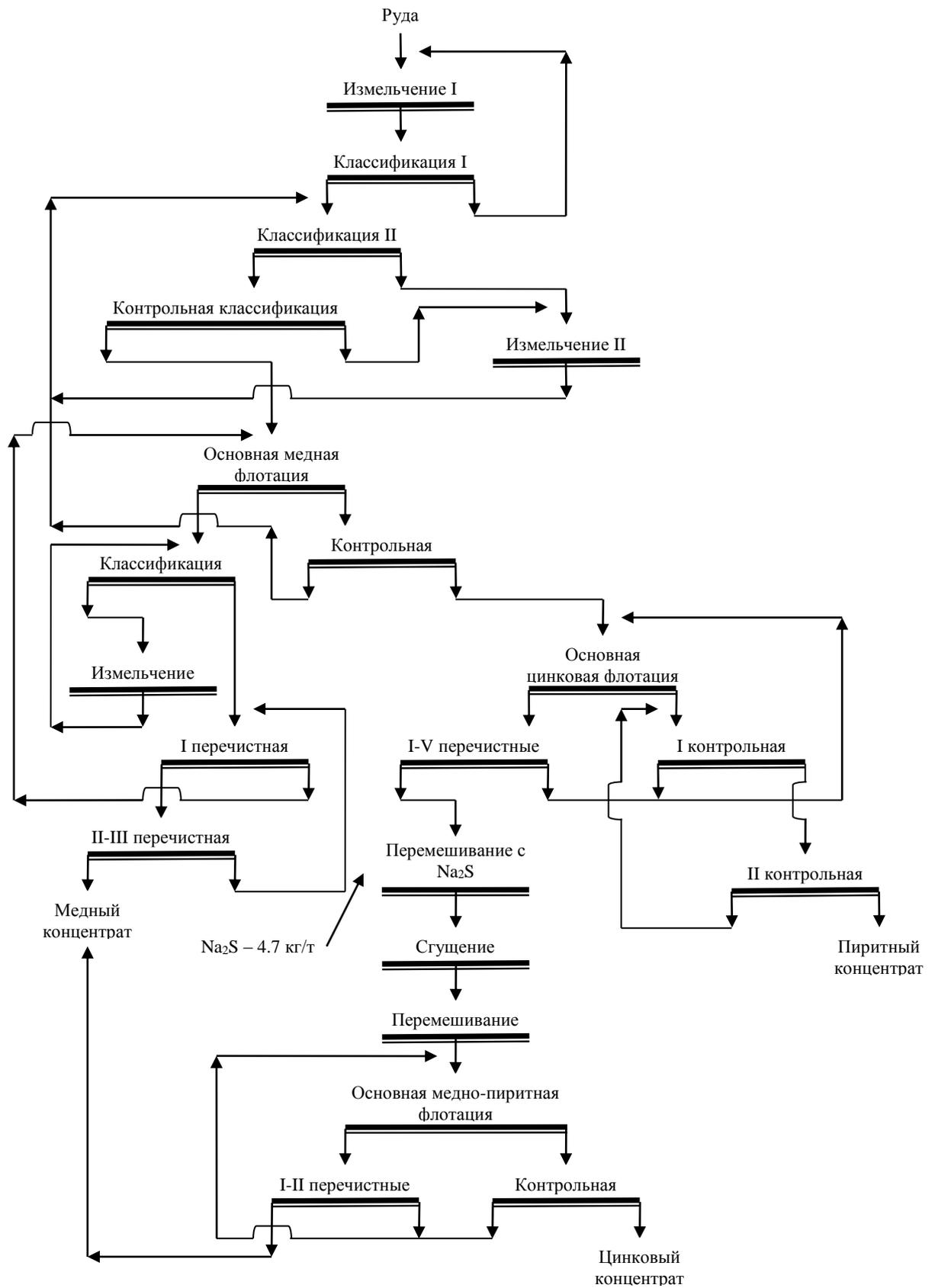


Рисунок 1.1- Схема селективной флотации медно-циковых руд

**Коллективно-селективная схема** флотации медно-цинковых руд применяется на Гайской и Учалинской обогатительных фабриках [1, 35, 119, 122 ], где перерабатываются сплошные и вкрапленные руды в основном медно-цинковые. На Гайской обогатительной фабрике в настоящее время перерабатываются шахтные сплошные и вкрапленные медные и медно-цинковые, а также привозные руды. Эти руды отличаются тесной ассоциацией сульфидов при весьма неравномерной вкрапленности, большим многообразием руд (медные, медно-цинковые, серноколчеданные, сплошные медные) с различным содержанием металлов, разнообразием состава медных минералов (первичные и вторичные сульфиды, оксиды), высокой флотационной активностью части пирита. На фабрике для обогащения этих руд применяются две разновидности схемы: коллективно-селективная схема с доизмельчением грубого медно-цинкового концентрата и коллективно-селективная с депрессией пирита в основной флотации и получением медно-цинкового концентрата.

На фабрике применяется четырехстадиальная схема измельчения исходной руды. После третьей стадии измельчения до крупности 70-75 % класса минус 0,074 мм проводится межстадиальная флотация (рисунок 1.2), в которой извлекаются в основном вторичные сульфидные минералы меди; они флотируются также после четвертой стадии измельчения при крупности 75-78 % класса минус 0,074мм и при небольшом расходе ксантогената (5-10 г/т). Камерный продукт медной флотации является питанием основной медно-цинковой флотации, которая проводится после перемешивапп с медным купоросом (10-50 г/т). Расход ксантогената в цинковой флотации составляет 120-170 г/т. Отвальные хвосты выделяются в виде камерного продукта контрольной медно-цинковой флотации. При содержании в руде пиритной серы более 38 % хвосты являются пиритным концентратом.

Грубый медно-цинковый концентрат, содержащий 3% меди и 2% цинка, после доизмельчения до крупности 92-95 % класса минус 0,074 мм трижды перечищается в известковой среде при pH=12 для депрессии пирита. После перечисток медный концентрат, в котором содержится 13 % меди и 9 % цинка, направляется на десорбцию в присутствии NaHS и на медно-пиритную флотацию. Получаемый медно-пиритный концентрат присоединяется к медному концентрату, который содержит 14% меди и 2-3 % цинка. Камерный продукт медно-пиритной флотации – цинковый концентрат, в котором содержание цинка и меди составляет 50 % и 1 % соответственно.

Депрессия сфалерита проводится цинковым купоросом, который подается в медно-пиритную флотацию. Медно-цинковые руды, перерабатываемые на Учалинской фабрике относятся к труднообогатимым. Руды отличаются сложностью минерального состава, высокой флотационной активностью сфалерита, неравномерной вкрапленностью сульфидных минералов и повышенным содержанием цинка. В сплошных рудах содержание

пирита доходит до 86%, содержание халькопирита составляет 2%, а сфалерита 5,5%. Вторичные сульфиды меди (от 10 до 60% от содержания общей меди) представлены ковеллином и халькозином. В руде присутствует теннантит. Обогащение руды на фабрике проводится по коллекции селективной схеме, рисунок 1.13. Измельчение руды перед коллективной флотацией осуществляется до крупности 85-90% класса минус 0,074 мм.

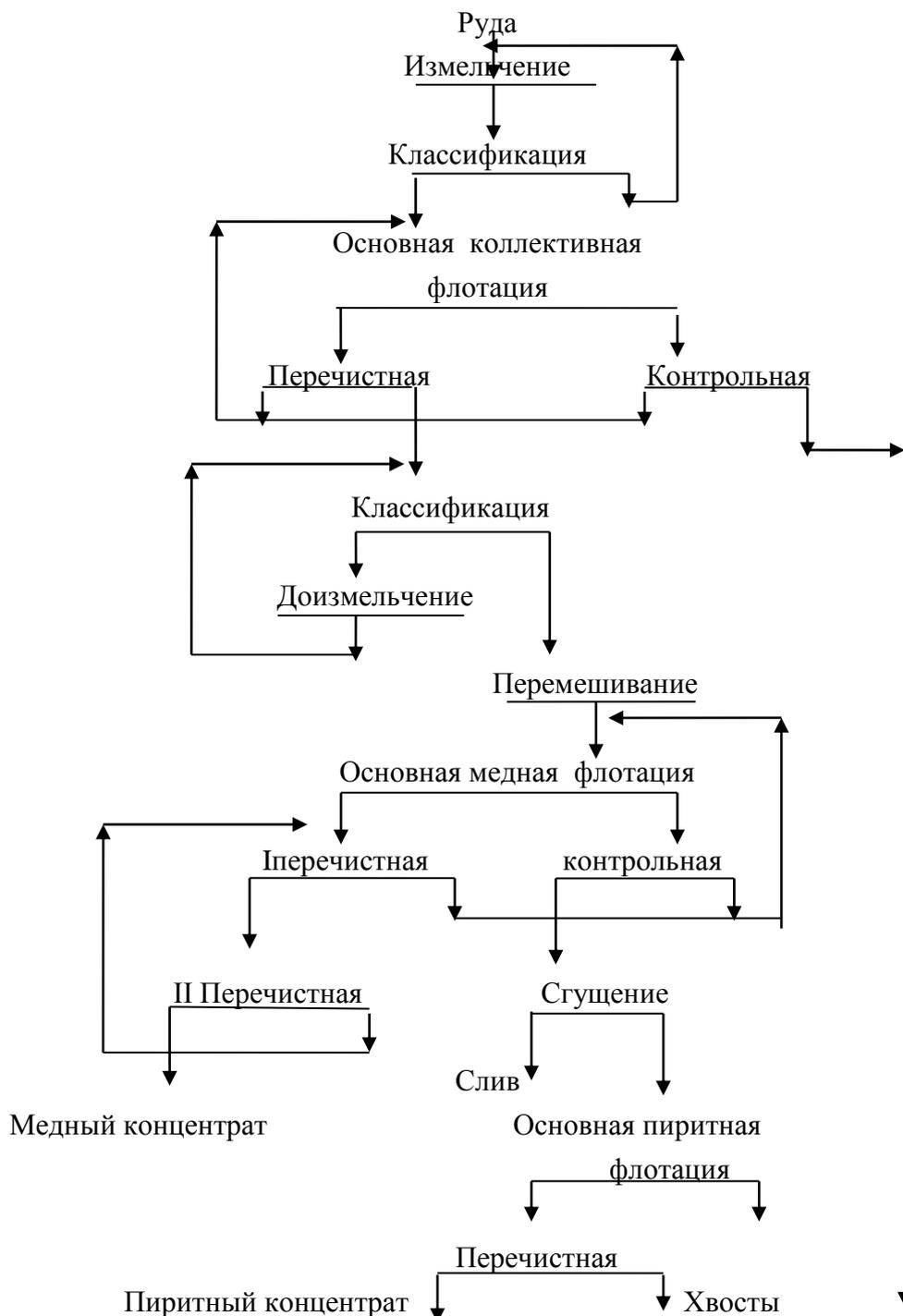


Рисунок 1.2 – Схема коллективно-селективной флотации медно- пиритный руд

Для активации сфалерита в коллективную флотацию подается медный купорос (70-100 г/т). Депрессия сфалерита и пирита при разделении коллективного концентрата достигается подачей в измельчение этого концентрата сернистого натрия и цинкового купороса при

соотношении 1 : 2,5. Подаются эти реагенты и при доизмельчении грубого медного концентрата до крупности 100% класса минус 0,074 мм перед перечистными операциями. Из хвостов медной флотации извлекается цинковый концентрат при активации цинковой обманки медным купоросом. Хвосты коллективной и цинковой флотации являются пиритным концентратом. Цинковый концентрат с содержанием железа 10-13 % подвергается операции обезмеживания и обезжелезивания после десорбции ксантогената сернистым натрием в присутствии активированного угля. Цинковый концентрат выделяется при этом в камерный продукт с депрессией сфалерита сернистым натрием и цинковым купоросом при рН 9,0-9,2.

Выделяемый медно-пиритный продукт после трех перечисток направляется в цикл селективной флотации. Получаемый медный концентрат содержит 16-18 % меди при извлечении до 80 %. Цинковый концентрат при извлечении цинка 75% содержит 48-49 % цинка. На фабрике в качестве собирателя применяется бутиловый ксантогенат, пенообразователя – метилизобутилкарбинол (МИБК).

На большинстве уральских обогатительных фабрик (Среднеуральская, Красноуральская, Учалинская, Гайская), перерабатывающих медно-цинковые руды, флотация осуществляется по коллективно-селективной схеме [1, 79, 93, 119].

На Гайской фабрике (рис. 1.3) коллективно-селективная схема применяется для сплошных и вкрапленных руд. Сульфидные минералы в рудах этого месторождения представлены пиритом, халькопиритом, халькозином и сфалеритом, а минералы пустой породы – кварцем, полевыми шпатами и серицитом. Особенностью вкрапленных руд Гайского месторождения является довольно крупная вкрапленность сульфидных минералов в пустой породе, отделение которых достигается при измельчении до 70 % класса –0,074 мм. В то же время сульфиды отделяются друг от друга при измельчении до 98–100 % класса –0,074 мм. Руды отличаются непостоянством состава медных минералов. Относительное содержание в них меди, представленной вторичными сульфидами, колеблется от 14 до 80 %, растворимыми сульфатами – от 0,5 до 13 %. Цинк же на 94–98 % представлен сфалеритом. Сплошные руды Гайского месторождения обладают массивной и полосчатой текстурами, имеют мелкозернистую структуру с тонкой взаимной вкрапленностью сульфидов меди, цинка и железа. Основной сульфидный минерал в рудах – пирит, который легко окисляется и хорошо флотируется. Наличие же в руде растворимых сульфатов меди вызывает природную активацию сфалерита. Разделение сульфидных минералов в сплошных рудах достигается только при измельчении до 98–100 % класса –0,074 мм. Коллективная флотация сульфидных концентратов проводится при крупности измельчения 65–70 % класса –0,074 мм. Коллективная сульфидная флотация осуществляется при щелочности пульпы 150–800 г/м<sup>3</sup>

свободной СаО с подачей медного купороса (200–240 г/м<sup>3</sup>) для активации сфалерита, смеси изопропилового (120–170 г/т) и бутилового (45–55 г/т) ксантогенатов и вспенивателя Т-66 (30–60 г/т). В контрольную коллективную флотацию подается только бутиловый дитиофосфат (15–20 г/т). Коллективный сульфидный концентрат после перечисток (щелочность пыли 250–500 г/м<sup>3</sup> свободной СаО) направляется на десорбцию в присутствии сернистого натрия (2 200–3 000 г/т) и активированного угля (300 г/т), а затем на сгущение и измельчение до крупности 90–95 % класса –0,074 мм. В медную флотацию подается сернистый натрий (150–350 г/т) и цинковый купорос (150–350 г/т) для подавления сфалерита. Значение рН в этом цикле 8,5–8,7. После двух перечистных операций медный концентрат содержит 16–18 % Cu при извлечении ее 87–89 %. Хвосты контрольной медной флотации представляют собой цинковый концентрат, содержащий 42–45 % Zn при извлечении 50–55 %. В основном цинк теряется с медным концентратом вследствие тонкой взаимной вкрапленности халькопирита и сфалерита. Колчеданные руды Учалинского месторождения отличаются большим разнообразием и сложностью минерального состава.

Они относятся к категории труднообогатимых и характеризуются высокой флотационной способностью активированного сфалерита, неравномерной вкрапленностью сульфидных минералов, достигающей до эмульсионной, и повышенным содержанием цинка (отношение содержания меди к цинку в руде составляет 1:3). Сплошные руды состоят из пирита (83 %), сфалерита (5,5 %), халькопирита (2 %) и ковеллина (0,2 %). Относительное содержание меди в виде вторичных сульфидов изменяется от 10 до 60 % в зависимости от глубины залегания рудных тел.



Рисунок 1.3 - Схема коллективно-селективной флотации медно-цинковых руд на Гайской обогатительной фабрике

Обогащение руды Учалинского месторождения проводится по схеме коллективно-селективной флотации (рис.1.4) после двухстадиального измельчения до крупности 85–90 % класса –0,074 мм. Перед разделением коллективный концентрат доизмельчается до 90–95 % класса –0,074 мм. Медный концентрат перед перечистками измельчается до 100 % класса –0,074 мм, так же как и цинковый, который извлекается из хвостов контрольной медной флотации. Хвосты контрольной цинковой флотации являются готовым пиритным концентратом. Готовый медный концентрат содержит 16–18 % Cu при извлечении ее 78–82 %, цинковый – 48–49 % Zn.

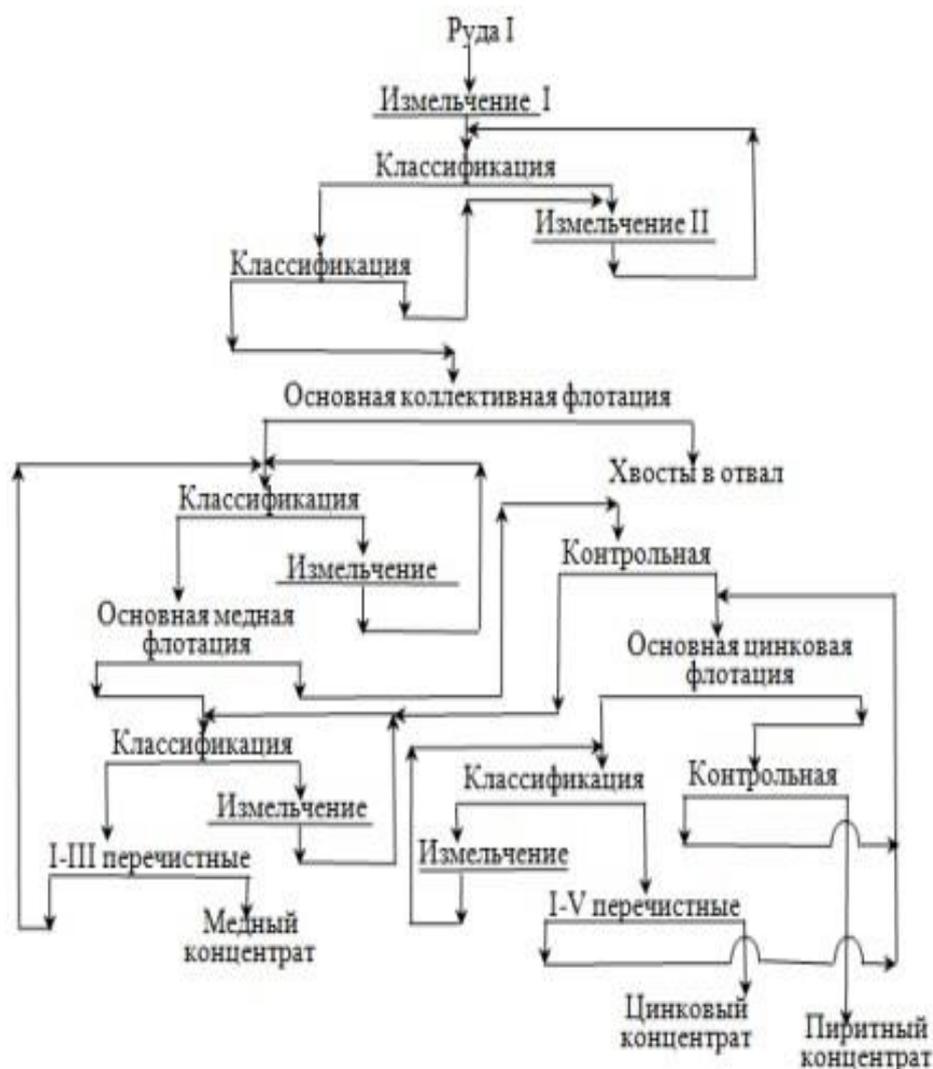


Рисунок 1.4 - Схема коллективно-селективной флотации медно-цинковых руд Учалинского месторождения

Таким образом, медно-цинковые руды Урала относятся к трудно обогатимым, колчеданным тонковкрапленным рудам, переработка которых требует применения развитых флотационных схем с использованием широкой номенклатуры флотационных реагентов. При этом, одни и те же реагенты могут оказывать противоположное действие на флотацию минералов меди, цинка и особенно пирита.

Это требует изучения влияния как реагентов собирателей (ксантогенатов, дитиофосфатов), так и реагентов активаторов флотации (медный купорос) и депрессоров флотации (цинковый купорос, сульфид натрия) на флотацию пирита.

## 1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства пирита

Пирит— $\text{FeS}_2$  [22, 154, 155] (рис. 1.5). «Пирос» по-гречески — огонь. По-видимому, это название связано со свойствами пирита давать искры при ударе или с его сильным блеском. Синонимы: серный колчедан, железный колчедан.

**Химический состав.** Пирит состоит из Fe - 46,6% и S - 53,4%. Нередко пирит содержит в очень небольших количествах примеси: Co (кобальтпирит), Ni, As, Sb, иногда Си, Au, Ag и др. Содержание последних элементов обусловлено наличием механических примесей в виде мельчайших включений посторонних минералов, иногда в тонкодисперсном состоянии. В этих случаях мы имеем дело по существу с твёрдыми псевдорастворами – кристаллозолями.

Из физических свойств, отличающих минералы этой группы от других, отметим следующие. Прежде всего, следует указать, что среди всех сульфидов и им подобных соединений минералы группы пирита обладают наибольшей твердостью: 5—6 (сперрилит 6—7, а лаурит даже 7—8) .Пирит хрупок. Обращает на себя внимание отсутствие совершенной спайности. Излом неровный, иногда раковистый. Все они слабо проводят электричество, являются термоэлектричными. Некоторые разновидности обладают детекторными свойствами.

**Цвет** пирита светлый латунно-желтый, часто с побежалостями желтовато-бурого и пестрых цветов. Тонкодисперсные сажистые разновидности имеют черный цвет.**Черта** буровато - или зеленовато-черная. **Блеск** сильный металлический.

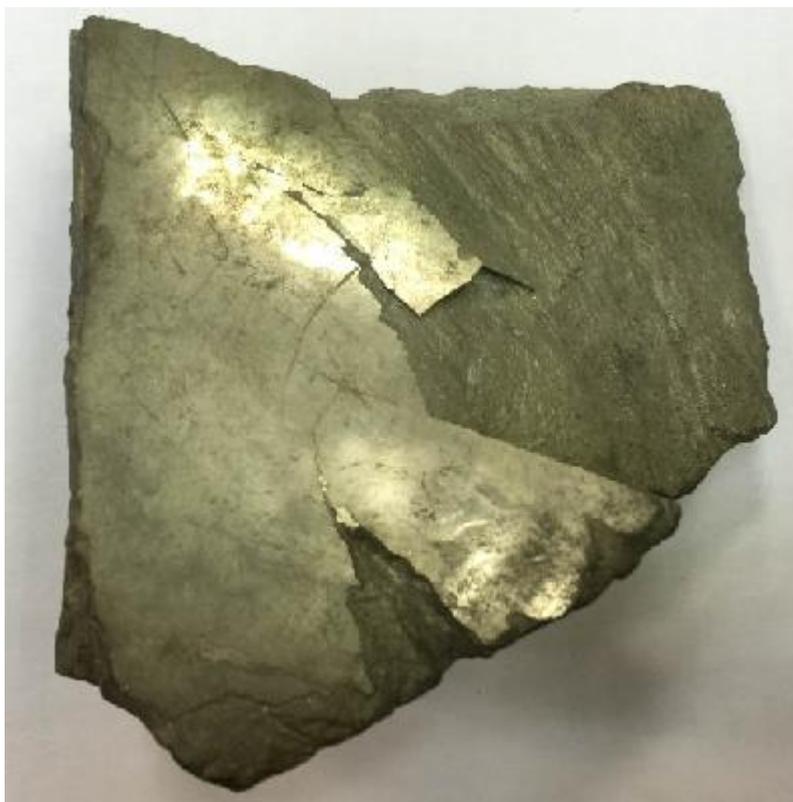


Рисунок 1.5 - Пирит одного из медно-цинковых месторождений Урала

**Происхождение и месторождения.** Пирит является наиболее распространенным в земной коре сульфидом и образуется в самых различных геологических условиях [155] :

1. В виде мельчайших вкраплений наблюдается во многих магматических горных породах. В большинстве случаев является эпигенетическим минералом по отношению к силикатам и связан с наложением гидротермальных проявлений.
2. В контактово-метасоматических месторождениях, является почти постоянным спутником сульфидов в скарнах и магнетитовых залежах. В ряде случаев оказывается кобальтоносным. Образование его, так же как и других сульфидов, связано с гидротермальной стадией контактово-метаморфических процессов.
3. Как спутник широко распространен в гидротермальных месторождениях различных по составу руд почти всех типов и встречается в парагенезисе с самыми различными минералами. При этом он часто наблюдается не только в рудных телах, но и в боковых породах в виде вкраплений хорошо образованных кристаллов, возникших метасоматическим путем (метакристаллов).
4. Не менее часто встречается и в осадочных породах и рудах. Широко известны конкреции пирита и марказита в песчано-глинистых отложениях, месторождениях угля, железа, марганца, бокситов и др. Его образование в этих породах и рудах связывается с разложением органических остатков без доступа свободного кислорода в более глубоких участках водных бассейнов. В парагенезисе с ним чаще всего в таких условиях встречаются: марказит, мельниковит (черная порошковатая разновидность дисульфида железа), сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) и др.

В зоне окисления пирит, как и большинство сульфидов, неустойчив, подвергаясь окислению до сульфата закиси железа, который при наличии свободного кислорода легко переходит в сульфат окиси железа. Последний, гидролизуясь, разлагается на нерастворимую гидроокись железа (лимонит) и свободную серную кислоту, переходящую в раствор. Этим путем образуются широко наблюдаемые в природе псевдоморфозы лимонита по пириту.

Сам же пирит часто образует псевдоморфозы по органическим остаткам (по древесине и различным остаткам организмов), а в эндогенных образованиях встречаются псевдоморфозы пирита по пирротину, магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), гематиту ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и другим железосодержащим минералам. Эти псевдоморфозы, очевидно, образуются при воздействии на минералы  $\text{H}_2\text{S}$ .

Месторождения, в которых в том или ином количестве встречается пирит, бесчисленны. Его можно встретить в месторождениях самых различных генетических типов, однако главная масса находок все же относится к эндогенным образованиям.

В бывшем СССР наиболее богатые им крупные колчеданные залежи широко распространены на Урале, где они приурочены к меридионально вытянутой на сотни

километров полосе измененных кислых и основных эффузивов и осадочных пород силуро-девонского возраста. Рудные тела, состоящие почти сплошь из сульфидов, главным образом пирита, обычно имеют форму жилы или линзообразных залежей. Отметим наиболее важные и богатые пиритом месторождения: Калатинское в Невьянском районе; Дегтярское в Сысерском районе; ряд Карабашских месторождений в Кыштымском районе; Блявинское (у г. Медногорска).

С минералогической точки зрения большой интерес представляют друзы кристаллов пирита известного Березовского золоторудного месторождения на Урале. Обычно они представлены кубическими формами с сильно исштрихованными гранями, в меньшей степени пентагональными додекаэдрами и октаэдрами. Встречаются иногда гигантские кристаллы (до 32 кг весом).

**Практическое значение** [155]. Пиритовые руды являются одним из основных видов сырья, используемого для получения серной кислоты. Среднее содержание серы в эксплуатируемых для этой цели рудах колеблется от 40 до 50%. Обработка руды производится путем обжига в специальных печах. Получающийся при этом сернистый газ  $\text{SO}_2$  подвергается окислению с помощью окислов азота в присутствии водяного пара до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Нежелательной примесью в рудах, идущих на сернокислотное производство, является мышьяк.

Часто содержащиеся в пиритовых рудах медь, цинк, иногда золото, селен и др. могут быть получены побочными способами. Получаемые в результате обжига так называемые железные огарки в зависимости от их чистоты могут быть использованы для изготовления красок или как железная руда. Руды, содержащие кобальтпирит, могут служить источником кобальта, несмотря на низкое содержание в них этого элемента (до 0,5—1% в минерале).

Опишем здесь характерные особенности типической структуры пирита, а также марказита. Кристаллическая структура типа пирита схематически изображена на рис. 1.6 и 1.7 [22, 155].

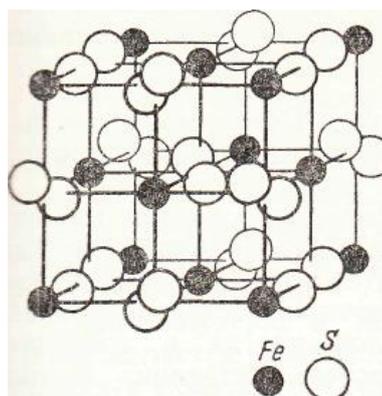


Рисунок 1.6 - Кристаллическая ращётка пирита

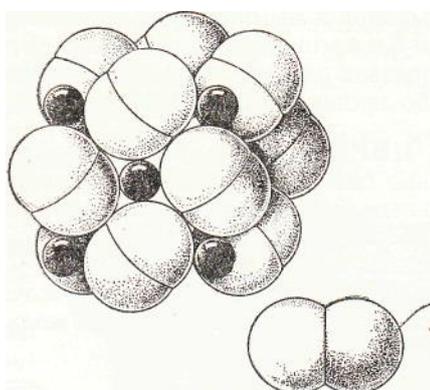


Рисунок 1.7 - Кристаллическая структура пирита Черные сферы - ионы железа; светлые – группы  $S_2^{2-}$

В основе этой структуры лежит кубическая гранецентрированная решетка типа NaCl, в которой ионы серы, располагаясь парами, сильно сближены между собой образованием анионной группы  $[S_2]^{2-}$ . Расстояние S—S в этих группах равно 2.05 Å (вместо 3,5 Å — двойного ионного радиуса). Группы  $[S_2]^{2-}$  своими осями ориентированы по диагоналям малых кубов, притом так, что они не пересекаются между собой. Расстояние между атомами серы в парах несколько уменьшено с целью показать соответствие этой структуры структуре типа NaCl.

**Таким образом,** на примерах структур пирита и марказита мы видим, что один и тот же тип координации может быть осуществлен в совершенно, различных по симметрии кристаллических структурах.

### 1.3 Флотационные свойства пирита

Пирит, как и все сульфидные минералы, сравнительно быстро окисляется; при этом на его поверхности в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала образуются гидроокись железа, карбонаты железа и хорошо растворимые соединения железа

с ионами  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$  [5, 15, 17, 29, 33, 120, 127]. Образующаяся на поверхности пирита при высоких положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала и  $pH > 7$  пленка  $Fe(OH)_3$  характеризуется исключительно низкой растворимостью ( $K_{sp} = 3,8 \cdot 10^{-36}$ ) и не только препятствует закреплению собирателя, но и может вытеснять его с поверхности минерала. Флотуемость пирита различных модификаций и разновидностей изучена довольно хорошо [2, 24, 29, 32, 51, 52, 54, 57, 60, 76, 94, 117, 118]. Флотационные свойства его зависят от генезиса минералов, определяющего физико-химическую неоднородность кристаллической решетки, различное соотношение серы и железа, наличие примесей и т. п. Наиболее эффективно пирит флотуется ксантогенатами и дитиофосфатами в слабой, кислой или нейтральной среде при  $pH$  6—7. В щелочной среде флотация пирита ухудшается и полностью подавляется при  $pH > 8$ .

Дитиофосфаты и дитиокарбоматы сорбируются на пирите в значительно меньшей степени, чем на халькопирите, поэтому их применение более предпочтительно при селективной флотации медно-пиритных руд. Наиболее распространенным подавителем пирита является известь, действие которой связано не только с повышением  $pH$  пульпы и образованием на поверхности пленки гидроокислов железа, но и адсорбцией ионов кальция, приводящей к цементации поверхности и предотвращению адсорбции собирателя. Подавляется пирит также цианидом, особенно при  $pH > 7$ . Действие цианида при этом сводится к образованию комплексных ионов  $Fe[CN]_6^{4-}$ . Пленка собирателя на поверхности пирита разрушается даже при небольших расходах цианида, когда он не действует на флотацию других сульфидных минералов. Это явление используется, например, при селективной флотации свинцово-цинковых руд, когда пирит подавляется цианидом (5—10 г/т) в начале процесса. Иногда используется совместное действие цианида и извести. Активизируется пирит в кислой среде, когда избыточная щелочность нейтрализуется подачей кислоты или отмывается в сгустителе и гидроциклоне.

### **Выводы по главе**

- Пирит — один из самых распространённых в Земной коре сульфидов. Пирит не является самостоятельным предметом разработки и добывается попутно из медно-цинковых руд при обогащении флотацией связанных с ним более ценных полезных ископаемых.
- Основной особенностью медно-цинковых руд России, в частности Урала, является сложный минеральный состав; большинство таких руд можно отнести к колчеданным, основным вмещающим минералом которых является пирит.

- Именно наличие пирита влияет на качество получаемых из подобных руд медных и цинковых концентратов. Например на Гайской обогатительной фабрике получают медные концентраты с содержанием меди 15-17%, в которых присутствует пирит. То же самое можно сказать и о цинковых концентратах.
- Коллективно-селективная схема флотации медно-цинковых руд применяется на Гайской и Учалинской обогатительных фабриках, где перерабатываются сплошные и вкрапленные руды в основном медно-цинковые.
- Основным депрессором пирита при флотации медно-цинковых руд сульфгидрильными собирателями является известь.
- В силу своих окислительно-восстановительных свойств пирит относится к минералам, флотационные свойства которых определяются степенью их окисления и номенклатурой не только реагентов, применяемых для флотации и депрессии флотации пирита, но и основных рудных минералов – халькопирита и сфалерита.

Таким образом, выполненный анализ теории и практики флотации медно-цинковых руд и особенностей флотационного поведения пирита в разных циклах флотации показал, что флотация пирита определяется не только влиянием на нее традиционно используемых реагентов при флотации данного минерала, но и действием реагентов, подаваемых для флотации или депрессии флотации минералов цинка и меди – медного купороса, цинкового купороса и сульфида натрия.

**Поэтому целью настоящей работы явилось изучение флотационных свойств пирита одного из медно-цинковых месторождений Урала в присутствии в жидкой фазе флотационной пульпы катионов меди, цинка, железа, гидроксид- и сульфид ионов, а так же осадков, образующихся при их взаимодействии.**

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Термодинамический метод исследования

Целесообразность проведения количественных термодинамических расчетов при изучении физико-химии флотации особенно с целью прогнозирования возможного действия флотационных реагентов с поверхностью участвующих во флотации минералов, убедительно обосновано в работах И.А. Какаовского [68-72], А.А. Абрамова [5-12], С.Б. Ленова [78-82] и других авторов [121, 123, 146, 147, 148].

Основной задачей термодинамических расчетов является количественное выражение соотношения концентраций реагентов в жидкой фазе флотационной пульпы, которое необходимо поддерживать для того, чтобы обеспечить возможность или невозможность протекания реакций взаимодействия флотационных реагентов с минералами, участвующими во флотации с преимущественным образованием того или иного соединения на поверхности этих минералов.

Некоторые исследователи [42] считают применение термодинамического метода для подобного анализа невозможным вследствие отличия объемных и поверхностных термодинамических характеристик твердой фазы флотационных систем. Кроме того, из полученных термодинамических данных, в общем случае нельзя делать вывод о механизме протекающих реакций и физике процесса. Однако плодотворность применения термодинамического анализа для исследования действия реагентов при флотации подтверждается результатами многих работ [5, 78, 121, 122, 141, 142].

Исходной предпосылкой использования термодинамического метода для расчета количественных соотношений концентраций флотационных реагентов, необходимых для оптимального формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности либо флотируемого, либо депрессируемого минерала, является детальное знание химии флотационных систем уравнений реакций и их констант равновесия [13, 24, 57, 68, 111].

В настоящее время имеется достаточно исходных данных для проведения термодинамических расчетов при химическом взаимодействии между ионными и молекулярными компонентами жидкой фазы флотационных пульпы с твердой минеральной фазой [37, 76, 82, 83, 127, 128].

В основе расчетов равновесных концентраций ионных компонентов с твердой фазой лежат известные уравнения химической термодинамики [58] - зависимость между стандартной энергией образования и стандартным электродным потенциалом. При этом учитывается произведения растворимости ионных веществ и продуктов реакции, ионное

произведение воды, возможный гидролиз ионов, электронейтральность системы и баланс по отдельным ионным компонентам.

Термодинамический метод, обладая возможностью прогнозирования протекания определенных химических реакций на поверхности твердой минеральной фазы во флотационной системе, и представления такого прогноза в виде удобных для последующего анализа диаграмм [37,5], не позволяет детально выяснить возможный механизм протекания таких реакций, выражающийся в установлении отдельных элементарных стадий, через которые протекает термодинамически вероятная реакция.

## **2.2 MLA анализ используемых проб подготовленного к флотации пирита**

Изучение вещественного и гранулометрического состава минералов проводилось с использованием комплекса MLA System Quanta 650 (FEI Company).

Комплекс позволяет анализировать пробы продуктов переработки минерального сырья с возможностью качественного и количественного определения минералов, металлов и примесей. Осуществляется количественное определение таких параметров, как относительное содержание минералов, гранулометрический состав, степень раскрытия сростков, морфометрические особенности минералов.

Возможен анализ следующих типов образцов: шлифы, аншлифы, брикеты. Исходный материал для подготовки образцов: порошковые пробы, штучные образцы, сплавы. Также возможен микрондовый анализ отдельных зерен минералов. Измерения осуществляются как для продуктов обогащения, так и для продуктов металлургического передела сырья.

Использование данных, полученных при работе системы, позволяет принять необходимые меры, позволяющие повысить извлечение ценного минерала, оптимизировать имеющуюся или разработать новую технологическую схему переработки конкретного вида минерального сырья.

С помощью системы MLA можно получить следующие результаты: минералогический и химический состав образцов, распределение по размерам частиц и зерен;

- информацию о минеральных ассоциациях, раскрытых и в сростках;
- средние плотности частиц и факторы формы;
- теоретические кривые «содержание - извлечение»

Эти данные дают возможность предлагать технологические решения, позволяющие осуществлять переработку самых сложных видов минерального сырья. Важнейшее значение имеет информация о степени раскрытия зерен ценного минерала. Обладая ею, можно определить, связано ли недостаточно высокое извлечение ценного

минерала с недораскрытием сростков, или причину надо искать в недостатках работы оборудования, реагентного режима.

Важно отметить, что сканирующий электронный микроскоп, являющийся частью комплекса MLASystem, позволяет проводить точечные качественно-количественные измерения для разных типов образцов.

Общая схема проведения анализа образца изображена на рисунке 2.1: [53].

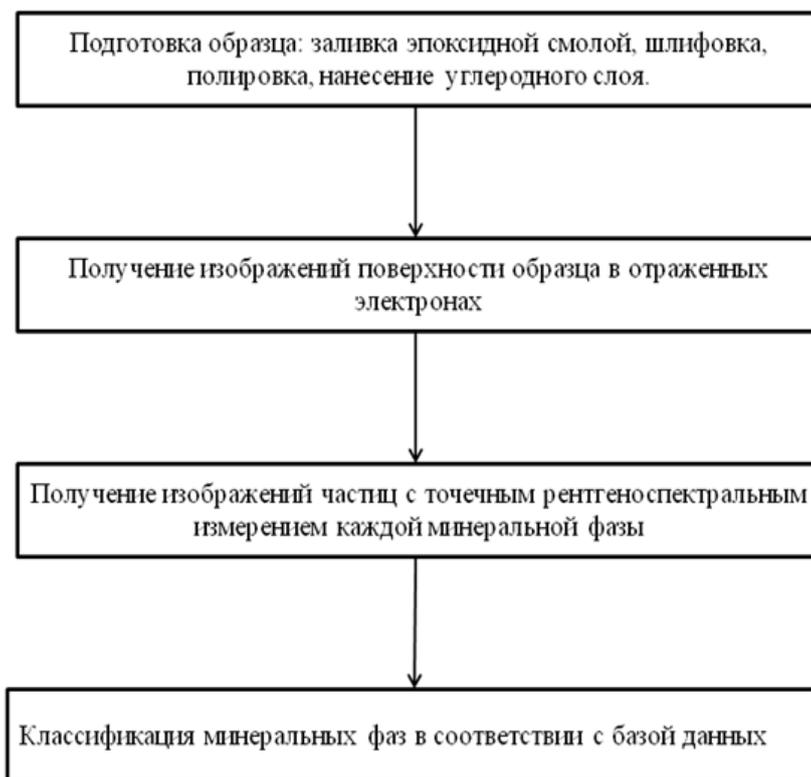


Рисунок 2.1 – Общая схема проведения анализа на комплексе MLA System

Минералогия пирита была изучена с использованием данного метода на комплексе MLA 650. Результаты MLA анализа проб пирита, используемого в работе приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты MLA анализа проб пирита

Минерал	Массовая доля, %
Пирит	94.99
Кварц	3.17
Алюмосиликаты	0.61
Природное железо	0.01
Борнит	0.14
Рутил	0.02
Карбонаты железа и магния	0.01
Галенит	0.29
Другие	0.76
Итого	100.00

## 2.3 Материалы и их приготовление

### 2.3.1 Подготовка пирита к флотации

Дробление образцов пирита проводилось в лабораторной щековой дробилке до крупности 5 мм. После дробления проба минерала измельчалась в сухую в фарфоровой шаровой мельнице фарфоровыми шарами. Измельчение проводится до крупности -0.1 мм при содержании не менее 80 % класса минус 0.074 мм. Измельченный продукт отсеивали на ситах на класс -0.1+0.074 мм, -0,074+0,044 мм и -0.044+0 мм, после чего из каждого класса готовили навески минерала пирита массой 5 г.

Флотационные опыты на пирите проводились в лабораторной механической флотомашине ФЛ 189 с объемом камеры 100 см<sup>3</sup>. Схема подготовки минерала пирита к экспериментам приведена на рисунке 2.2. [53,54].

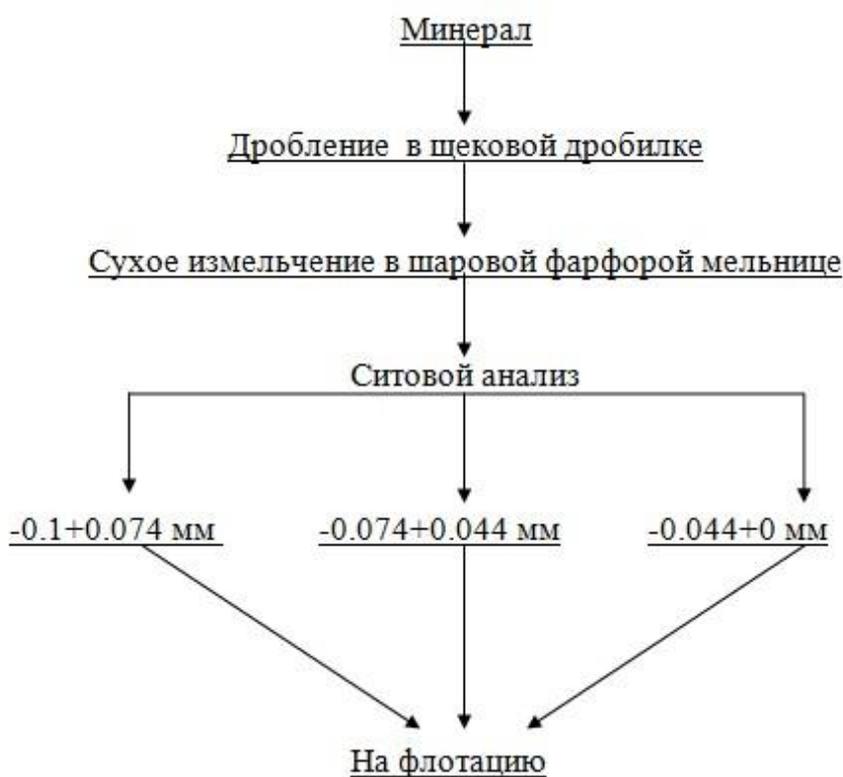


Рисунок 2.2 - Подготовка пирита к флотации

### 2.2.2 Подготовка кварца

Кварц - это материал, получаемый дроблением и рассевом молочно-белого кварца. В сравнении с песками естественного происхождения этот материал выгодно отличается мономинеральностью.

В работе кварц составлял основную массу флотируемой минеральной смеси с пиритом. Его добавление обеспечивало заданную плотной пульпы во флотации (30% твердого). Навеску измельченного аналогично пириту кварца отсеивали на ситах по

классу  $-0,1 +0,044$  мм, после чего его промывали раствором соляной кислоты (HCl) для удаления примесей железа. Сушили и готовили навески массой по 25 г.

## 2.4 Флотационные реагенты и их приготовление

### Собиратели:

- Бутиловый ксантогенат калия ( $C_5H_9OS_2K$ ), кристаллическое вещество с характерным запахом, хорошо растворяется в воде [115, 116, 117, 126]. Разлагается под действием влаги с образованием ксантогенатов кислот и сероуглерода. Применяемые в процессе флотации ксантогенаты являются калиевыми солями ксантогеновых кислот, то есть кислых сложных эфиров дитиоугольной кислоты и различных спиртов.

Приготовление растворов бутилового ксантогената калия.

Основной раствор. Навеску 0,1 г ксантогената калия взвешивали на аналитических весах, помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяли в дистиллированной воде; объем раствора доводили той же водой до метки. В 1 мл полученного раствора содержался 1 мг ксантогената.

Рабочие растворы, в 1 мл которых содержался 0,1; 0,01; 0,001 мг ксантогената получали разбавлением основного раствора соответственно в 10, 100 и 1000 раз.

- Диалкилдитиофосфаты, или аэрофлоты, являются тиопроизводными эфиров диалкилфосфиновых кислот, у которых атомы кислорода замещены на серу [115, 116, 117, 126, 75, 81, 134]. Они получают в результате взаимодействия пентасернистого фосфора со спиртами при температуре  $50...80^{\circ}C$ . К полученной дитиофосфорной кислоте для нейтрализации добавляют поташ, соду или углекислый аммоний:  $(RO)_2PS_2Me$ . При флотации руд цветных металлов спиртовые дитиофосфаты (бутиловый, изобутиловый, изопропиловый и этиловый) применяются в виде 5...10%-ных водных растворов. Они - более селективные собиратели, нежели ксантогенаты при переработке медно-пиритных, медно-цинково-пиритных руд, так как являются слабыми собирателями для пирита; иногда их применяют в сочетании с ксантогенатом без подачи вспенивателя, потому что они обладают пенообразующими свойствами.

**Пенообразователь** – МИБК (4 метил 2 пентанон, метилизобутилкарбинол) – химическое соединение класса кетонов, бесцветная легколетучая жидкость с резким запахом, напоминающим запах ацетона, более резким, чем у метилэтилкетона и ацетона [115]. Является поверхностно-активным веществом, применяется в качестве пенообразователя при флотации руд.

Для флотации одной смеси минералов массой 30 г расходовали 0.05 мл однопроцентного раствора пенообразователя МИБК.

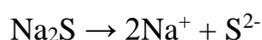
**Регулятор среды** – известь (CaO) – представляет собой негашеную, кальциевую известь, по внешнему виду куски формы серого цвета. С химической точки зрения является сильным основанием. В связи с этим применяется как регулятор среды. Наряду с этим известь является специфическим депрессором пирита, что связано образованием на его поверхности труднорастворимых гидроокисей Fe(OH)<sub>2</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub>.

Приготовление суспензии CaO: 2 г извести помещали в мерный стакан и добавляли 200 мл дистиллированной воды, перемешивали до получения однородной суспензии.

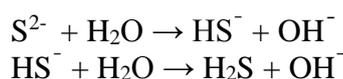
**Сернистый натрий** Na<sub>2</sub>S получают в промышленности восстановлением сульфата натрия углем при температуре 1200°C. Полученный плав выщелачивают и щелок, содержащий 28...32% Na<sub>2</sub>S отделяют от шлама и выпаривают при температуре 140...180°C с получением плавленного сернистого натрия, который содержит 63...68% Na<sub>2</sub>S.

Сернистый натрий широко применяется при флотации сульфидных и несulfидных минералов как депрессор, например, сульфидных минералов, и как активатор, например окисленных минералов цветных металлов, а также как десорбент собирателей и регулятор pH пульпы.

Сернистый натрий представляет собой соль сильного основания и слабой кислоты и в водных растворах распадается на ионы



Ион S<sup>2-</sup> как анион слабой сероводородной кислоты H<sub>2</sub>S в воде подвергается гидролизу, который протекает в две стадии



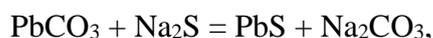
При гидролизе сернистого натрия создается сильная щелочная среда.

Депрессирующее действие сернистого натрия связано прежде всего с десорбцией собирателя с минеральной поверхности с заменой ионов ксантогената на сульфид- или гидросульфид-ион, благодаря образованию с катионами тяжелых металлов более труднорастворимых сульфидных соединений типа MeS, чем ксантогенаты этих металлов. Кроме того, депрессия сульфидных минералов сернистым натрием может происходить при гидрофилизации Рис.159. Диаграмма состояния сернистого натрия в поверхности минералов в результате сорбции в растворе в зависимости от pH ионов S<sup>2-</sup> и OH образующиеся при гидролизе.

Способность ионов S<sup>2-</sup> и HS<sup>-</sup> вытеснять с поверхности сульфидов анионы ксантогената используются при селективной флотации сульфидных коллективных концентратов с

применением сернистого натрия как десорбента собирателя. Повышенные концентрации сернистого натрия применяются для депрессии сульфидов меди и железа при флотации молибденита, который не депрессируется сернистым натрием.

Сернистый натрий является хорошим сульфидизатором ( активатором) окисленных минералов тяжелых металлов- карбонатов и сульфатов свинца и меди. При сульфидизации, например, церуссита  $PbCO_3$ , при pH не более 9,5 образуется пленка сульфида свинца



вследствие чего минерал хорошо флотируется ксантогенатами. В более щелочной среде пленка образующегося сульфида свинца отслаивается с образованием коллоидного сернистого свинца. При pH более 11 поверхность минералов покрывается слоем гидроксида, препятствующим сульфидизации минералов и закреплению ксантогената.

**Железный купорос** ( $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ ) Навеску 0,1 г дного купороса взвешивали на аналитических весах, помещали в первую мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяли в дистиллированной воде. Из первой мерной колбы брали 10 мл и добавляли во вторую мерную колбу, в которую добавляли 100 мл дистиллированной воды до риски в колбе и перемешивали.

**Медный купорос** ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )-один из наиболее распространенных активаторов. Получают медный купорос действием серной кислоты на металлическую медь. Медный купорос активизирует флотацию депрессированной цинковой обманки, т. е. восстанавливает ее способность флотировать в присутствии ксантогената. Медный купорос, применяемый на фабриках, содержит не менее 85%  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и подается в процессе в виде 5—10%-ного водного раствора. Расход его обычно составляет 0—800 г/т. Медный купорос активизирует также минералы пустой породы при флотации жирнокислотными собирателями.

Обычно во флотационной пульпе находится большое количество различных солей вследствие содержания их в промышленных водах, а также частичного растворения в пульпе минералов, солей и гидроокисей. Промышленные воды, применяемые на флотационных фабриках, содержат от 50 до 500 мг/л растворимых I солей кальция, магния и др. Эти так называемые «неизбежные» ионы влияют на поверхностные свойства минералов, изменяя их флотируемость. Очень часто эти ионы являются причиной нарушения селективности процесса флотации, так как, закрепляясь на поверхности ценных минералов и минералов пустой породы, уравнивают их флотационные свойства.

**Цинковый купорос** ( сульфат цинка)  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  применяется для депрессии цинковой обманки самостоятельно, а также в сочетании с цианидом или сернистым натрием.

Депрессирующее действие цинкового купороса объясняется тем, что в нейтральной и щелочной средах образуются осадки гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  и карбоната цинка  $ZnCO_3$ , которые при pH 7...10,5 налипают на поверхности цинковой обманки и депрессируют его.

В присутствии цианида в пульпе образуются труднорастворимые цианид цинка  $Zn(CN)_2$ , а также комплексные соединения  $Zn(CN)_3^-$  и  $Zn(CN)_4^{2-}$ , депрессирующее действие которых объясняется замещением меди и железа кристаллической решетки минерала цинком комплексной соли, при котором перешедшие в раствор медь и железа образуют более устойчивые соединения типа  $KCu(CN)_2$ . Таким образом происходит дезактивация поверхности сфалерита.

При селективной флотации сульфидных руд в качестве депрессоров могут применяться сульфоксидные соединения. К ним относятся: сернистый газ  $SO_2$ , сернистая кислота  $H_2SO_3$ , сульфиты и тиосульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, например,  $Na_2SO_3$  и  $Na_2S_2O_3$ . Эти соединения совместно с железным купоросом депрессируют галенит при разделении медно-свинцовых концентратов, а совместно с сернистым натрием или цинковым купоросом депрессируют цинковую обманку. Действие сульфита и тиосульфата натрия как восстановителей связано с поглощением кислорода из пульпы и предотвращением окисления сульфидной поверхности, что препятствует адсорбцию собирателя. Кроме того, сульфоксидные соединения могут образовывать с ионами железа, меди, свинца, золота и серебра довольно прочные комплексные соединения, способные растворять ксантогенаты металлов [5, 23].

## **2.5 Описание аппаратов и оборудования использованных в работе**

### **2.5.1 Фотоколориметр ФЭК-56 ПМ**

Фотоколориметр электрический ФЭК-56 ПМ предназначается для определения концентрации в жидкостных растворах различных материалов колориметрическим

(фотометрическим) методом, а также для измерения коэффициента пропускания или оптической плотности веществ.

Фотоколориметр электрический ФЭК-56 ПМ позволяет также производить относительные измерения интенсивности рассеяния взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Для определения концентрации растворов производится предварительная градуировка прибора по набору контрольных растворов с известной концентрацией.

Прибор снабжен набором кювет с различным объемом в пределах от 0,5 до 20 мл.

В качестве источников света в приборе применяются:

- 1) лампа накаливания 8 В, 35 Вт;
  - 2) ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления мощностью 120 Вт.
- Оптическая схема прибора приведена на рисунке 2.3.

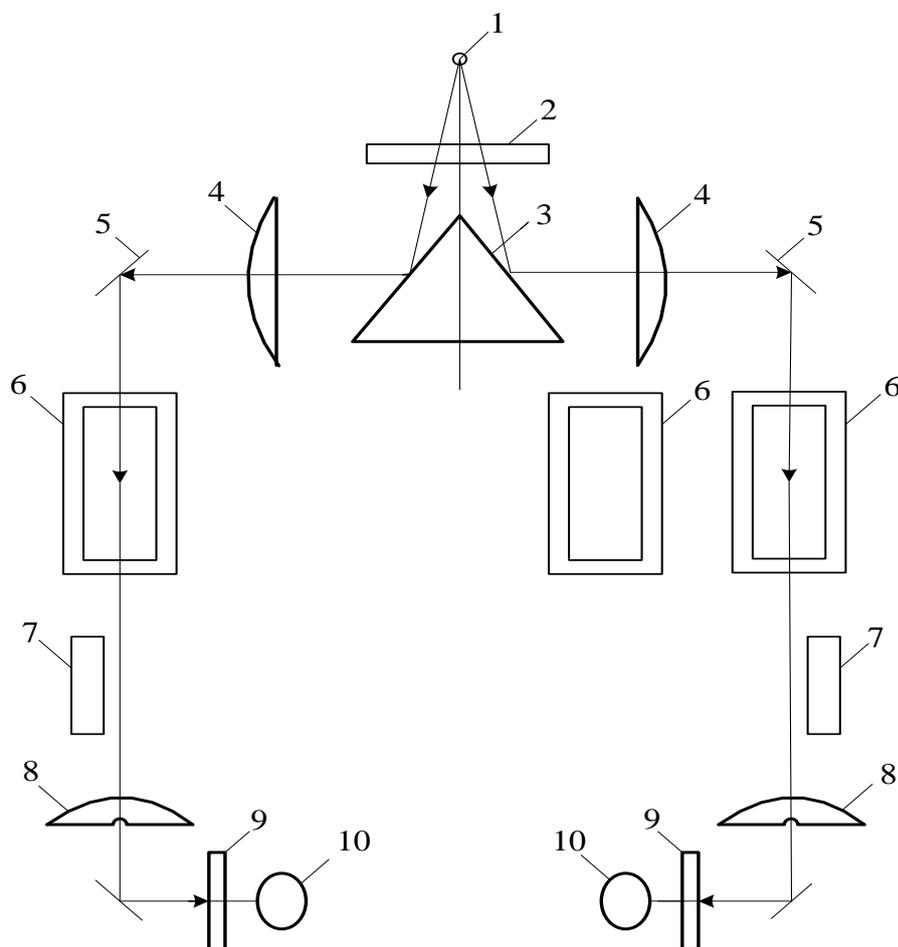


Рисунок.2.3 - Оптическая схема фотоэлектрического колориметра ФЭК 56 ПМ

Световой пучок от источника света 1, пройдя через светофильтр 2, попадает на призму 3, которая делит пучок на два: левый и правый. Так как источник света помещен в фокусе линз 4, то свет, пройдя через линзы и отразившись от зеркал 5, выходит параллельными пучками. Далее пучки идут через кюветы 6, и попадают на линзы 8, в фокальных плоскостях которых помещены матовые стекла 9, а за ними сурьмяно-цезиевые фотоэлементы 10. В правый световой пучок могут помещаться последовательно кюветы с раствором и растворителем. Раздвижная диафрагма 7, расположенная в правом пучке света,

при вращении связанного с ней правого барабана, меняет свою площадь и тем самым меняет величину светового потока, падающего на правый фотоэлемент.

Раздвижная диафрагма 11 расположена в левом пучке и служит для ослабления светового потока, падающего на левый фотоэлемент 10. Величина фототока пропорциональна величине светового потока, падающего на фотоэлемент. В приборе используется компенсационный метод, основанный на уравнивании световых потоков в правом и левом «плечах» прибора.

Правый световой пучок является измерительным, а левый - компенсационным.

В левый световой пучок на все время измерений помещают кювету с растворителем. Диафрагма левого плеча должна быть открыта. В правый световой пучок помещают такую же кювету с исследуемым раствором. Раздвижная диафрагма правого плеча полностью открыта.

Вследствие поглощения или рассеяния света раствором на правый фотоэлемент будет падать световой поток меньшей интенсивности, чем на левый фотоэлемент, и стрелка микроамперметра, который включен в диагональ моста балансного усилителя постоянного тока будет отклоняться от нулевого положения. Вращая барабан левой раздвижной диафрагмы, уравнивают величину обоих световых потоков, при этом стрелка микроамперметра устанавливается на «0» (баланс схемы).

Затем кювета с раствором в правом плече заменяется такой же кюветой с растворителем. При этом фотометрическое равновесие вновь нарушается. Вращая правый барабан, уменьшают величину правого светового потока до первоначальной, при этом стрелка микроамперметра опять должна быть «0». Полученные по шкале правого барабана отсчеты дают нам коэффициент пропускания и величину оптической плотности исследуемого раствора.

### **2.5.2 Иономер универсальный АНИОН-4111**

Иономер – прибор для измерения водородного показателя, характеризующего концентрацию ионов водорода в растворах, представляет собой настольный лабораторный многосигнальный прибор.

Действие иономера основано на измерении величины ЭДС электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе – рН (водородному показателю). Измерительная схема представляет собой высокоомный вольтметр, проградуированный непосредственно в единицах рН для конкретной электродной системы (обычно измерительный электрод - стеклянный, вспомогательный - хлоросеребряный).

Общий вид универсального иономера АНИОН-4111 показан на рисунке 2.5.



Рисунок.2.4 – Иономер универсальный АНИОН-4111

Хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещённую в раствор хлорида калия.

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространённым индикаторным электродом, относится к т.н. ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны. Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный).

## 2.6 Методика проведения флотационных опытов

### 2.6.1 Пенная флотация пирита

Пенную флотацию вели в лабораторной механической флотационной машине ФЛ 189 с объемом камеры 100 см<sup>3</sup> при постоянном расходе воздуха. Навеску пирита узкого класса крупности (5 г) загружали в камеру флотационной машины. Флотацию вели рН = 8-12 при постоянном расходе собирателя (0-150 г/т) и пенообразователя (40 г/т) [53,54].

Пирит перемешивали с водой заданного рН = 8-12, с последующим добавлением собирателя (бутиловый ксантогеннат калия или бутиловый аэрофлот натрия) и пенообразователя (метилизобутилкарбинол (МИБК)).

Для поддержания необходимой при флотации плотности пульпы (30%) во флотационную камеру перед падачей пенообразователя загружали измельченный кварц (25 г). Пенную флотацию проводили с порционным съемом пенного продукта. Общее время флотации составило 5 мин. Пенный и камерный продукты сушили и взвешивали для расчета их выходов и извлечений. Схема флотации минералов пирита приведена на рисунке 2.5.

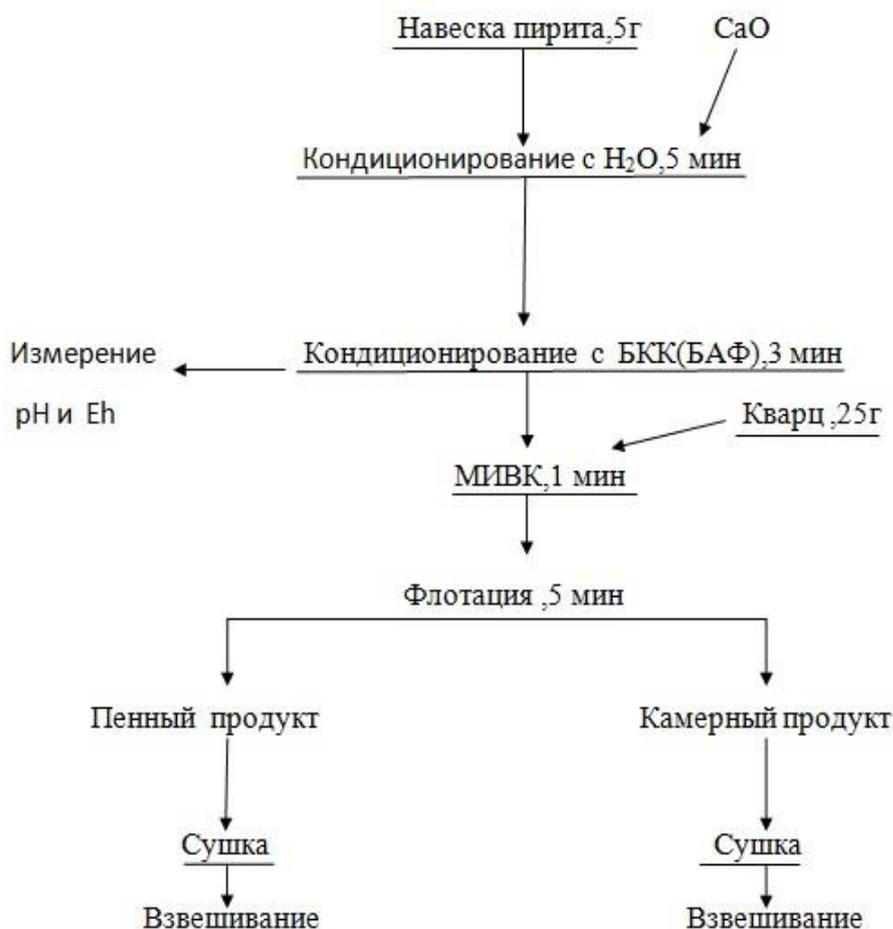


Рисунок 2.5– Схема флотации пирита

сульфидов на флотуемость пирита проводилось по схеме рисунка 2.6. Отличием от предыдущей схемы является то, что перед подачей собирателя во флотационную камеру туда дозировался один из купоросов, время агитации суспензии с которым составляло 5 мин. Расход каждого из купоросов меди, цинка и железа в опытах составлял 0 – 800 г/т. Дозирование объема их рабочих растворов в камеру производилось с пересчетом на их безводные формы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ . pH флотации создавалось известью и составляло 8, 10 и 12. Расход бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата натрия менялся в пределах 0 – 200 г/т.

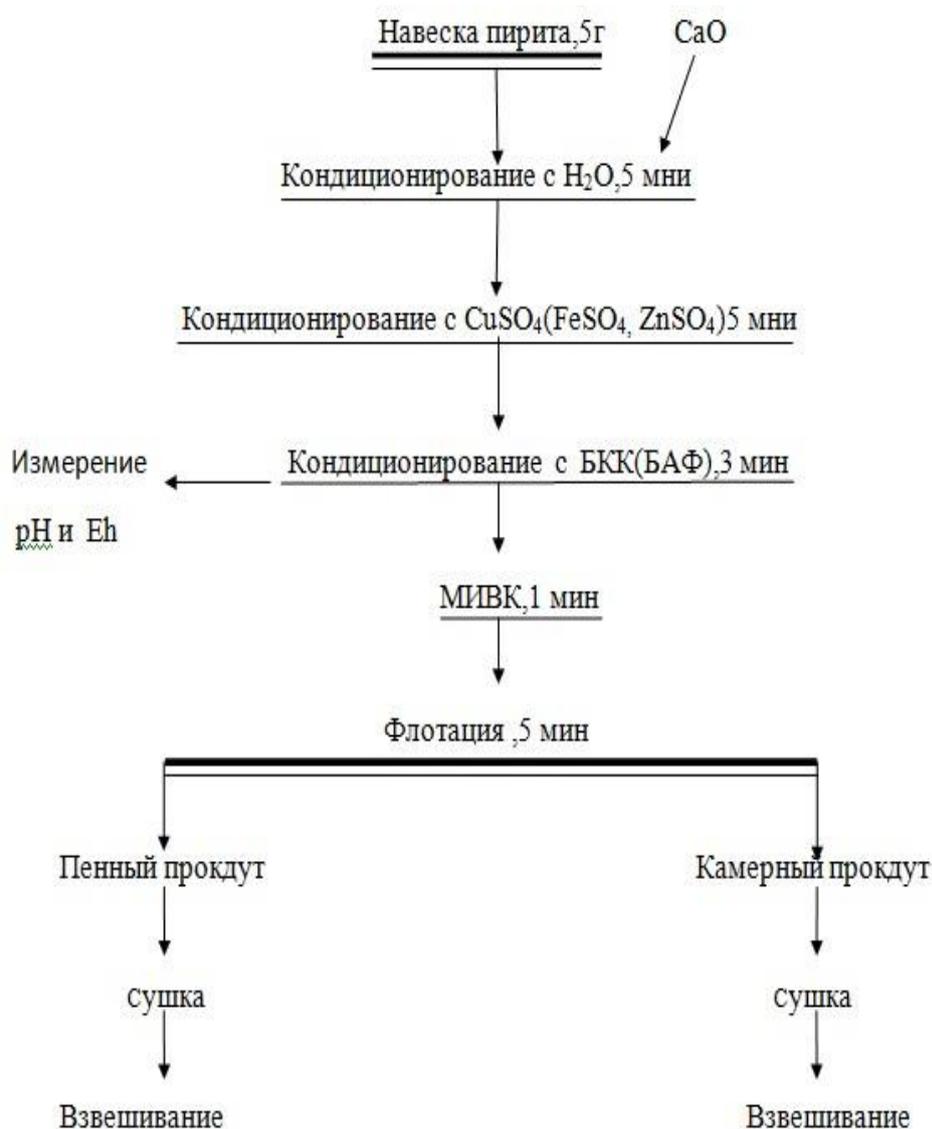


Рисунок 2.6 – Схема флотации пирита

## 2.6.2. Флотация медно-цинковой руды одного из месторождений Урала

Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и осадков гидроксидов и сульфидов указанных металлов на флотацию руды проводили по технологической схеме, представленной на рисунке 2.7.

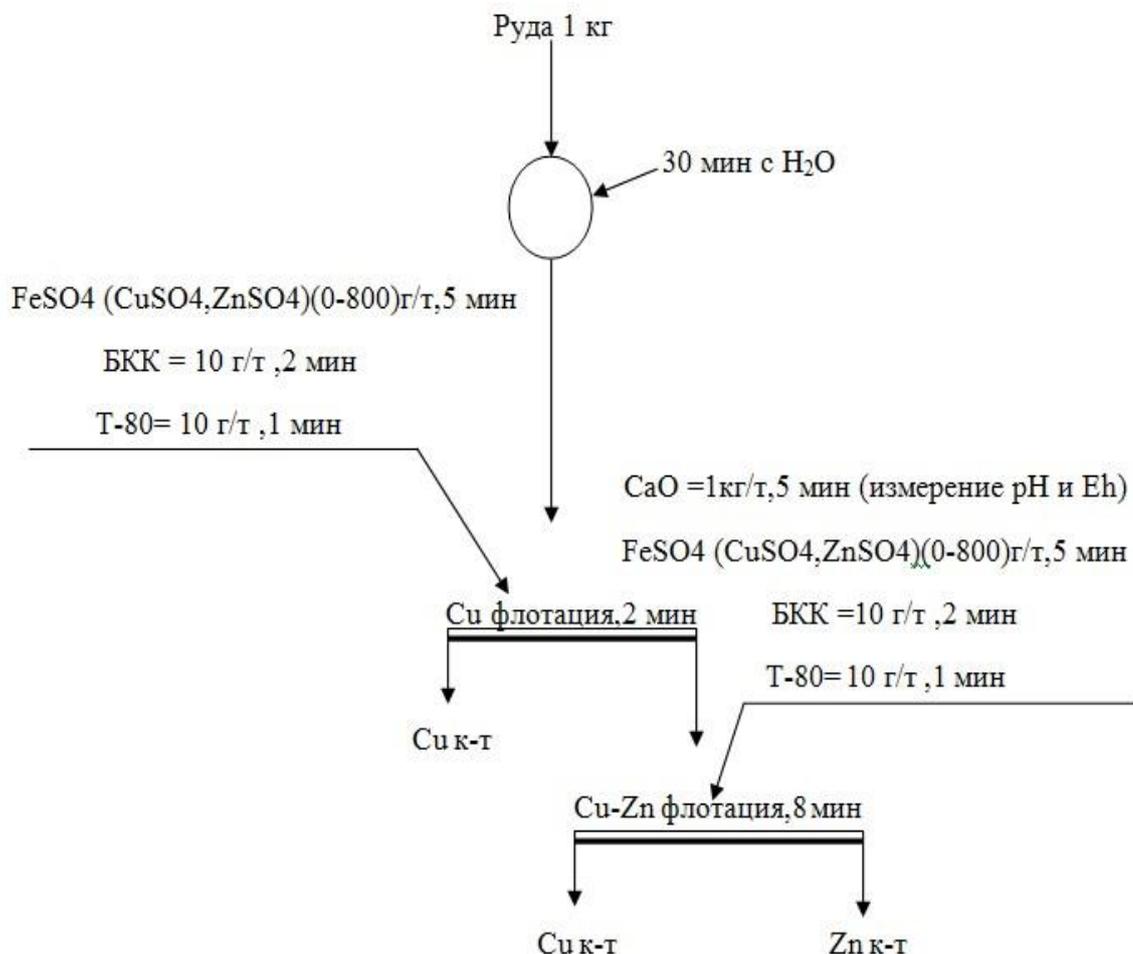


Рисунок 2.7 – Схема флотации Cu-Zn руды.

За основу технологической схемы принят цикл флотации сульфидов в коллективно-селективной схеме флотации медно-цинковой руды (рис. 1.2, рис. 1.3).

Схема флотации включает:

- измельчение 1 кг руды (30 мин) до содержания класса  $-0,074+0$  мм 75-80%;
- флотацию медной "головки" после измельчения;
- основную медно-цинковую флотацию;

Флотация проводилась в лабораторной флотомашине Механобр с объемом камеры 3000 см<sup>3</sup>. Расход каждого из купоросов меди, цинка и железа в опытах составлял 0 – 800 г/т. Дозирование объема их рабочих растворов в камеру производилось с пересчетом на их безводные формы CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> и FeSO<sub>4</sub>. Расходы бутилового ксантогената калия и пенообразователя (Т-80) в медной головке и медно-цинковой флотации составляют 10 г/т.

Хвосты медной "головки" являлись питанием основной медно-цинково флотации, которая проходит с получением коллективного медно-цинкового концентрата. Время флотации составило на медной головке 2 мин и на медно-цинковой флотации 8 мин соответственно. Пенный и камерный продукты сушили и взвешивали. В каждом продукте определяли содержание меди, цинка и железа. Оценка действия реагентов на флотацию минералов меди, цинка и пирита осуществлялась по балансам металлов, рассчитанных для каждого опыта.

#### **Выводы по главе**

- В работе использовался неактивированный пирит одного из колчеданных медно-цинковых уральских месторождений.
- Для выделения различных классов крупности навеску измельченного пирита рассеивали на наборе сит с получением классов крупности  $-0,1+0,074$  мм,  $-0,074+0,044$  мм,  $-0,044+0$  мм.
- В работе изучение вещественного состава пирита проводилось с использованием современного комплекса MLA System Quanta 650.
- Пенную флотацию вели в механической флотационной машине с объемом камеры 100 и 3000 см<sup>3</sup> при постоянном расходе воздуха.
- Флотацию вели в известковой среде (pH = 8-12) с добавлением собирателя (бутиловый ксантогеннат калия или бутиловый аэрофлот натрия) , пенообразователя (метилизобутилкарбинол (МИБК)),железного купороса ,сернистого натрия,медного купороса и цинк купороса.
- Для изучения действия ионно-молекулярного состава жидкой фазы минеральных суспензий и пульп применялась рН метрия, Red/Ox метрия и фотоколориметрия растворов.
- Оценка результатов флотационных исследований проводилась с использованием статистических опций пакета EXEL.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО СЛОЯ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРИТА В УСЛОВИЯХ ЕГО ФЛОТАЦИИ И ДЕПРЕССИИ ФЛОТАЦИИ

Многочисленные исследования вещественного состава медно-цинковых и полиметаллических руд [1,65] показали, что из всех сульфидных минералов, присутствующих в этих рудах, наиболее распространенным является пирит. От наличия пирита и текстурно- структурных особенностей его связи с минералами меди и цинка зависит как извлечение меди и цинка в соответствующие концентраты, так и их качество [1, 18, 32, 34, 19,21].

Как показано в литературном обзоре (глава I), и нашими исследованиями [53, 54] флотуемость пирита определяется типом его кристаллической решетки [122], наличием в нем примесей и типом проводимости [6,8,9], природной и привнесенной активацией [15, 89, 133], рецептурой флотационных реагентов, характерной для различных циклов флотации медно-цинковых колчеданных и полиметаллических руд [1, 18,34].

Такое многообразие факторов, определяющих флотационное поведение пирита к коллективных циклах, медно-цинковых и цинково-пиритных циклах флотации, требует системного подхода к выяснению влияния указанных факторов и прежде всего реагентных режимов флотации пирита.

Результатом такого анализа явились сформулированные ниже положения.

Флотуемость пирита при селективной флотации медно-цинковых и полиметаллических руд зависит от значений концентраций ионных компонентов жидкой фазы пульпы, которые определяют состав поверхностных соединений и формирование сорбционного слоя собирателя на [15, 17].

- На поверхности пирита, в условиях его флотации, наблюдается сорбционный слой сульфидрильного собирателя смешанного состава[15,17];
- Химическая форма сорбции собирателя, согласно гипотезе Д.А.Шведова [124, 125], формируется на поверхности частиц пирита в виде сульфидо-ксантогената железаII  $S^{\cdots}S-Fe-SSCOR$  и в предельном случае может быть представлена ксантогенатом железа(II)  $Fe(SSCOR)_2$  [17], при более жестком окислении пирита, когда происходит окисление не только дисульфид- ионов минерала, но и катионов железаII до катионов

железа(III), на поверхности пирита может образовываться ксантогенат железа(III) [17];

- Физической формой сорбции собирателя являются молекулы диксантогенида, образование которых на поверхности пирита возможно в результате окисления ксантогенат- ионов либо сорбированных на поверхности частиц минерала адсорбированными молекулами кислорода, либо при окислении ксантогенат- ионов молекулами кислорода во внешней обкладке двойного электрического слоя [17, 119];
- В отличие от галенита и сульфидов меди, в силу большей растворимости ксантогената железа(II) по сравнению с растворимостью ксантогената свинца и ксантогената меди(I), сорбционный слой собирателя на пирите в большей степени представлен его физической формой, а именно диксантогенидом [17,124];
- Как и в случае с галенитом и сульфидами меди, условиям наибольшей флотации пирита должен соответствовать смешанный характер покрытия поверхности минерала собирателем, состоящего из моно-, либо полимолекулярного слоя ксантогената железа(II) и ассоциатов молекул диксантогенида [17,124];
- Распределение гидрофобных и гидрофильных участков на поверхности минеральных частиц носит неравномерный «островковый» характер [97, 98].

Таким образом, по имеющимся представлениям, сорбционный слой собирателя на поверхности пирита может состоять из химически сорбированного ксантогената железа(II) или ксантогената железа(III) и физически адсорбированных молекул диксантогенида. Доля той или иной формы в общей сорбции собирателя определяется природой минерала, значениями pH и окислительно-восстановительного потенциала флотационной пульпы, концентрациями ксантогенат- ионов и других ионных компонентов, влияющих на сорбцию собирателя на поверхности пирита.

Поэтому в качестве основных subprocessов, определяющих состав сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита можно принять химические реакции образования на его поверхности ксантогената железа(II), ксантогената железа(III) и молекул диксантогенида. Результаты исследования термодинамики протекания этих процессов на поверхности пирита приведены ниже.

### 3.1 Термодинамика взаимодействия пирита с ксантогенатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации

Термодинамический метод исследования формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов, и, в частности, галенита широко развит в работах И.А.Каковского [70, 72, 8], А.А.Абрамова [15, 8, 6], В.М.Авдохина [17,10], В.А.Чантурия и В.Е Вигдергауза [119, 120], Б.Е.Горячева [16, 11] и других исследователей [33, 34].

Анализ указанных работ показывает, что для системы “Fe – S – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>” наибольшее распространение получили термодинамические расчеты диаграмм «Окислительно-восстановительный потенциал – рН», которые представляют собой поля устойчивости различных, в том числе и ксантогенатсодержащих соединений металла, входящего в кристаллическую решетку минерала, соотношение которых определяется значениями окислительно-восстановительного потенциала и рН системы.

Однако, как следует из вида различных термодинамических моделей ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы, разработанных применительно к «критическим» условиям флотации и депрессии флотации сульфидов цветных тяжелых металлов, в частности, галенита гидроксид- или сульфид- ионами [15, 17, 11, 85, 86], их суть сводится к различным соотношениям ксантогенат-, гидроксид- или сульфид- ионов. Поэтому, с позиций управления флотацией пирита по ионному составу, наиболее информативными будут не диаграммы «окислительно-восстановительный потенциал – рН [37, 15, 17], построенные для рассматриваемой системы, а диаграммы «окислительно-восстановительный потенциал – рC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>», которые использовались ранее при анализе термодинамики «критических» условий флотации и депрессии флотации халькозина цианидами щелочных металлов, галенита и халькопирита в присутствии хромат- ионов [50, 56, 92].

Термодинамика процесса окисления пирита, так же, как галенита и сульфидов меди, существенно зависит от предполагаемой степени окисления сульфидной серы минерала. Поэтому при термодинамическом анализе системы “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>“ было исследовано влияние степени окисления сульфидной серы пирита на термодинамическую возможность протекания отдельных реакций его взаимодействия с ксантогенат-, гидроксид-, гидросульфид-, тиосульфат- ионами.

Необходимо отметить, что в геологической литературе [37] за основную степень окисления сульфидной серы пирита принята сульфатная сера, этого же придерживается ряд авторов, перенося термодинамические исследования окисления пирита во флотационных пульпах и в присутствии ксантогенат- ионов.

А.А.Абрамов и В.М.Авдохин [15, 17] рассматривают термодинамическую возможность окисления сульфидной серы пирита в присутствии ксантогенат- ионов как до сульфатной, так и до тиосульфатной. Последнее они объясняют слабыми восстановительными свойствами ксантогенат- ионов.

Вопросу степени окисления сульфидной серы пирита в его суспензиях с различными значениями рН посвящены работы Г.В.Иллювиевой (табл.3.1).

Таблица 3.1 - Окисление пирита при аэрации с воздухом. Цитируется по [110]

Продолжительность аэрации, мин	рН	Состав раствора, г/т твердого				
		SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
1	2	3	4	5	6	7
0	5.0	н/о	9.2	-	7.0	6.7
30	5.0	н/о	11.4	-	14.0	37.2
120	5.0	н/о	45.6	-	569.0	661.0
0	9.2	1.4	62.8	-	н/о	н/о
30	9.2	7.0	178.8	-	н/о	н/о
120	9.2	8.4	454.0	0.077	н/о	н/о
0	11.0	22.6	71.6	55.6	н/о	н/о
30	11.0	125	234.0	55.5	н/о	н/о
120	11.0	387	906.0	195	н/о	н/о

Как следует из таблицы, при окислении пирита кислородом воздуха в щелочных и сильно щелочных суспензиях пирита наблюдается интенсивное образование тиосульфат-ионов и заметно меньшее образования сульфит- и сульфат-ионов. В слабо кислой среде определяются только тиосульфат-ионы. При этом, концентрации катионов железа(II) и железа(III) являются сопоставимыми.

Рассматривая возможную степень окисления сульфидной серы пирита, необходимо отметить, что на начальной стадии его окисления сульфидная сера минерала будет окисляться до элементного состояния, а на конечной, характерной для геологии медно-цинковых и полиметаллических месторождений [37], - до сульфатной. В присутствии слабых восстановителей во флотационной пульпе, к которым можно отнести ксантогенаты щелочных металлов [14, 111, 112, 129, 130], наиболее характерным продуктом окисления сульфидной серы пирита будут являться тиосульфат- ионы [15, 145, 146, 49]. Поэтому нами были рассчитаны диаграммы термодинамической стабильности системы “Pb – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>” исходя из условий окисления сульфидной серы пирита как до элементной, так и до тиосульфатной.

### **3.1.1 Термодинамика формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита при условии окисления сульфидной серы минерала до элементной серы**

Электрохимическими потенциодинамическими исследованиями пиритного электрода в щелочных растворах установлено, что на начальном этапе окисления пирита его сульфидная сера окисляется до элементной, а железо сохраняет свою степень окисления Fe<sup>2+</sup> [50]. Подобное положение подтверждено в работах В.А.Чантурия и В.Е.Вигдергауза [21, 30]. Более глубокое окисление пирита предполагает окисление его сульфидной серы как до тиосульфатной, так и сульфатной, а железа до катионов Fe<sup>3+</sup> [11, 18].

Как показано в главе I, в разных циклах флотации медно-цинковых руд поддерживаются значения рН жидкой фазы, лежащие в диапазоне значений 8 – 12, т.е. в щелочной области. Однако, активная флотация пирита становится возможной в слабо кислой среде при рН = 5 – 6 [10, 12]. Поэтому термодинамические расчеты реакций окисления пирита и его взаимодействия с ксантогенат- ионами выполнялись в диапазоне значений рН 5 – 12.

Равновесные концентрации гидроксидных комплексов железа(II) и железа(III), в зависимости от рН жидкой фазы и содержания в ней серосодержащих ионов, рассчитывались с использованием BASIC-программы “COMPLEX” при постоянных концентрациях суммы карбонатсодержащих ионов равной 1.0\*10<sup>-5</sup> г-ион/л [38, 11].

В качестве возможных железосодержащих исходных и конечных продуктов при взаимодействии пирита с ксантогенат-, гидроксид- и карбонат- ионами были отобраны соединения, представленные в таблице 3.2. В таблице представлены все соединения, участвующие в термодинамических расчетах.

Таблица 3.2 - Состав железосодержащих и серосодержащих продуктов при выполнении термодинамического анализа взаимодействия пирита с ксантогенат-, гидроксид и карбонат- и серосодержащими ионами

Исходные вещества	Продукты окисления-восстановления	Продукты взаимодействия с собирателем
$\text{FeS}_{2\text{ТВ}}$	$\text{Fe}^0_{\text{ТВ}}$	$\text{Fe}(\text{SSCO}_4\text{H}_9)_2_{\text{ТВ}}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-_{\text{вод}}$		$\text{Fe}(\text{SSCO}_4\text{H}_9)_3_{\text{ТВ}}$
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSS}^-_{\text{вод}}$	$\text{FeS}_{\text{ТВ}}$	$\text{Fe}(\text{SSP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2)_2_{\text{ТВ}}$
	$\text{Fe}^{2+}_{\text{вод}}$	
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$\text{FeOH}^+_{\text{вод}}$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS})_2_{\text{жидк}}$
$\text{H}^+_{\text{вод}}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{ТВ}}$	
$\text{OH}^-_{\text{вод}}$	$\text{FeCO}_3_{\text{ТВ}}$	
$\text{O}_{2\text{Г}}$		
$\text{H}_{2\text{Г}}$	$\text{Fe}^{3+}_{\text{вод}}$	
	$\text{FeOH}^{2+}_{\text{вод}}$	
$\text{CO}_3^{2-}_{\text{вод}}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{вод}}^+$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{ТВ}}$	
$\text{HS}^-_{\text{вод}}$		
$\text{S}^{2-}_{\text{вод}}$	$\text{S}^0_{\text{ТВ}}$	
	$\text{SO}_3^{2-}_{\text{вод}}$	
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{\text{вод}}$	
	$\text{SO}_4^{2-}_{\text{вод}}$	

В литературе, отражающей теорию и практику флотации полиметаллических и медно-цинковых руд [1, 2, 3, 4, 5, 41, 43, 44, 51, 53], указывается, что помимо традиционного сульфидрильного собирателя, используемого при флотации данных руд – ксантогената калия, для большей селективности процесса применяется дитиофосфат натрия. Поэтому термодинамические расчеты протекающих на поверхности пирита химических реакций были выполнены как с использованием первого, так и второго собирателей. На рисунках 3.1, 3.2 и

3.3 изображены диаграммы термодинамической стабильности системы “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>“, построенные по результатам расчетов термодинамической возможности образования перечисленных в таблице 3.1 соединений железа на поверхности пирита и в объеме жидкой фазы для случая окисления сульфидной серы пирита до элементной при различных значениях рН жидкой фазы.

Уравнения химических реакций и термодинамические характеристики их протекания представлены в приложении I.

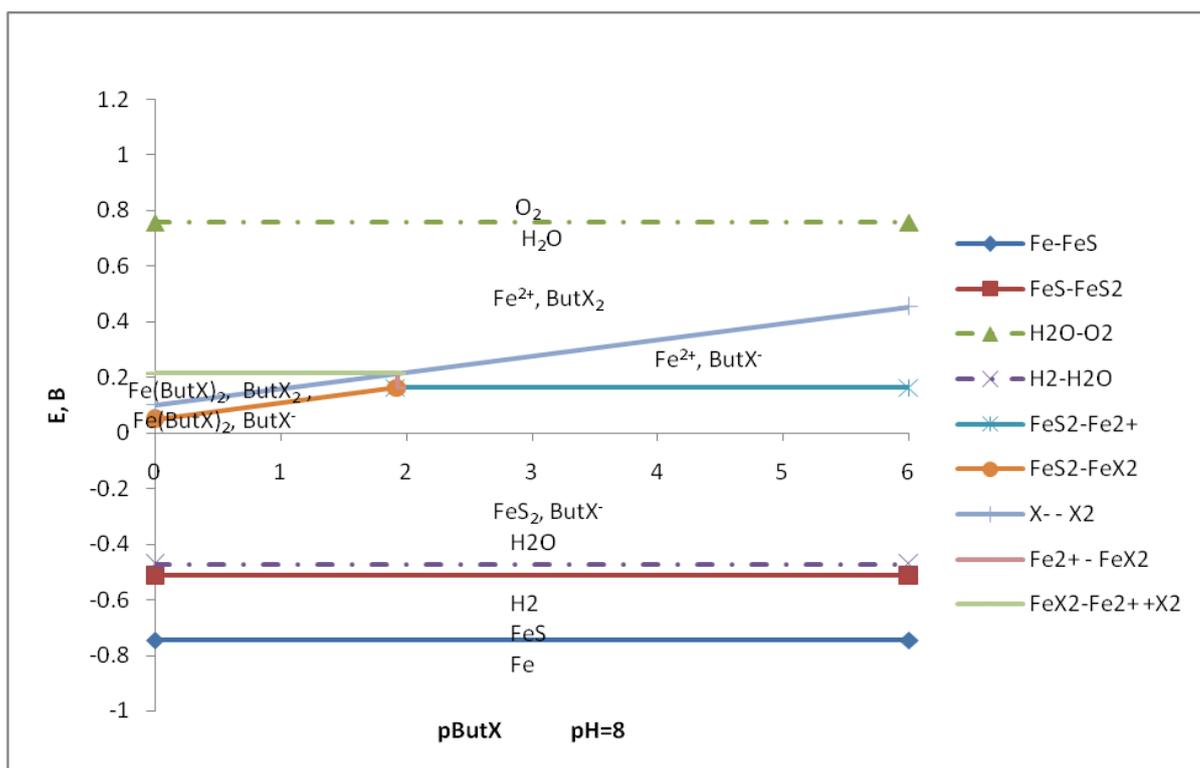


Рисунок 3.1 - Диаграмма термодинамической стабильности системы

“Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>“, окисление сульфидной серы минерала до элементной при рН = 8.

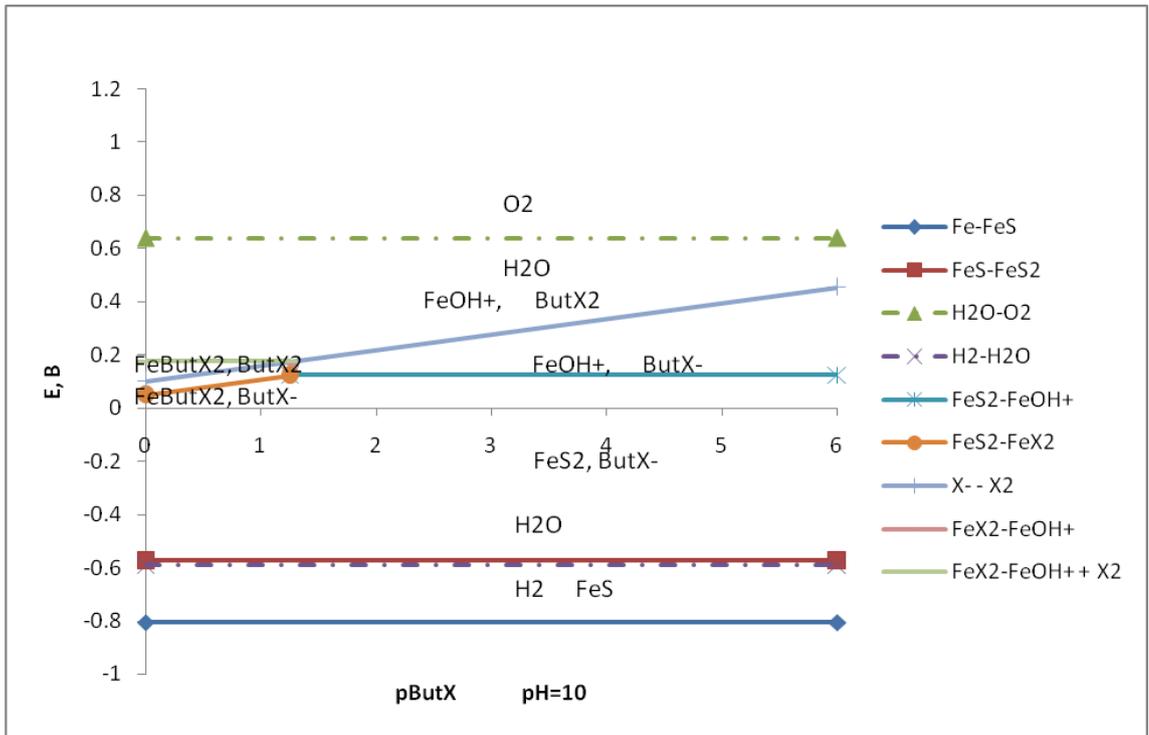


Рисунок 3.2 - Диаграмма термодинамической стабильности системы

“Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>“, окисление сульфидной серы минерала до элементной при pH = 10.

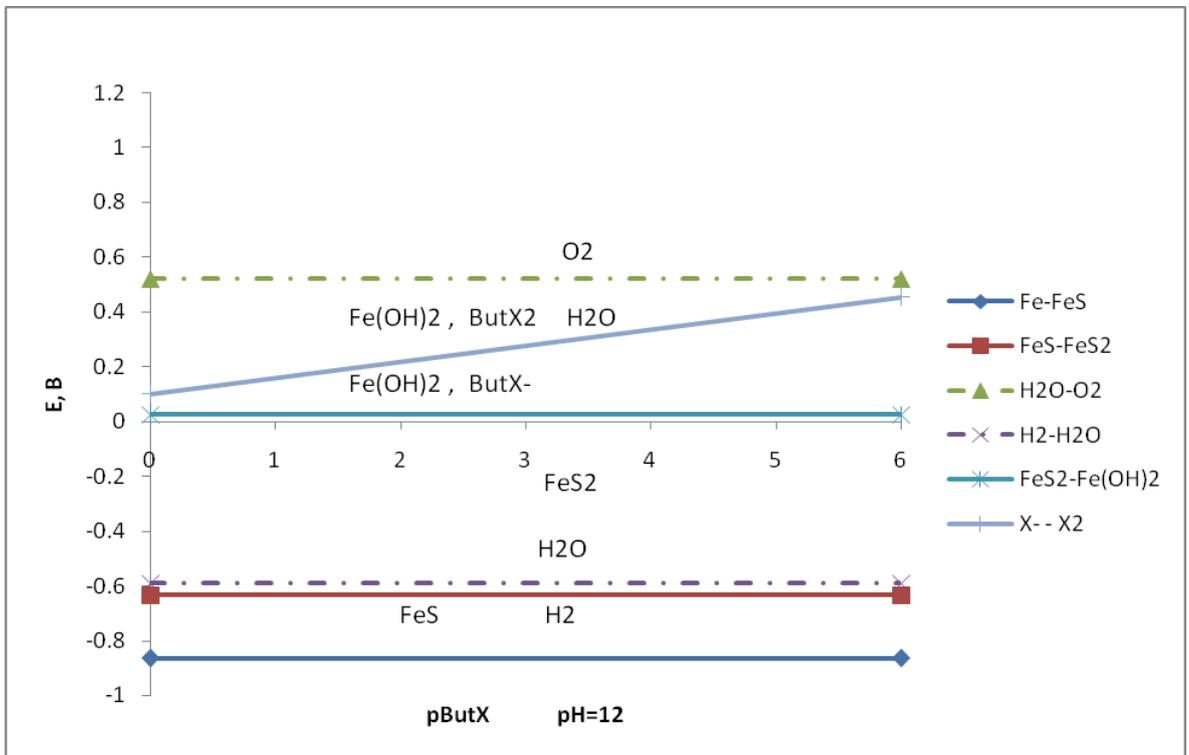


Рисунок 3.3 - Диаграмма термодинамической стабильности системы

“Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>”, окисление сульфидной серы минерала до элементарной при  
pH = 12.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что при первом из принятых значений pH = 8 (рис. 3.1) при условии начального окисления сульфидной серы минерала до элементарной, кроме нее, основным продуктом окисления пирита будет являться катион Fe<sup>2+</sup> (химическая реакция 3.1)



При переходе к pH = 10 (рис. 3.2), таким продуктом будет гидроксокомплекс железа FeOH<sup>+</sup> (химическая реакция 3.2)



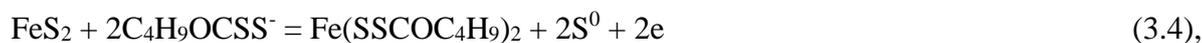
При pH = 12 (рис. 3.3) появляется термодинамическая вероятность образования на поверхности зерен пирита гидроксида железа Fe(OH)<sub>2</sub> (химическая реакция 3.3)



Такое закономерное изменение природы железосодержащих соединений с ростом pH можно объяснить характером зависимости окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) протекания указанных реакций от pH (табл. П1.2). Несмотря на то, что с переходом от первой реакции к третьей наблюдается закономерный рост E<sup>0</sup> (E<sup>0</sup><sub>3.1</sub> = 0.340 В, E<sup>0</sup><sub>3.2</sub> = 0.596 В, E<sup>0</sup><sub>3.3</sub> = 0.733 В), равновесные значения ОВП тех же реакций будут по-разному зависеть от pH, что и определяет преимущественное протекание реакции 3.1 при pH = 8, 3.2 – при pH = 10 и 3.3 – при pH = 12. Второй причиной такой природы соединений железа может быть выбранное значение равновесной концентрации катионов Fe<sup>2+</sup> и FeOH<sup>+</sup>, равное 10<sup>-6</sup> г-ион/л [38]. Исходя из значений  $\text{Pr}_{\text{Fe(OH)}_2(\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^-)} = 1 \cdot 10^{-15}$   $\text{Pr}_{\text{Fe(OH)}_2(\text{FeOH}^+, 2\text{OH}^-)} = 5 \cdot 10^{-10}$  [54, 55], выбранное значение концентраций Fe<sup>2+</sup> и FeOH<sup>+</sup>, равное 10<sup>-6</sup> г-ион/л, при pH = 8 и 10 меньше равновесной концентрации тех же ионов над осадком гидроксида железа Fe(OH)<sub>2</sub>. Так, при pH = 8 [Fe<sup>2+</sup>]<sub>равн.</sub> = 1·10<sup>-3</sup> г-и/л, /л, а при pH = 10 [FeOH<sup>+</sup>]<sub>равн.</sub> = 5·10<sup>-6</sup> г-и/л. И только при pH = 12 равновесные концентрации тех же катионов над осадком Fe(OH)<sub>2</sub> превышают принятые в расчетах значения 1·10<sup>-6</sup> г-и/л, что свидетельствует о термодинамической возможности образования гидроксида железа II на поверхности пирита при pH = 12.

Дальнейший анализ диаграмм, представленных на рис. 3.1 – 3.3, за формирование сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита отвечает протекание двух химических реакций 3.4 и 3.5.

Химическая форма сорбции, представленная бутиловым ксантогенатом железаII, образуется по реакции 3.4, а физическая, в виде молекул диксантогенида, - 3.5



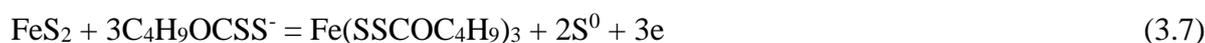
Как следует из диаграмм, при окислении сульфидной серы минерала до элементной, образование химической формы сорбции собирателя возможно при pH = 8 и pH = 10 только при очень высоких концентрациях собирателя, больших  $1 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л, которая не характерна для реагентных режимов флотации и депрессии флотации пирита при обогащении медно-цинковых и полиметаллических руд. При pH = 12 образование ксантогената железаII на поверхности пирита термодинамически невозможна.

Напротив, образование физической формы собирателя в виде молекул диксантогенида на поверхности пирита возможно при всех представленных значениях pH = 8, 10 и 12.

Из литературы известно существование не только бутилового ксантогената железаII  $\text{Fe}(\text{SSCOC}_4\text{H}_9)_2$ , но и бутилового ксантогената железаIII  $\text{Fe}(\text{SSCOC}_4\text{H}_9)_3$  [Глембоцкий], который является неустойчивым и диспропорционирует на ксантогенат железаII и молекулы диксантогенида по реакции 3.6



Образование бутилового ксантогената железаIII возможно по реакции 3.7 и практически равно вероятно с протеканием реакции 3.4 ( $E_{3.4}^0 = 0.049$  В,  $E_{3.7}^0 = 0.052$  В)



**Таким образом,** выполненный термодинамический анализ формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита при начальной стадии его окисления показал, что в данных условиях окисления на поверхности пирита может присутствовать только одна физическая форма сорбции – молекулы диксантогенида, которая легко десорбируется с его поверхности, например сернистым натрием.

### 3.1.2 Термодинамика формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита при условии окисления сульфидной серы минерала до тиосульфатной

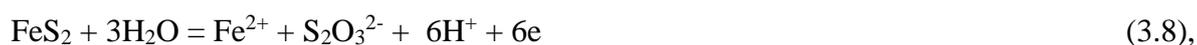
Работами Г.В. Иллювиевой [41] и В.А. Бочарова [4, 56] показано, что во флотационных условиях сульфидная сера пирита в основном окисляется до тиосульфатной. Как показано В.М.Авдохиным и А.А.Абрамовым [18], в присутствии ксантогенат-ионов в жидкой фазе минеральной суспензии пирита его сульфидная сера так же окисляется до тиосульфатной. Авторы объясняют это слабо восстановительными свойствами ксантогенат-ионов.

Поэтому при дальнейшем термодинамическом анализе формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита вторым устойчивым серосодержащим продуктом его окисления был принят тиосульфат-ион.

На рисунках 3.4, 3.5 и 3.6 изображены диаграммы термодинамической стабильности системы “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>“, построенные по результатам расчетов термодинамической возможности образования перечисленных в таблице 3.1 соединений железа на поверхности пирита и в объеме жидкой фазы для случая окисления сульфидной серы пирита до тиосульфатной при различных значениях рН жидкой фазы.

Уравнения химических реакций и термодинамические характеристики их протекания представлены в приложении I.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что при первом из принятых значений рН = 8 (рис. 3.4) при условии окисления сульфидной серы минерала до тиосульфатной, кроме тиосульфат-ионов, основным продуктом окисления пирита будет являться катион Fe<sup>2+</sup> (химическая реакция 3.8), которые при более положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала окисляются до гидроксида железа Fe(OH)<sub>3</sub> (химическая реакция 3.9)



При переходе к рН = 10 (рис. 3.5), в отличие от начального окисления сульфидной серы минерала до элементной, пирит окисляется сразу до гидроксида железа Fe(OH)<sub>3</sub> по химической реакции (3.10)



При  $\text{pH} = 12$  (рис. 3.6) пирит, так же, как и при  $\text{pH} = 10$ , окисляется до гидроксида железа3 по химической реакции 3.9.

Такое изменение природы железосодержащих соединений с ростом  $\text{pH}$  можно объяснить существенно меньшим значением произведения растворимости гидроксида железа3 ( $\text{Pr}_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)} = 6.3 \cdot 10^{-38} - 6.3 \cdot 10^{-39}$  [Лурье]).

При условии сохранения значений равновесных концентраций катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , равного  $10^{-6}$  г-ион/л [38], если образование осадка гидроксида железа2 при окислении пирита при  $\text{pH} = 8$  до катионов  $\text{Fe}^{2+}$  невозможно, то при окислении катионов  $\text{Fe}^{2+}$  до катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , образование гидроксида железа3 может происходить уже при равновесной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ , равной  $6.3 \cdot 10^{-20}$  г-ион/л, что существенно меньше принятой в расчетах.

Именно этим, как одной из причин, можно объяснить непосредственное окисление пирита до гидроксида железа3 и тиосульфат- ионов при  $\text{pH} = 10$ , и тем более, при  $\text{pH} = 12$ , а не аналогичной выше изложенной схеме через образование промежуточных гидроксокомплексов железа3.

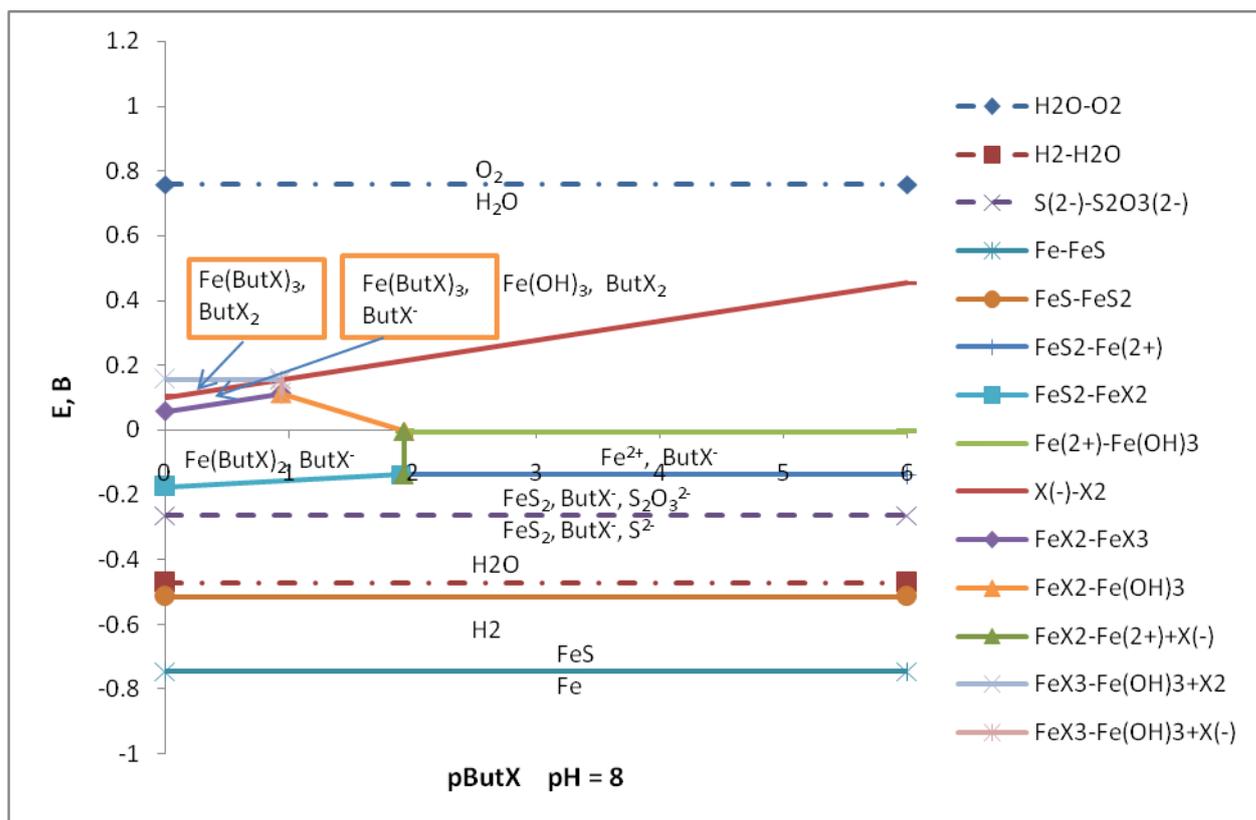


Рисунок 3.4 - Диаграмма термодинамической стабильности системы “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS“, окисление сульфидной серы минерала до тиосульфатной при  $\text{pH} = 8$ .

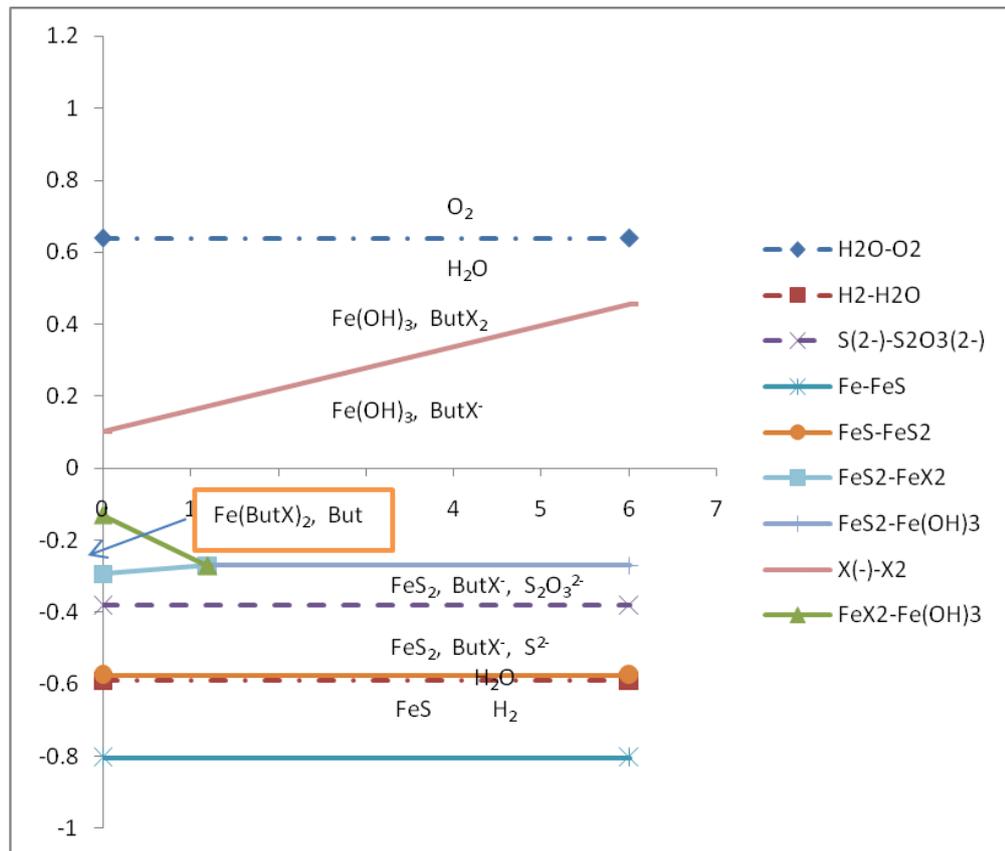


Рисунок. 3.5 - Диаграмма термодинамической стабильности системы “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>“, окисление сульфидной серы минерала до тиосульфатной при pH = 10.

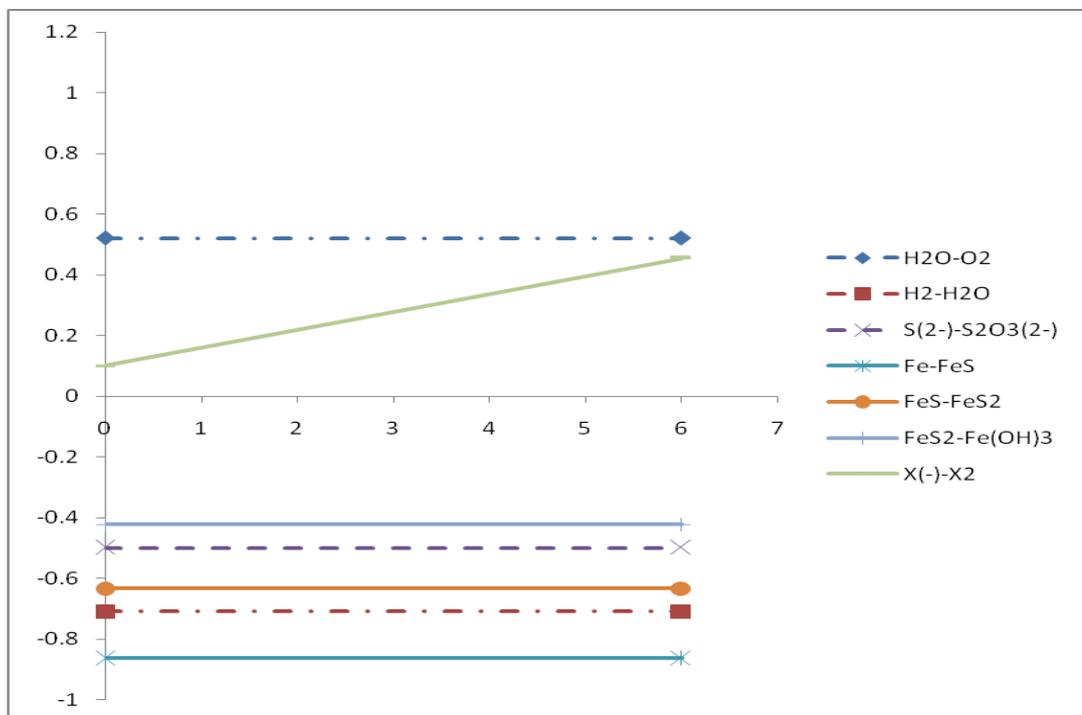


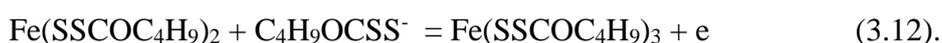
Рис. 3.6 Диаграмма термодинамической стабильности системы “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>“, окисление сульфидной серы минерала до тиосульфатной при pH = 12.

Как следует из диаграмм, изображенных на рис. 3.4 – 3.6, при окислении сульфидной серы минерала до тиосульфатной, образование химической формы сорбции собирателя на поверхности зерен пирита термодинамически возможно при рН = 8 и рН = 10. При рН = 12 образование химической формы сорбции собирателя на поверхности зерен пирита термодинамически невозможно.

Как и при начальной стадии окисления пирита, при условии окисления сульфидной серы минерала до элементной, более глубокое ее окисление до тиосульфатной не приводит к увеличению области существования бутилового ксантогената железа2 (рис. 3.1 и 3.3). Только при очень высоких концентрациях собирателя, больших  $1 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л, которая не характерна для реагентных режимов флотации и депрессии флотации пирита, при рН = 8 и 10 термодинамически возможно образование на поверхности зерен пирита бутилового ксантогената железа2, которое протекает по химической реакции 3.11



В отличие от первого случая, при рН = 8, окисление сульфидной серы пирита до тиосульфатной дает возможность существенно расширить область значений окислительно-восстановительного потенциала существования химической формы сорбции собирателя на поверхности зерен минерала. Это происходит за счет протекания реакции окисления бутилового ксантогената железа2 до бутилового ксантогената железа3 по химической реакции 3.12



Как и в первом случае, образование физической формы собирателя в виде молекул диксантогенида на поверхности пирита возможно при всех представленных значениях рН = 8, 10 и 12.

**Таким образом,** выполненный термодинамический анализ формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита при условии окисления сульфидной серы минерала до тиосульфатной показал, что и при более глубоком окислении поверхности зерен минерала на его поверхности может присутствовать только одна физическая форма сорбции – молекулы диксантогенида.

Представленные результаты термодинамических расчетов возможности формирования как химической, так и физической форм сорбции бутилового ксантогената на поверхности зерен пирита показали их независимость от глубины окисления сульфидной

серы минерала и преимущественное существование только физической формы сорбции собирателя в виде молекул диксантогенида.

### 3.2 Термодинамика взаимодействия пирита с дитиофосфатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации

Из практики обогащения медно-цинковых и полиметаллических руд [1, 2, 3, 4, 5, 51, 53, 57] известно, что в цинково-пиритных циклах флотации этих типов руд широко применяются дитиофосфаты натрия. В отечественной практике наиболее распространенным дитиофосфатом является дибутил дитиофосфат натрия или содовый аэрофлот. Считается [41, 43, 44, 51, 53], что собирательное действие дитиофосфатов при флотации пирита существенно слабее собирательного действия ксантогенатов, имеющих один и тот же углеводородный радикал, например бутиловый.

Поэтому представляется целесообразным проведение термодинамических расчетов формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита не только состоящего из бутиловых ксантогената железа<sup>2</sup> и диксантогенида (выше), но и дибутил дитиофосфата железа<sup>2</sup> и соответствующего дисульфида ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS)<sub>2</sub>.

Анализ литературы показал, что системные исследования взаимодействия катионов цветных металлов с ксантогенат- и дитиофосфат- ионами были выполнены И.А.Каковским [24, 52, 58]. Эти же данные приведены в известных монографиях и учебниках [41, 43, 44, 51, 59, 60]. В таблице 3.3 приведены произведения растворимости и Энергии Гиббса протекания реакций диссоциации ксантогенатов и дитиофосфатов металлов, которые в общем виде представляются как 3.13 – 3.14



Таблица 3.3 - Произведения растворимости и энергия Гиббса диссоциации ксантогенатов и дитиофосфатов металлов [44]

Металл	Ксантогенат металла M(SSCOR) <sub>n</sub>			Дитиофосфат металла M(SSP(OR) <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>		
	Радикал: этил- (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )					
	Формула	Пр	ΔG <sup>0</sup> , Ккал	Формула	Пр	ΔG <sup>0</sup> , Ккал
Au	AuSSCOR	2.510 <sup>-33</sup>	44.47	Au(SSP(OR) <sub>2</sub> )	6.010 <sup>-30</sup>	36.85
Ag	AgSSCOR	4.410 <sup>-19</sup>	25.04	Ag(SSP(OR) <sub>2</sub> )	1.410 <sup>-16</sup>	21.62
Cu	CuSSCOR	4.610 <sup>-20</sup>	26.38	Cu(SSP(OR) <sub>2</sub> )	1.110 <sup>-16</sup>	18.24
Tl	TlSSCOR	2.910 <sup>-8</sup>	10.28	Tl(SSP(OR) <sub>2</sub> )	1.010 <sup>-5</sup>	6.82

Fe	Fe(SSCOR) <sub>2</sub>	8.010 <sup>-8</sup>	9.68	Fe(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	-	-
Ni	Ni(SSCOR) <sub>2</sub>	1.410 <sup>-12</sup>	16.17	Ni(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	1.710 <sup>-4</sup>	5.14
Zn	Zn(SSCOR) <sub>2</sub>	4.910 <sup>-9</sup>	11.33	Zn(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	1.510 <sup>-2</sup>	2.49
Cd	Cd(SSCOR) <sub>2</sub>	8.910 <sup>-15</sup>	19.17	Cd(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	1.210 <sup>-10</sup>	13.53
Hg	Hg(SSCOR) <sub>2</sub>	2.510 <sup>-38</sup>	51.29	Hg(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	1.310 <sup>-32</sup>	43.49
Pb	Pb(SSCOR) <sub>2</sub>	1.710 <sup>-17</sup>	22.87	Pb(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	1.710 <sup>-12</sup>	15.17
Радикал: бутил- (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )						
Au	AuSSCOR	2.010 <sup>-34</sup>	45.97			
Ag	AgSSCOR	4.210 <sup>-20</sup>	26.43	Ag(SSP(OR) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5.210 <sup>-19</sup>	24,94
Cu	CuSSCOR	4.110 <sup>-21</sup>	27.81	Cu(SSP(OR) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.710 <sup>-18</sup>	24,24
Tl	TlSSCOR	2.910 <sup>-10</sup>	11.65			
Fe	Fe(SSCOR) <sub>2</sub>	<b>8.610<sup>-9</sup></b>	<b>11.0</b>	Fe(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	<b>710<sup>-7</sup></b>	<b>8.4</b>
Ni	Ni(SSCOR) <sub>2</sub>			Ni(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>		
Zn	Zn(SSCOR) <sub>2</sub>	3.710 <sup>-11</sup>	14,23	Zn(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>		
Cd	Cd(SSCOR) <sub>2</sub>	9.610 <sup>-16</sup>	20.49	Cd(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	3.010 <sup>-13</sup>	17,08
Hg	Hg(SSCOR) <sub>2</sub>	7.210 <sup>-40</sup>	53.39	Hg(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>		
Pb	Pb(SSCOR) <sub>2</sub>	2.710 <sup>-17</sup>	22.60	Pb(SSPOR) <sub>2</sub> <sub>2</sub>	6.110 <sup>-16</sup>	20,75

На рисунке 3.8 изображены зависимости между энергиями Гиббса реакций диссоциации этиловых ксантогенатов металлов, представленных в таблице 3.2 и их диэтил дитиофосфатов, протекающих по реакциям 3.13 и 3.14. Кроме того, на рисунке так же представлена зависимость между энергиями Гиббса реакций диссоциации этиловых и бутиловых ксантогенатов тех же металлов.

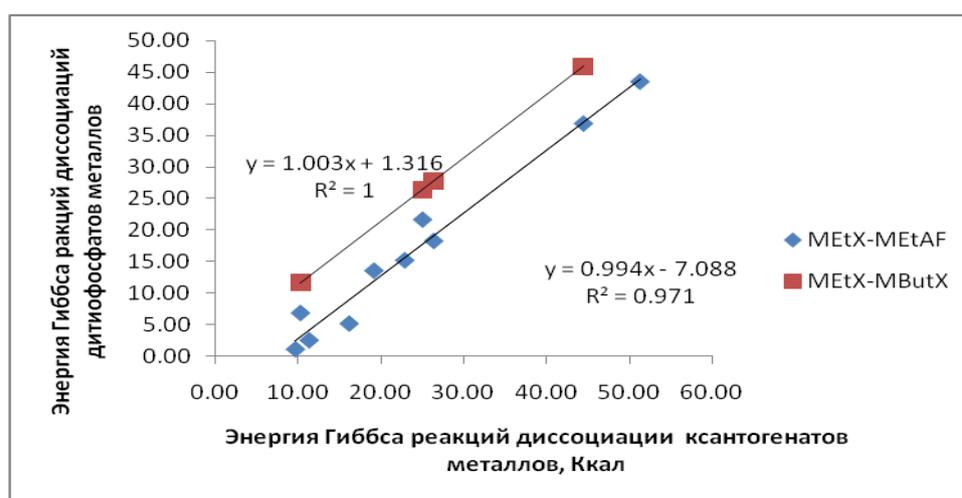


Рисунок 3.8 - Зависимость между энергиями Гиббса, протекания реакций диссоциации ксантогенатов и дитиофосфатов металлов.

Как следует из рисунка, между энергиями Гиббса протекания реакций диссоциации этиловых ксантогенатов металлов и этиловых дитиофосфатов тех же металлов существует линейная, практически функциональная связь, выражающаяся уравнением 3.15

$$\Delta G^0_{\text{MEtAf}} = -7.088 + 0.994 \cdot \Delta G^0_{\text{MEtX}} \quad (3.15).$$

Данное уравнение позволяет рассчитать значение энергии Гиббса протекания реакции диссоциации диэтил дитиофосфата железа<sup>2</sup> по известному значению энергии Гиббса протекания реакции диссоциации этил ксантогената железа<sup>2</sup> (табл. 3.2).

$$\Delta G^0_{\text{Fe(EtAf)}_2} = -7.088 + 0.994 \cdot 9,68 = 2.59 \text{ Ккал.}$$

Тогда расчетное произведение растворимости  $\text{Fe}(\text{SSP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2$  составит величину  $\text{Pr} = 1.310^{-2}$ .

**Отсюда вытекает важный вывод**, что в отличие от относительно малорастворимого этилового ксантогената железа<sup>2</sup> ( $\text{Pr} = 8.010^{-8}$ ), диэтилдитиофосфат железа<sup>2</sup> является достаточно растворимым  $\text{Pr} = 1.310^{-2}$ .

Наличие второй функциональной связи между энергиями Гиббса протекания реакций диссоциации этиловых и бутиловых ксантогенатов одних и тех же металлов, выраженная уравнением 3.16, позволило рассчитать произведение растворимости бутилового ксантогената железа<sup>2</sup>, которое составило значение  $\text{Pr} = 8.610^{-9}$

$$\Delta G^0_{\text{MButX}} = 1.316 + \Delta G^0_{\text{MEtX}} \quad (3.16).$$

$$\Delta G^0_{\text{Fe(ButAf)}_2} = 1.316 + 9,68 = 11.0 \text{ Ккал,}$$

$$\text{Pr} = 10^{(11.0/-1.364)} = 8.610^{-9}.$$

Дальнейший анализ таблицы 3.3 показал, что для бутиловых ксантогенатов и дитиофосфатов серебра, меди, кадмия и свинца среднее значение разности энергий Гиббса реакций диссоциации указанных соединений составило 2.6 Ккал. Используя данную величину можно рассчитать оценочное значение энергии Гиббса для реакции диссоциации дибутыл дитиофосфата железа<sup>2</sup> и  $\text{Pr} \text{Fe}(\text{SSP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2)_2$ , равное  $710^{-7}$

$$\Delta G^0_{\text{Fe(ButX)}_2} - \Delta G^0_{\text{Fe(ButtAf)}_2} = 2.6, \quad \Delta G^0_{\text{Fe(ButtAf)}_2} = 11.0 - 2.6 = 8.4 \text{ Ккал.}$$

$$\text{Pr} = 10^{(8.4/-1.364)} = 710^{-7}.$$

Полученные оценочные значения энергий Гиббса для диссоциации дибутыл дитиофосфата железа<sup>2</sup> и их сопоставление с аналогичными показателями для бутилового ксантогената железа<sup>2</sup> дают основание утверждать, что как и для случая флотации пирита бутиловым ксантогенатом калия, флотация пирита бутиловым дитиофосфатом натрия проходит при наличии на поверхности минерала только одной формы сорбции – физической, в виде соответствующего дисульфида  $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PSS})_2$

По данным И.А.Каковского [60], значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала реакции окисления дибутил дитиофосфат- ионов до дисульфида (реакция 3.17) составляет 0.255 В.



$$E_{3.17} = 0.255 + 0.0295 \lg [((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PSS})_2] - 0.059 \lg [(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PSS}^-] \quad (3.17.1).$$

Из сравнения значений стандартных окислительно-восстановительных реакций окисления бутилксантогенат- и дибутилдитиофосфат- ионов ( $E_{3.5}^0 = 0.1$  В,  $E_{3.17}^0 = 0.255$  В) следует, что образование на поверхности пирита дисульфида дибутилдитиофосфата требует более жестких условий окисления пирита по сравнению с рассмотренными в параграфах 3.1 и 2.2.



На рисунке 3.9 изображены совмещенные диаграммы термодинамической стабильности систем “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS<sup>-</sup>” (левая диаграмма), “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>” (правая диаграмма), рассчитанные при условии окисления сульфидной серы пирита до тиосульфатной ( $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1.010^{-3}$  г-ион/л и pH = 10. В данном случае диаграммы построены для диапазона значений концентрации собирателей равного  $1.010^{-6}$  -  $1.010^{-3}$  г-ион/л. Выбранный диапазон соответствует реальным пределам концентраций бутилксантогенат- и дибутилдитиофосфат- ионов в жидкой фазе флотационной пульпы при флотации пирита. Кроме того при данных значениях концентраций ксантогенат- ионов при pH = 10 отсутствует термодинамическая возможность образования на поверхности пирита бутилового ксантогената железа<sub>2</sub> (рис. 3.5). В силу большей растворимости дибутилдитиофосфата железа<sub>2</sub>, образование в данных условиях дибутилдитиофосфата<sub>2</sub> термодинамически тем более мало вероятно.

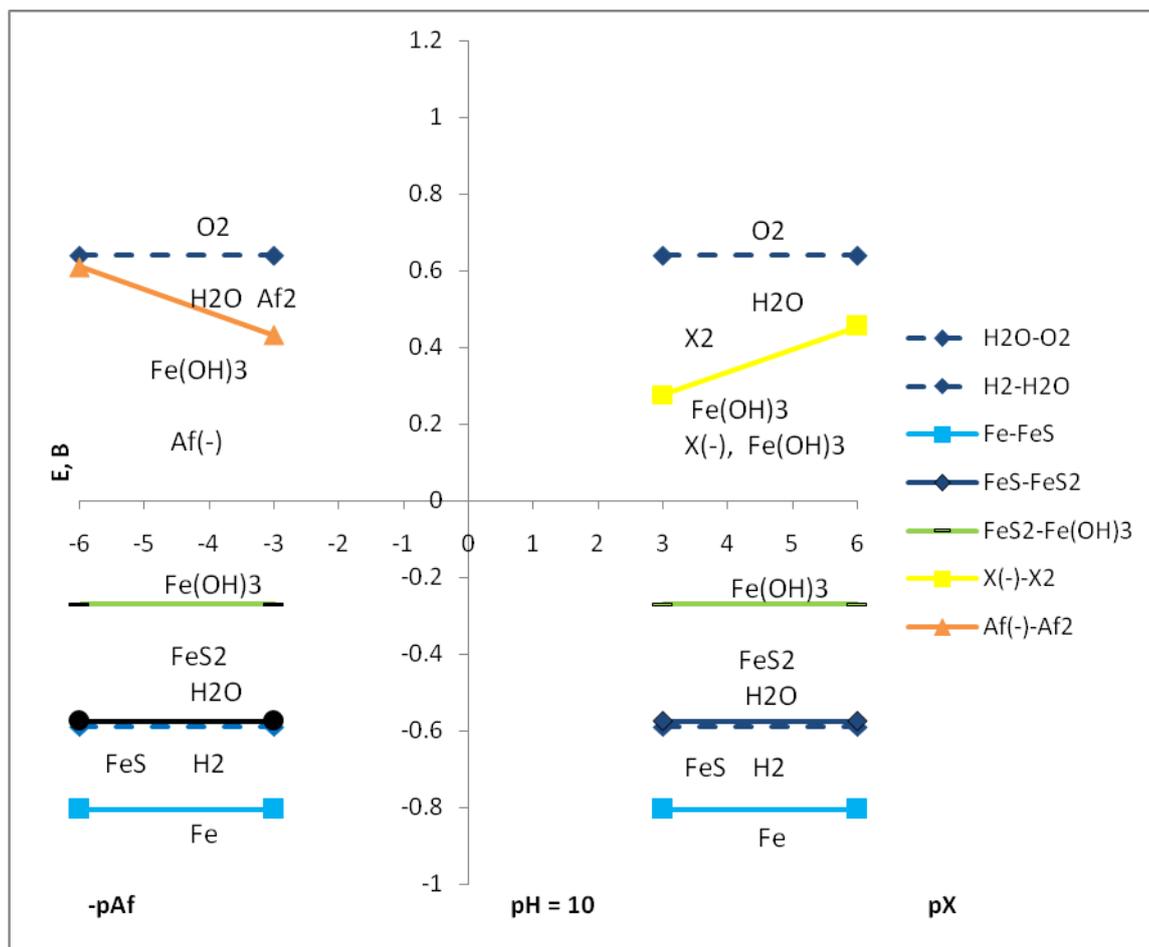


Рисунок 3.9 - Совмещенные диаграммы термодинамической стабильности систем “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS” (левая диаграмма) и “Fe – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS” (правая диаграмма).

Представленная на рисунке совмещенная диаграмма термодинамической стабильности соединений железа действительно показывает, что формирование физической формы сорбции собирателя на поверхности пирита более затруднено в случае применения для его флотации дибутилдитиофосфат- ионов, чем при применении бутилксантогенат-ионов. В первом случае, при одних и тех же равновесных молярных концентрациях, требуется поддержание более высоких значений окислительно-восстановительного потенциала, что приводит к большей термодинамической вероятности окисления пирита до гидроксида железа 3, и большей изначальной гидрофилизации поверхности минерала по сравнению со вторым случаем.

**Таким образом,** рассмотренная термодинамика формирования сорбционного слоя используемых в работе сульфгидрильных собирателей на поверхности пирита показала, что независимо от природы собирателя (ксантогенаты или дитиофосфаты) в условиях флотации минерала на его поверхности термодинамически вероятно формирование только физической

формы сорбции собирателя – бутилового диксантогенида или дисульфида дибутилдитиофосфата.

Такой характер сорбционного покрытия собирателя на поверхности пирита характерен для всей щелочной области значений pH (pH = 8 – 12).

Образование последнего на поверхности зерен пирита возможно только при более жестком окислении минерала, в рассмотренном случае – до гидроксида железа<sup>3</sup> и тиосульфат-ионов.

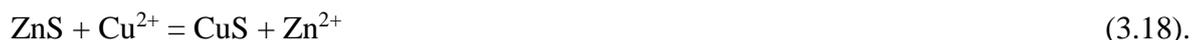
Полученные результаты термодинамических расчетов хорошо согласуются с практикой применения дитиофосфатов при флотации пирита.

### **3.3 Термодинамика активации пирита катионами меди в условиях флотации и депрессии флотации сульфгидрильными собирателями**

В предыдущих параграфах была рассмотрена термодинамика формирования сорбционного слоя двух сульфгидрильных собирателей на поверхности пирита в условиях его флотации и депрессии флотации. Выполненные термодинамические расчеты соответствуют случаю, когда поверхность минерала представлена собственно пиритом и не учитывают возможность ее активации катионами цветных тяжелых металлов. Однако в реальных условиях флотации медно-цинковых и полиметаллических руд в жидкой фазе флотационной пульпы присутствуют катионы меди (активация сфалерита) и (или) катионы цинка (депрессия флотации сфалерита) [10, 11, 12, 51]. Поэтому, для объяснения действия растворимых солей меди<sup>2</sup> и цинка были выполнены термодинамические расчеты возможности протекания реакций взаимодействия поверхности пирита с катионами меди и цинка.

Если активация сфалерита ионами меди (Бредфорд, 1913) [10, 22] является необходимой, то активация пирита теми же ионами, как правило, является не желательной и ее необходимо предотвращать.

А.М. Годен [10] экспериментально показал, что активация сфалерита протекает по реакции 3.18, которая носит обменный характер



Однако, на поверхности пирита протекание такого типа реакции становится невозможным [22], так как в природе не обнаружено минерала меди типа пирита – CuS<sub>2</sub>. Поэтому в той же работе приведена реакция (3.19), по которой предположительно может протекать активация поверхности пирита катионами меди



Термодинамическая возможность протекания данной реакции характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса  $\Delta G_{3.19}^0 = -11.53$  Ккал, что соответствует самопроизвольному протеканию реакции слева на право с константой равновесия  $K_{3.19} = 2.810^8$ .

Исходя из значения константы, было получено соотношение между равновесными концентрациями катионов железа<sup>2</sup> и меди<sup>2</sup> (3.20), которое, при известной равновесной концентрации катионов железа<sup>2</sup> позволяет рассчитать равновесную концентрацию катионов меди<sup>2</sup>, превышение которой в жидкой фазе термодинамически должно привести к активации пирита по реакции 3.19

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = -8.45 + \lg[\text{Fe}^{2+}] \quad (3.20).$$

Сопоставление реакции 3.19 с реакциями, приводящими к окислению пирита (параграфы 3.1, 3.2) показывает, что данная реакция может протекать только при начальной стадии окисления пирита, когда его сера окисляется до элементной  $\text{S}^0$  при  $\text{pH} = 8$ .

На рисунке 3.10 представлена концентрационно-логарифмическая диаграмма равновесного состояния систем «гидроксид металла – катион металла» построенная с использованием известных значений произведений растворимости гидроксидов меди<sup>2</sup> и железа<sup>2</sup> [54, 55] ( $\text{pCu}^{2+}$ ,  $\text{pFe}^{2+}$ ). На этой же диаграмме представлены диапазоны значений концентраций катиона меди<sup>2</sup>  $\text{pCu}^{2+}(\text{act})$ , рассчитанные для  $\text{pH} = 8$  по уравнению 3.20 для диапазона значений равновесных концентраций катиона железа<sup>2</sup> ( $\text{pFe}^{2+}(\text{act})$ ), равного  $10^{-6} - 10^{-2}$  г-ион/л.

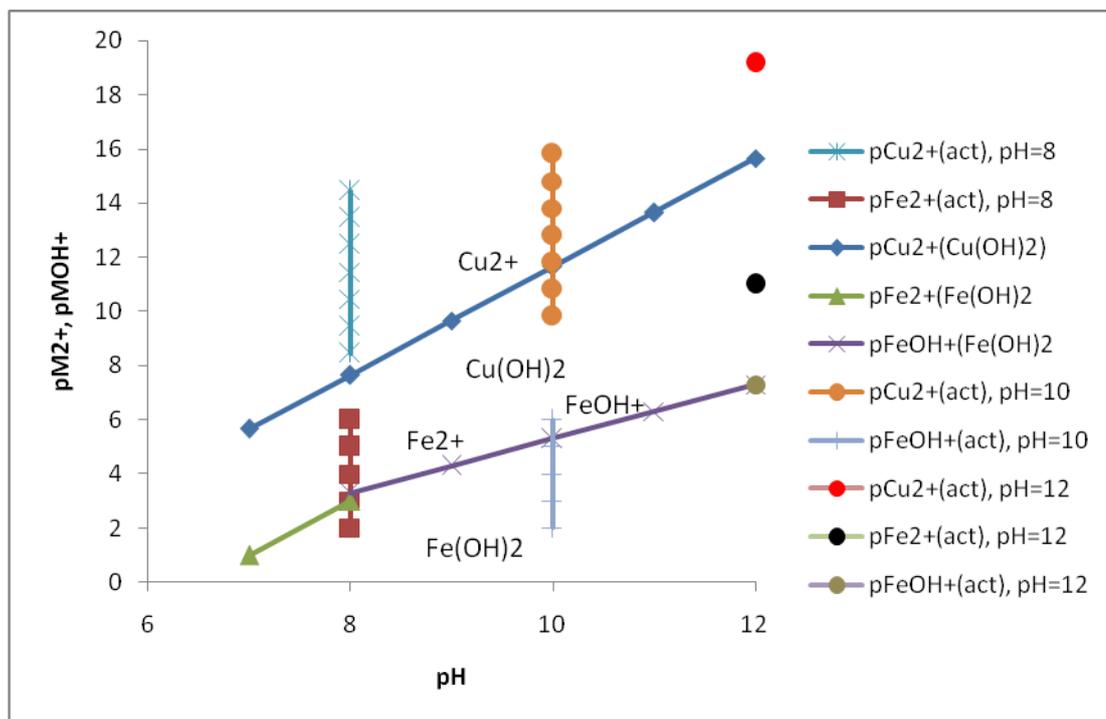


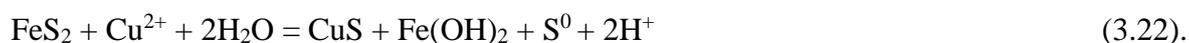
Рисунок 3.10 - Концентрационно-логарифмическая диаграмма возможности активации пирита катионами меди<sup>2+</sup> при различных значениях pH

Из диаграммы следует, что при pH = 8 концентрация катионов меди, рассчитанная по уравнению 3.20 лежит в области значений, соответствующей самостоятельному существованию катионов меди<sup>2+</sup> в жидкой фазе и не контролируется растворением осадка гидроксида меди<sup>2+</sup>. В то же время выбранный диапазон значений равновесной концентрации катионов железа<sup>2+</sup> приходится как на значения самостоятельного существования катионов железа<sup>2+</sup> ( $10^{-6} - 10^{-4}$  г-ион/л), так и на область существования гидроксида железа<sup>2+</sup> ( $10^{-3} - 10^{-2}$  г-ион/л).

**Отсюда следует вывод,** что при pH = 8 активация пирита катионами меди может протекать по химической реакции 3.19 в достаточно широком диапазоне равновесных концентраций катиона железа<sup>2+</sup>,  $10^{-3}$  г-ион/л и ниже. Т.е., при pH = 8, термодинамически возможна активация пирита катионами меди, что в присутствии как ксантогенат-, так и дитиофосфат- ионов приводит к образованию на поверхности активированного пирита ксантогенатов и дитиофосфатов меди<sup>1</sup> и соответствующих дисульфидов [Авдохин]. Именно этим может быть объяснена нежелательная флотация пирита в медно-цинковых циклах флотации, куда дозируется сульфат меди для активации сфалерита.

Как следует из диаграммы термодинамической стабильности, изображенной на рис. 3.2, начальное окисление пирита при pH = 10 протекает до образования первого гидроксокомплекса железа<sup>2+</sup> FeOH<sup>+</sup> и элементарной серы S<sup>0</sup>, а при pH = 12 (рис. 3.3) на поверхности пирита должны образоваться гидроксид железа<sup>2+</sup> и элементарная сера. Поэтому

была рассчитана термодинамика реакций активации пирита катионами меди<sup>2</sup> с образованием на поверхности пирита ковеллина и переходом в жидкую фазу катионов FeOH<sup>+</sup> (pH = 10, реакция 3.21) или образования гидроксида железа<sup>2</sup> Fe(OH)<sub>2</sub> (pH = 12, реакция 3.22)



Расчет равновесной концентрации катионов меди<sup>2</sup>, превышение которой приведет к активации пирита в первом случае необходимо проводить по уравнению 3.23, а во втором – 3.24

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 0.191 + \lg[\text{FeOH}^+] - \text{pH} \quad (3.23),$$

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 4.824 - 2\text{pH} \quad (3.24)$$

Из рис. 3.8 так же следует, что в результате протекания этих реакций становится термодинамически возможной активация пирита катионами меди в щелочной среде при pH = 10 и pH = 12.

**Таким образом,** выполненные термодинамические расчеты возможности активации пирита катионами меди<sup>2</sup> показали, что такая активация термодинамически возможна при всех принятых в расчетах значениях pH. Отличительной особенностью процесса активации является изменение механизма ее протекания с изменением pH от слабо до сильно щелочной среды.

### **Выводы по главе**

1. Из анализа литературы следует, что качестве основных субпроцессов, определяющих состав сорбционного слоя собирателя на поверхности пирита можно принять химические реакции образования на его поверхности ксантогената железа(II), ксантогената железа(III) и молекул диксантогената. При этом, начальным продуктом окисления сульфидной серы минерала является элементарная сера, дальнейшее окисление которой в присутствии собирателя приводит к образованию тиосульфат-ионов.
2. Термодинамический анализ системы “Fe<sub>ТВ</sub> – S<sub>ТВ</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>ж</sub> – O<sub>2г</sub> – CO<sub>2г</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCS<sub>2</sub><sup>-</sup><sub>водн</sub>” показал, что природа реакций, определяющих формирование сорбционного собирателя на поверхности пирита определяется степенью окисления сульфидной серы минерала и pH жидкой фазы минеральной суспензии.
3. Представленные результаты термодинамических расчетов возможности формирования как химической, так и физической форм сорбции бутилового ксантогената на поверхности зерен пирита показали их независимость от глубины

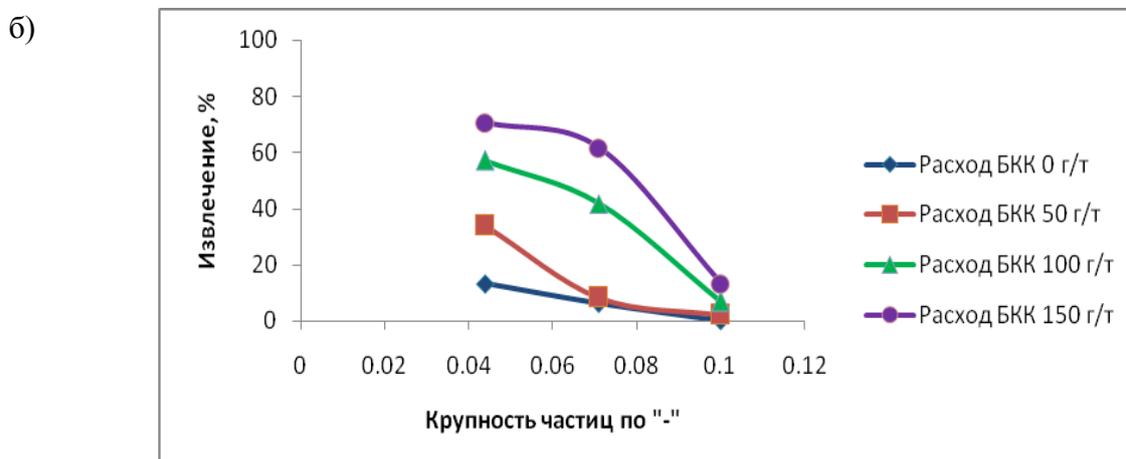
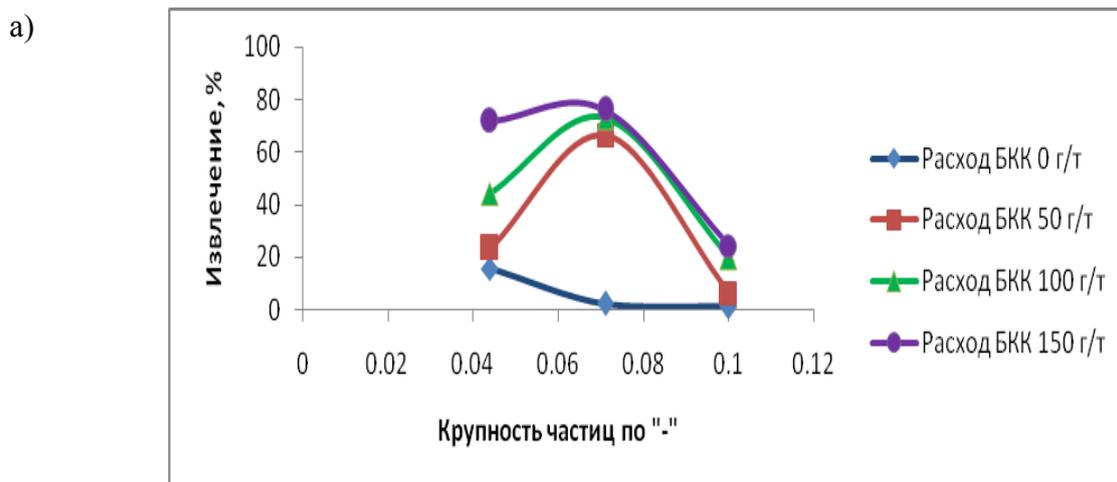
- окисления сульфидной серы минерала и преимущественное существование только физической формы сорбции собирателя в виде молекул диксантогенида.
4. На основании анализа данных И.А.Каковского, установлена функциональная связь между стандартными значениями Энергии Гиббса реакций диссоциации ксантогенатов и дитиофосфатов металлов, позволившая оценить значение произведений растворимости этилового и бутилового дитиофосфата железа<sup>2</sup>, значения которых равны  $1.3 \cdot 10^{-2}$ ,  $7 \cdot 10^{-7}$ .
  5. Полученные оценочные значения энергий Гиббса для диссоциации дибутил дитиофосфата железа<sup>2</sup> и их сопоставление с аналогичными показателями для бутилового ксантогената железа<sup>2</sup> дают основание утверждать, что как и для случая флотации пирита бутиловым ксантогенатом калия, флотация пирита бутиловым дитиофосфатом натрия проходит при наличии на поверхности минерала только одной формы сорбции – физической, в виде дисульфида  $((C_4H_9O)PSS)_2$
  6. Выполненные термодинамические расчеты возможности активации пирита катионами меди<sup>2</sup> и железа<sup>2</sup> показали, что активация термодинамически возможна при всех принятых в расчетах значениях рН. Отличительной особенностью процесса активации является изменение механизма ее протекания с изменением рН от слабо до сильно щелочной среды.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТИРУЕМОСТИ ПИРИТА В ПРИСУВСТВИИ КАТИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРОКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ

### 4.1 Особенности флотированности пирита при использовании в качестве собирателей ксантогенатов и дитиофосфатов

Основными собирателями при флотации медно-цинковых колчеданных руд являются ксантогенаты и дитиофосфаты щелочных металлов [2, 7, 88, 99, 120]. Поэтому в качестве собирателей при флотации пирита в работе были использованы бутиловый ксантогенат калия и бутиловый дитиофосфат натрия.

Влияние природы сульфгидрильного собирателя на флотированность пирита изучалось на его навесках разной крупности. На рис.4.1 представлены результаты флотации пирита разной крупности бутиловым ксантогенатом калия, а на рис. 4.2 – дитиофосфатом натрия при одних и тех же расходах собирателей и одинаковых значениях рН жидкой фазы.



в)

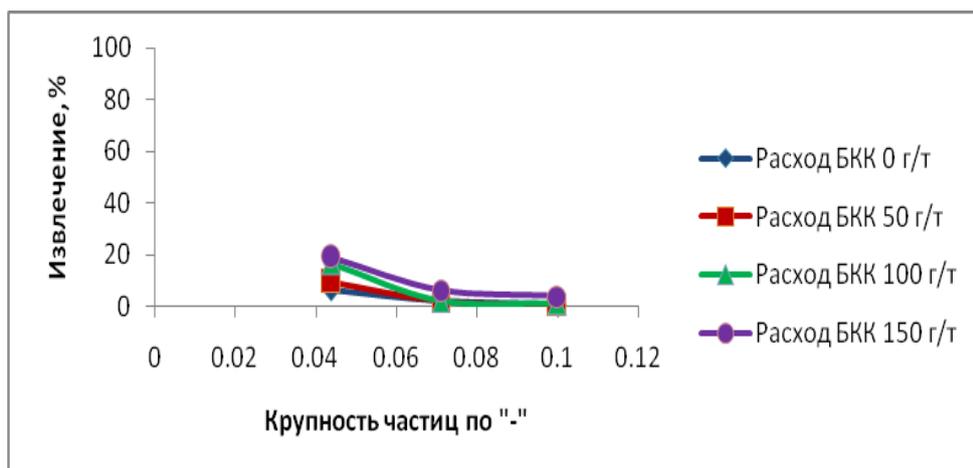
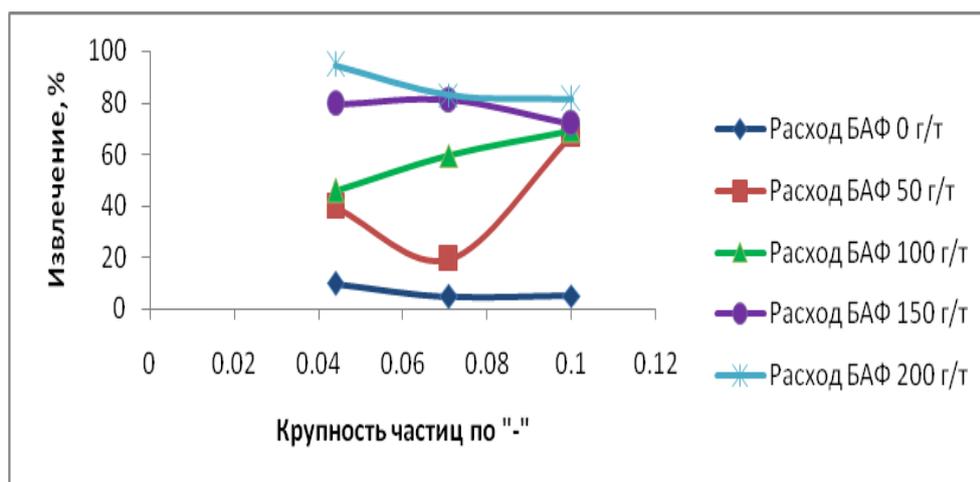


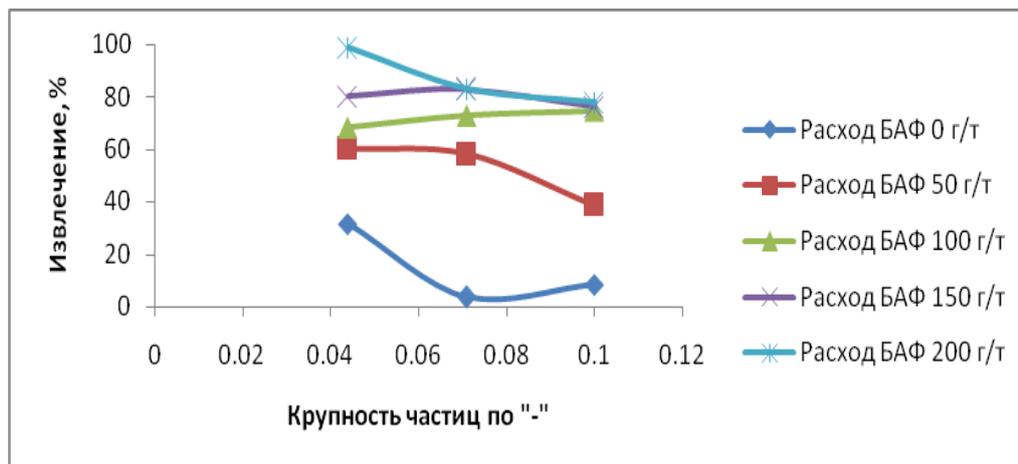
Рисунок 4.1 – Влияние крупности зерен пирита на его флотлируемость при разных расходах бутилового ксантогената калия (БКК) и рН жидкой фазы минеральной суспензии: а) рН = 8, б) рН = 10, в) рН = 12.

Из рисунка 4.1 следует, что при использовании в качестве собирателя бутилового ксантогената калия, при рН жидкой фазы, равной 8 и 10, для зерен пирита всех исследованных крупностей наблюдается закономерный рост флотлируемости пирита с ростом расхода собирателя. При рН = 12 наблюдается депрессия флотации пирита флотационной крупности и крупных зерен. При этом шламистые фракции пирита частично флотируются. При рН = 8 наибольшей флотоактивностью обладают зерна пирита флотационной крупности, а при рН = 10 – его шламистые фракции.

а)



б)



в)

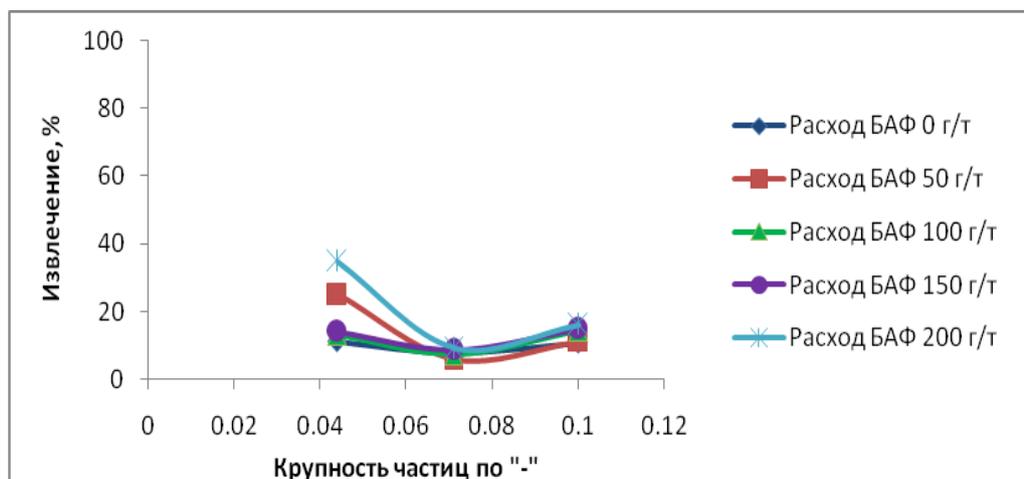


Рисунок. 4.2 – Влияние крупности зерен пирита на его флотуруемость при разных расходах дибутилдитиофосфата натрия (БДФ) и pH жидкой фазы минеральной суспензии: а) pH = 8, б) pH = 10, в) pH = 12.

Замена бутилового ксантогената калия на дибутилдитиофосфат натрия (рис 4.2) приводит к повышенной флотации шламистых фракций неактивированного пирита при всех исследованных значениях pH жидкой фазы. Это особенно заметно при pH = 12, характерного для цинкового цикла флотации медно-цинковых уральских руд. В отличие от действия бутилового ксантогената калия, введение в суспензию дибутилдитиофосфата натрия приводит не только к росту флотуруемости шламистых фракций пирита, но и его крупных зерен. Это особенно наблюдается при pH = 8 (рис. 4.2а).

Проведенные исследования показали, что при pH = 8 дибутилдитиофосфат натрия оказывает большее собирательное действие при флотации крупных фракций пирита по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия. Это следует из рисунка 4.3в, отражающего зависимость флотуруемости крупных зерен пирита от мольного расхода исследованных собирателей.

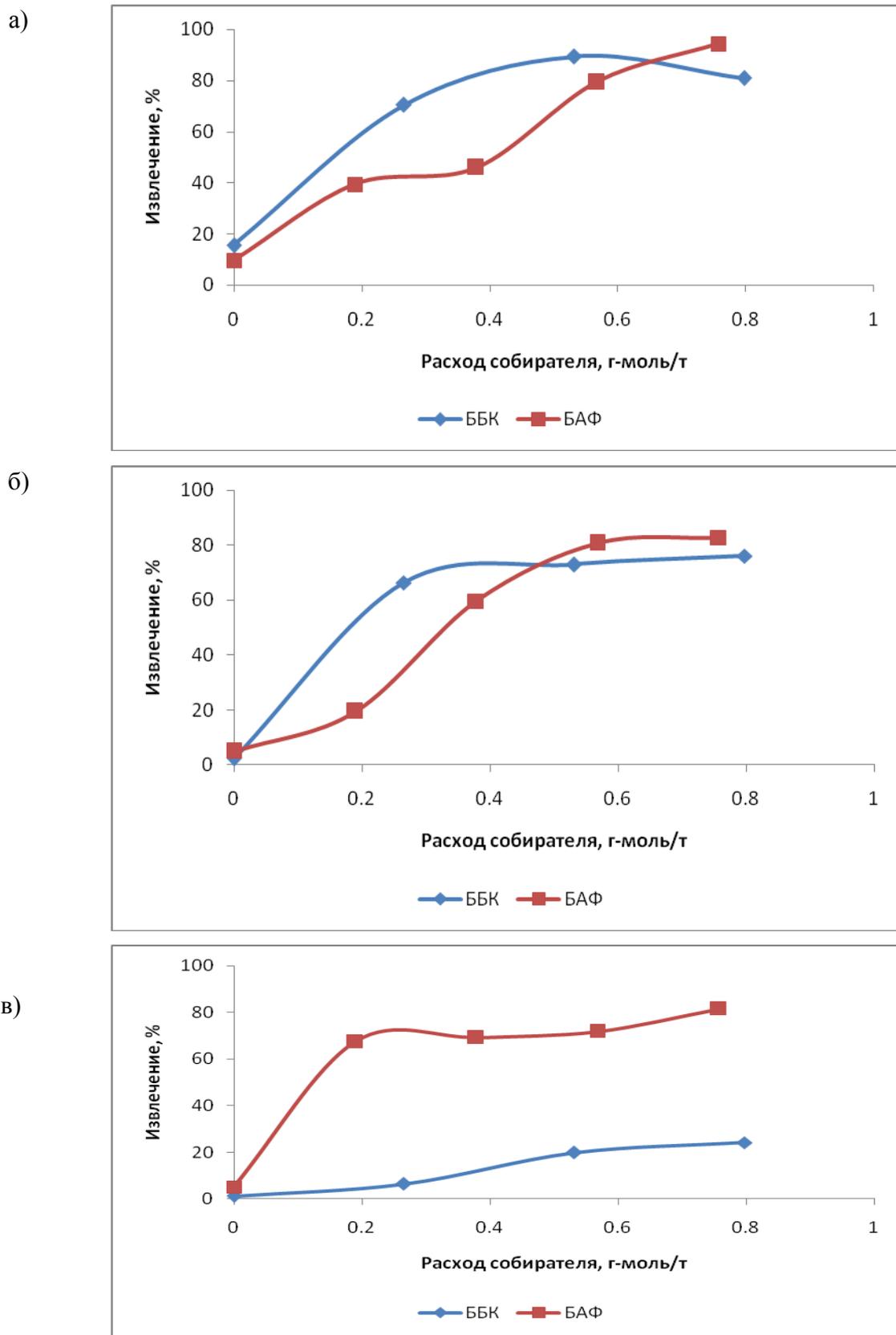
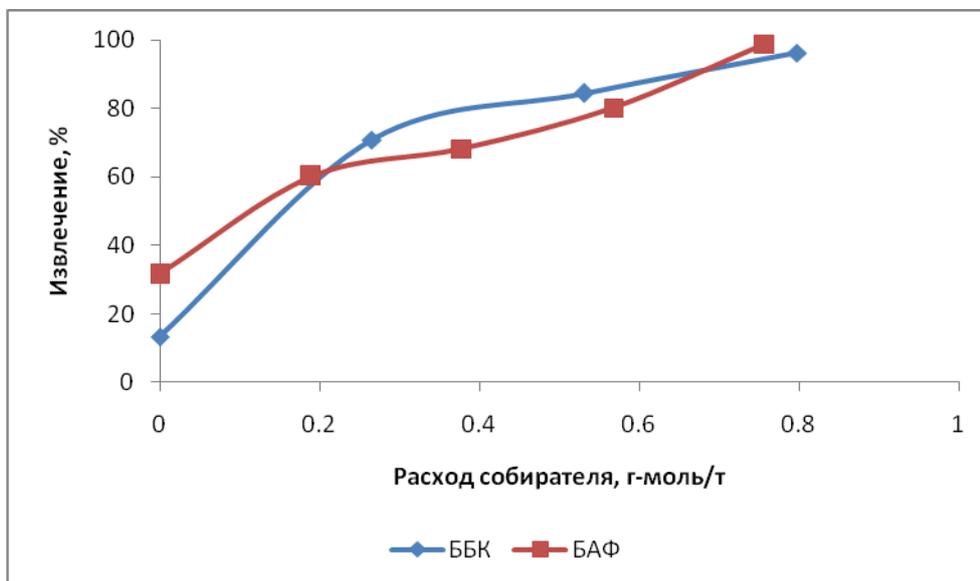


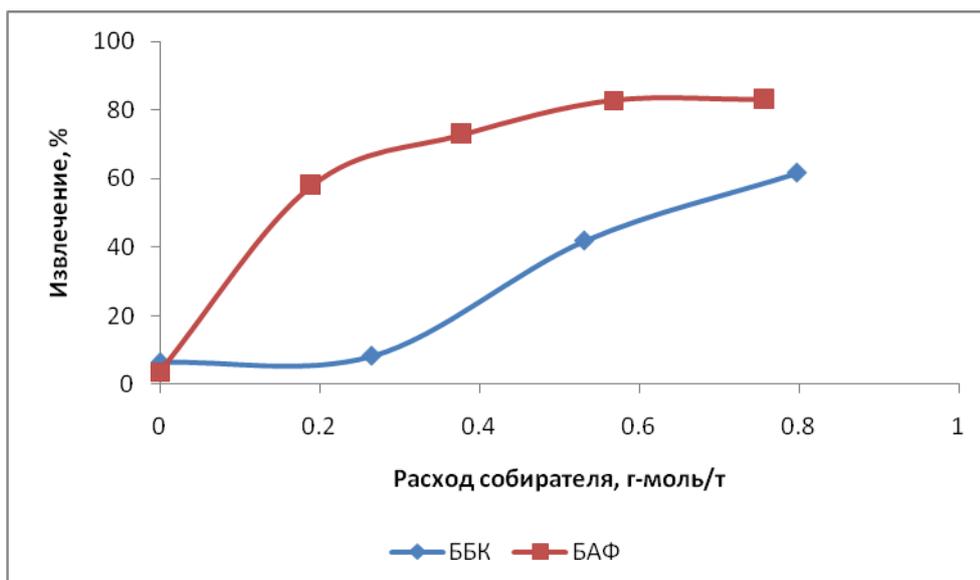
Рисунок 4.3 – Зависимость извлечения пирита разной крупности от мольного расхода бутилового ксантогената калия (ББК) и дибутилдитиофосфата натрия (БАФ) при pH = 8 а) кл.  $-0.044 + 0$  мм, б) кл.  $-0.074 + 0.044$  мм, в) кл.  $-0.1 + 0.074$  мм

При флотации пирита флотационной крупности и шламистых фракций при данном значении рН бутиловый ксантогенат калия проявляет большее или сопоставимое с дибутилдитиофосфатом натрия собирательное действие (рис. 4.3а и 4.3б).

а)



б)



в)

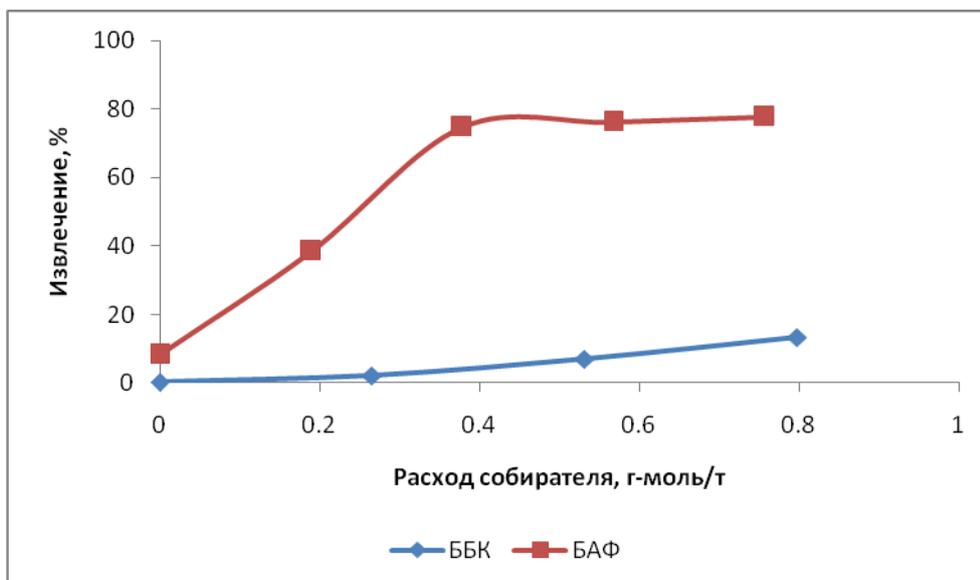
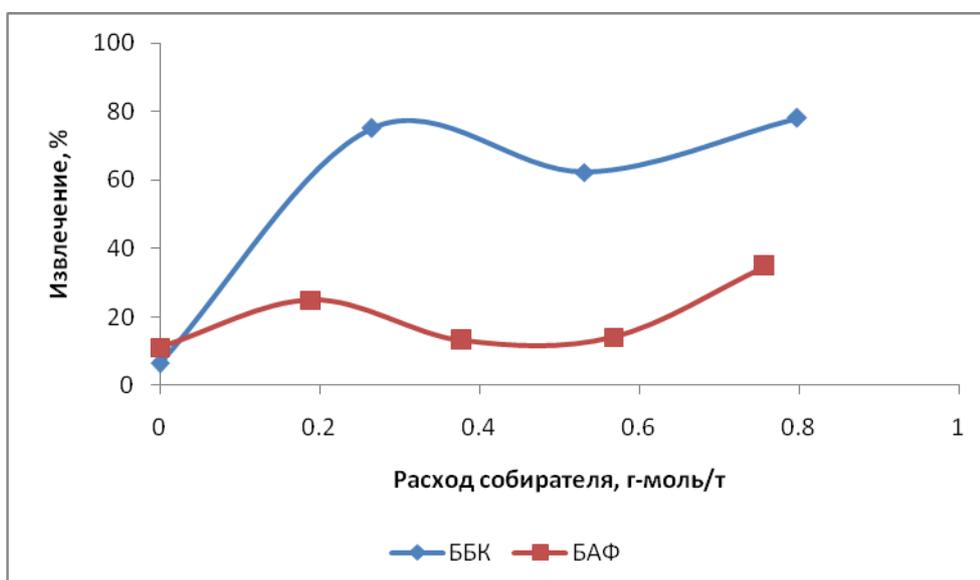


Рисунок 4.4 – Зависимость извлечения пирита разной крупности от мольного расхода бутилового ксантогената калия и дибутилдифосфата натрия при pH = 10: а) кл. -0.044 + 0 мм, б) кл. -0.074 + 0.044 мм, в) кл. -0.1+0.074 мм

При переходе от pH флотации, равной 8 к pH = 10, наблюдается практически одинаковое действие обоих собирателей на шламистый пирит (рис.4.4а), усиление собирательного действия дибутилдифосфата натрия на пирит флотационной крупности (рис. 4.4б) и особенно на крупные зерна пирита (рис.4.4в).

При высокой щелочности пульпы (pH = 12, рис.4.5б) наблюдается глубокая депрессия флотации пирита флотационной крупности, как первым, так и вторым собирателем. В целом, аналогичная картина наблюдается и при флотации крупных зерен пирита (рис. 4.5в), хотя депрессия флотации пирита известью данной крупности при использовании бутилового ксантогената натрия более глубокая, чем при использовании дибутилдифосфата натрия.

а)



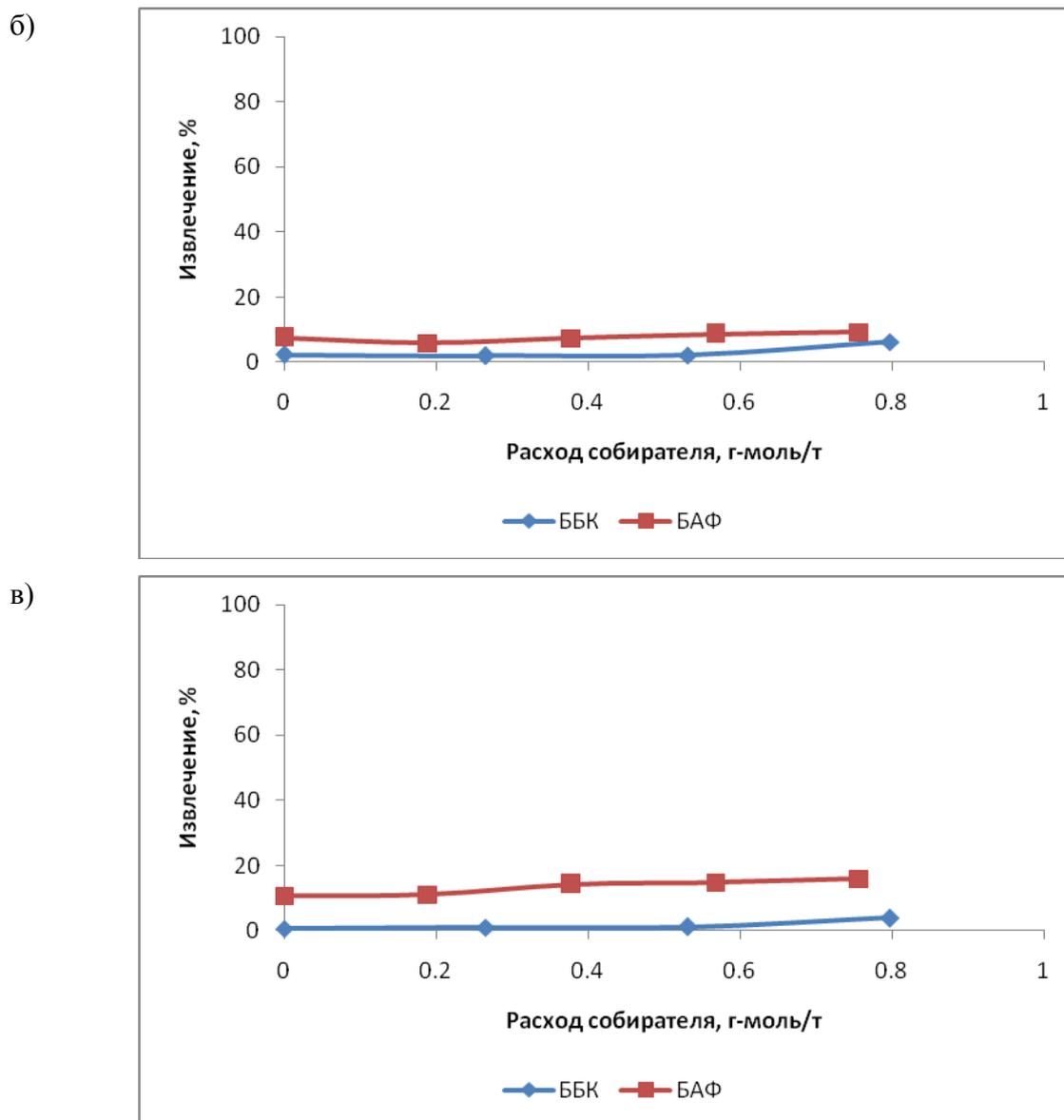


Рисунок 4.5 – Зависимость извлечения пирита разной крупности от мольного расхода бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия при  $\text{pH} = 12$ : а) кл.  $-0.044 + 0$  мм, б) кл.  $-0.074 + 0.044$  мм, в) кл.  $-0.1 + 0.074$  мм

Противоположная картина наблюдается при флотации шламистого пирита при  $\text{pH} = 12$ . При данном значении  $\text{pH}$  дибутилдитиофосфат натрия оказывает меньшее собирательное действие, чем бутиловый ксантогенат калия.

**Таким образом,** результаты выполненных исследований флотации неактивированного пирита одного из уральских медно-цинковых месторождений с использованием двух традиционных сульфгидрильных собирателей показали, что указанные собиратели проявляют близкое собирательное действие при флотации пирита флотационной крупности при  $\text{pH} = 8$ . При  $\text{pH} = 10$  и  $12$  собирательное действие дибутилдитиофосфата натрия сильнее бутилового ксантогената калия.

При флотации шламовых фракций пирита при рН = 8 и 10 собирательное действие обоих собирателей сопоставимо, а при рН = 12 бутиловый ксантогенат калия явился более сильным собирателем, чем дибутилдитиофосфат натрия.

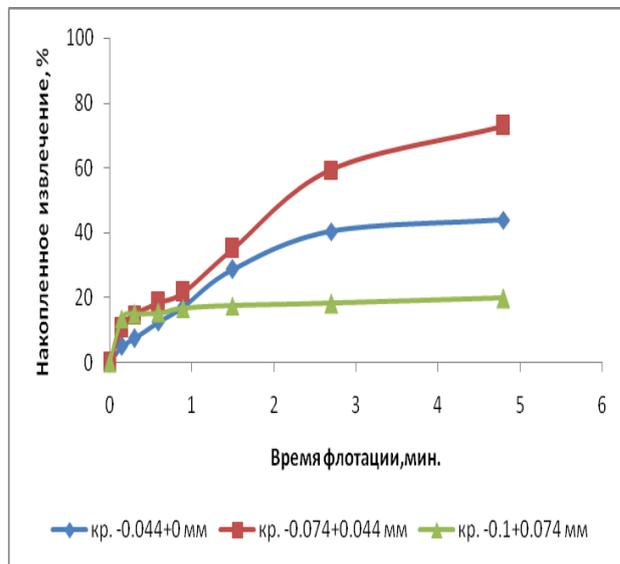
При флотации крупных зерен пирита при всех изученных значениях рН дибутилдитиофосфат натрия явился более сильным собирателем, чем бутиловый ксантогенат калия.

#### 4.1.1 Кинетика флотации неактивированного пирита разной крупности при различных рН и расходах бутилового ксантогената калия и дитиофосфата натрия

Для установления влияния природы собирателя на флотируемость пирита разной крупности были выполнены исследования кинетики флотации пирита узких классов крупности.

Как следует из рисунков 4.6 – 4.8, сопоставимая химическая активность собирателей проявляется при расходе бутилового ксантогената калия 100 г/т (0.53 г-м/т) и дибутилдитиофосфата натрия – 150 г/т (0.57 г-м/т). Поэтому на рис. (31),(32) и (33) представлены результаты кинетики флотации пирита всех классов крупности при рН = 8, 10 и 12 при указанных расходах собирателей.

а)



б)

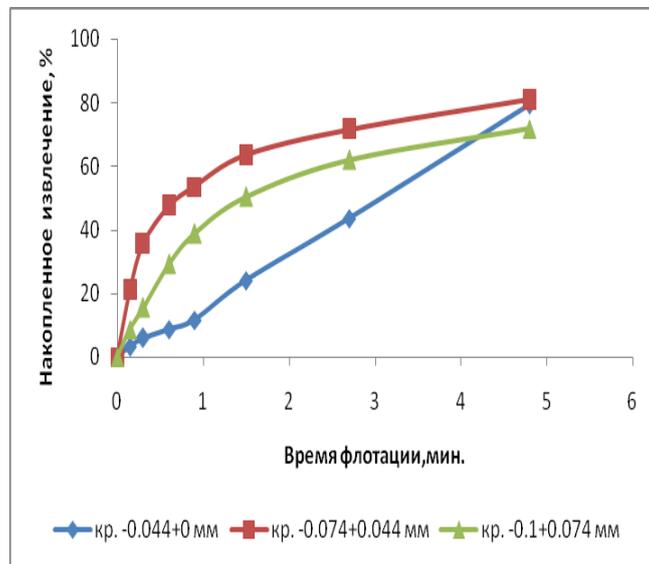


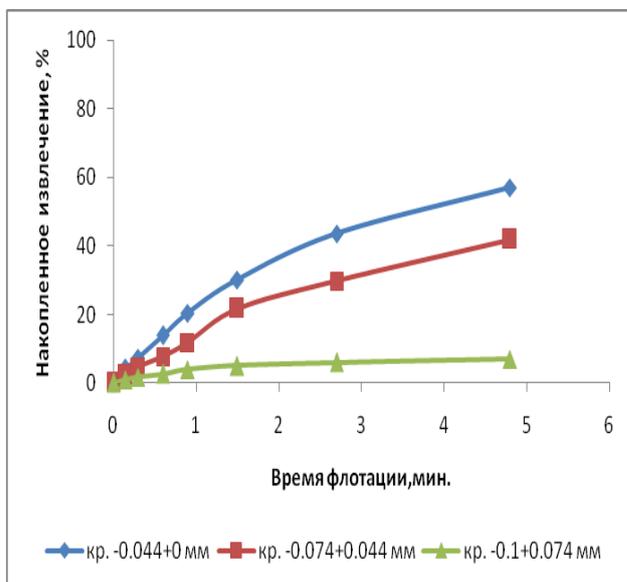
Рисунок 4.6 – Кинетика флотации пирита разных классов крупности при рН = 8

а) бутиловым ксантогенатом калия, б) дибутилдитиофосфатом натрия

Из кинетических кривых флотации пирита, полученных при рН = 8 (рис.4.6) следует, что при флотации с бутиловым ксантогенатом калия наиболее быстро протекает флотация крупных зерен пирита, которая заканчивается к первой минуте флотации и дальнейшее увеличение времени не приводит к росту извлечения пирита данной фракции крупности.

Наиболее медленно флотируется пирит флотационной крупности  $-0.074 + 0.044$  мм. Из характера данной кривой следует, что увеличение времени флотации может привести к росту извлечения зерен пирита данной крупности. Скорость флотации шламистого пирита является промежуточной между скоростью флотации его крупных зерен и зерен флотационной крупности. Замена бутилового ксантогената калия на дибутилдителиофосфат натрия приводит к выравниванию скоростей флотации крупных зерен пирита и зерен флотационной крупности. При этом для шламистого пирита кинетическая кривая имеет перелом при времени флотации одна минута, а затем флотация идет с постоянной скоростью, что напоминает механический вынос минерала в пенный продукт.

а)



б)

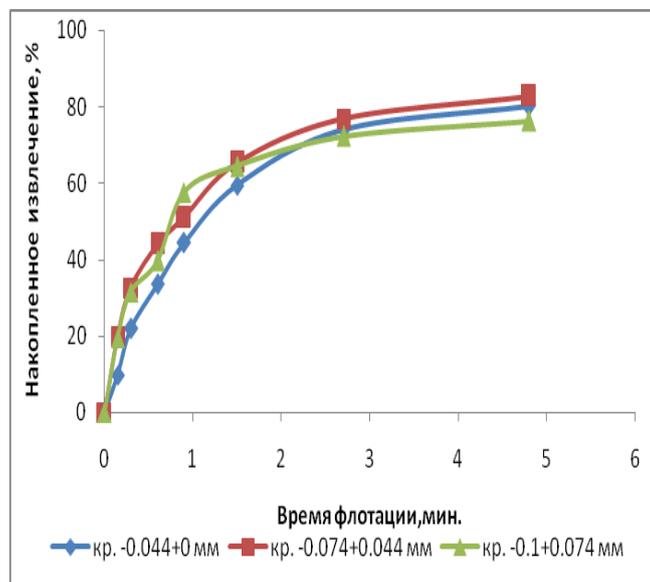
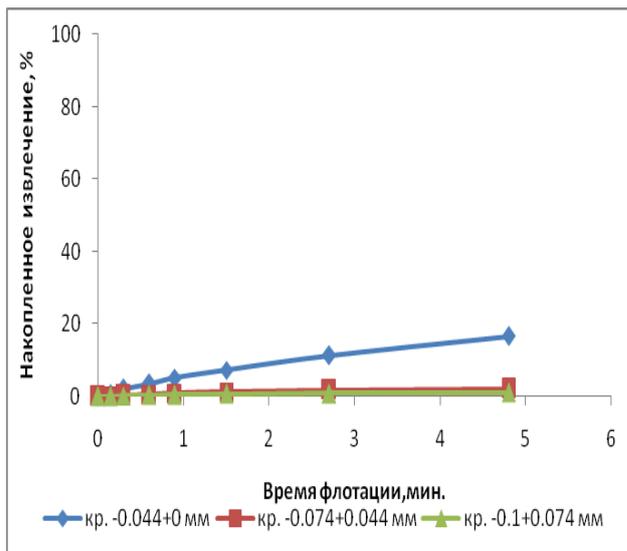


Рисунок 4.7 – Кинетика флотации пирита разных классов крупности при pH = 10

а) бутиловым ксантогенатом калия, б) дибутилдителиофосфатом натрия

Переход от pH = 8 к pH = 10 (рис. 4.7) при флотации с бутиловым ксантогенатом калия приводит к уменьшению скорости флотации зерен пирита флотационной крупности, не меняет скорости флотации шламистого пирита и приводит к полной депрессии флотации его крупных зерен. При флотации пирита с дибутилдителиофосфатом натрия при pH = 10 наблюдается практически одинаковая высокая скорость флотации зерен пирита, независимо от их крупности.

а)



б)

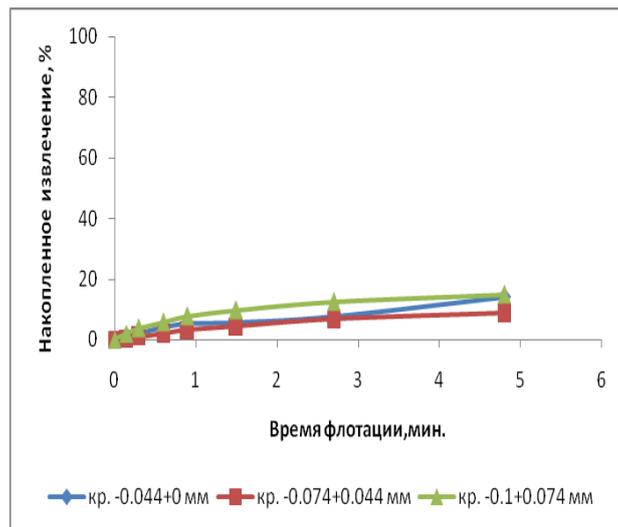


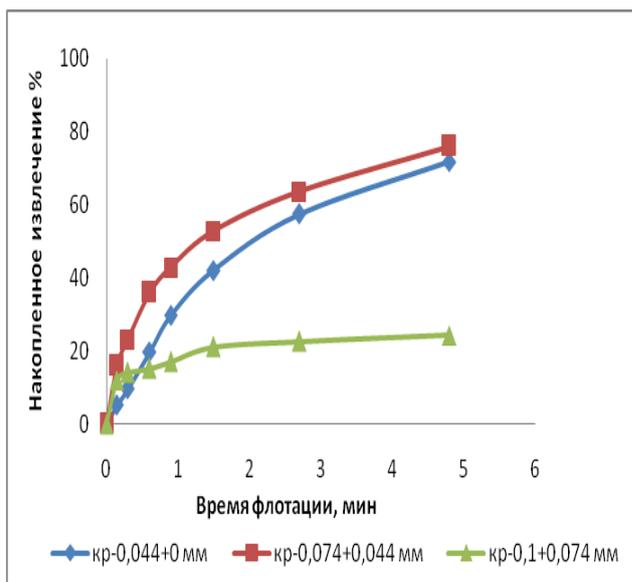
Рисунок 4.8 – Кинетика флотации пирита разных классов крупности при pH = 12

а) бутиловым ксантогенатом калия, б) дибутилдитиофосфатом натрия

Несмотря на то, что в сильно щелочной среде, созданной известью (pH = 12), наблюдается глубокая депрессия неактивированного пирита при флотации с обоими собирателями, кинетика флотации шламистого пирита с бутиловым ксантогенатом калия более неблагоприятна, чем с дибутилдитиофосфатом натрия. Так, при флотации с ксантогенатом, суммарное извлечение пирита крупностью  $-0.044 + 0$  мм составило 16.7%, а с дибутилдитиофосфатом натрия – 14.8%. В то же время, пирит флотационной крупности и крупные зерна пирита с ксантогенатом практически не флотируются, в то время как с дитиофосфатом их суммарное извлечение приближается к 8.6% и 14.8%.

Как следует из рисунков 4.9 – 4.11, сопоставимая химическая активность собирателей проявляется при расходе бутилового ксантогената калия 150 г/т (0.79 г-м/т) и бутилового дитиофосфата натрия – 200 г/т (0.75 г-м/т). Поэтому на рис. (34),(35) и (36) представлены результаты кинетики флотации пирита всех классов крупности при pH = 8, 10 и 12 при указанных расходах собирателей.

а)



б)

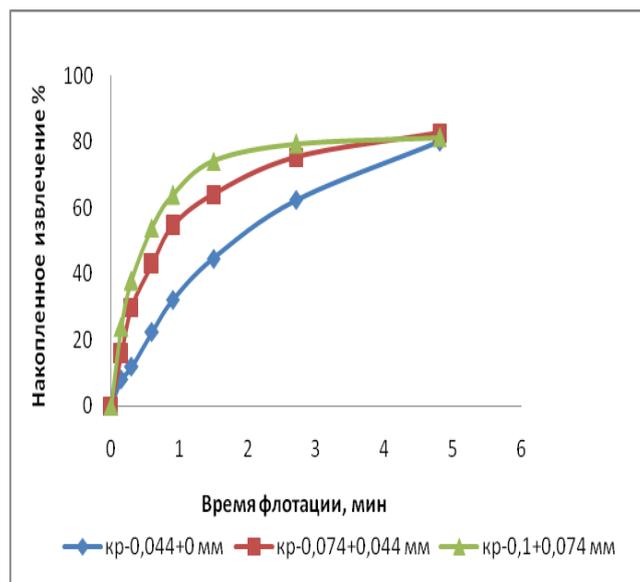
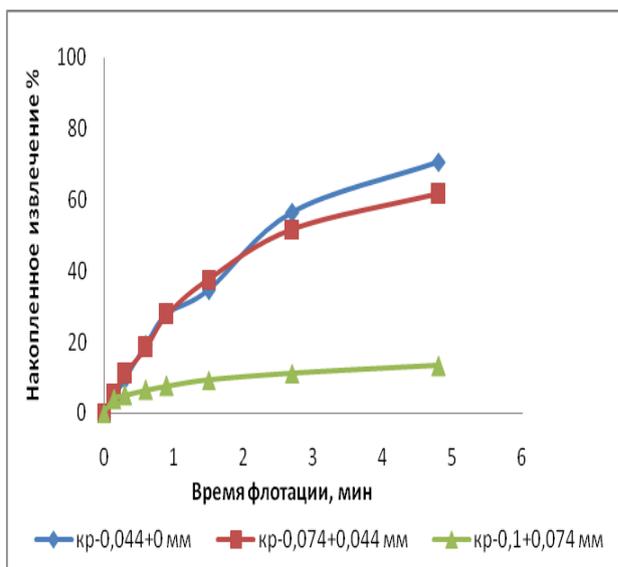


Рисунок 4.9 – Кинетика флотации пирита разных классов крупности при pH = 8

а) бутиловым ксантогенатом калия, б) бутиловым дитиофосфатом натрия

Из кинетических кривых флотации пирита, полученных при pH = 8 (рис.4.9) следует, что при флотации с бутиловым ксантогенатом калия наиболее быстро протекает флотация флотационных зерен пирита. Наиболее медленно флотируется крупных зерен пирита -0.1 + 0.074 мм. Из характера данной кривой следует, что увеличение времени флотации может привести к росту извлечения зерен пирита данной крупности.

а)



б)

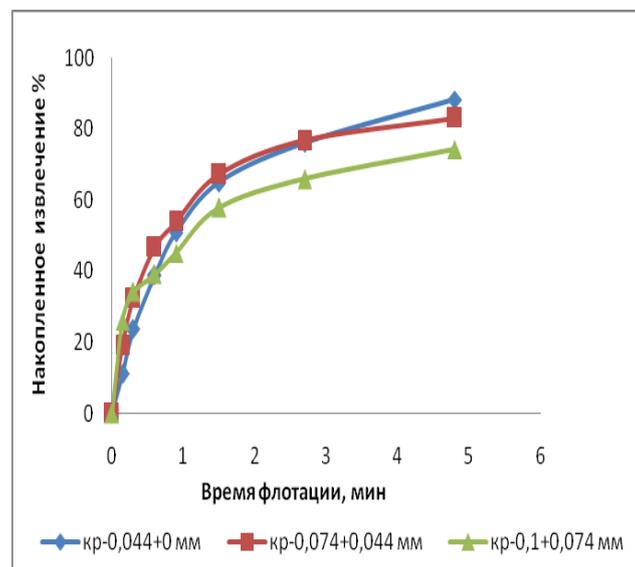


Рисунок 4.10 – Кинетика флотации пирита разных классов крупности при pH = 10

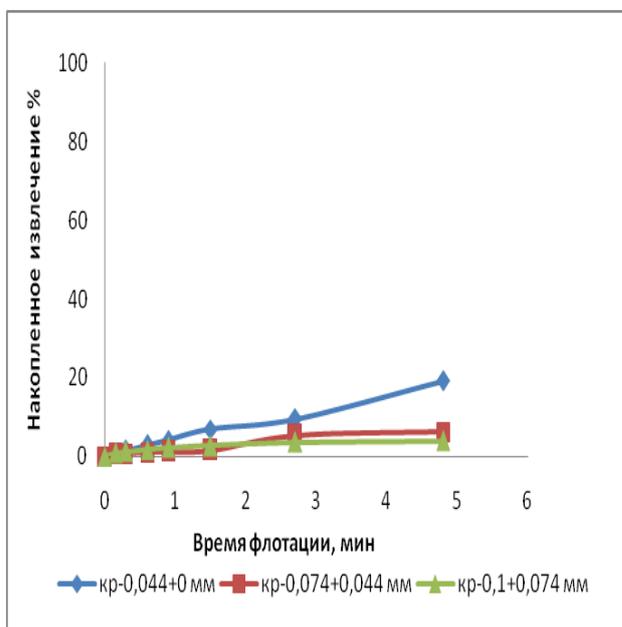
а) бутиловым ксантогенатом калия, б) бутиловым дитиофосфатом натрия

Скорость флотации шламистого пирита является промежуточной между скоростью

флотации его крупных зерен и зерен флотационной крупности. Замена бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия приводит к выравниванию скоростей флотации всех крупности зерен.

Переход от  $\text{pH} = 8$  к  $\text{pH} = 10$  (рис. 4.10) при флотации с бутиловым ксантогенатом калия приводит к уменьшению скорости флотации зерен пирита флотационной крупности, не меняет скорости флотации шламистого пирита и приводит к полной депрессии флотации его крупных зерен. При флотации пирита с бутиловым дитиофосфатом натрия при  $\text{pH} = 10$  наблюдается практически одинаковая высокая скорость флотации зерен пирита, независимо от их крупности.

а)



б)

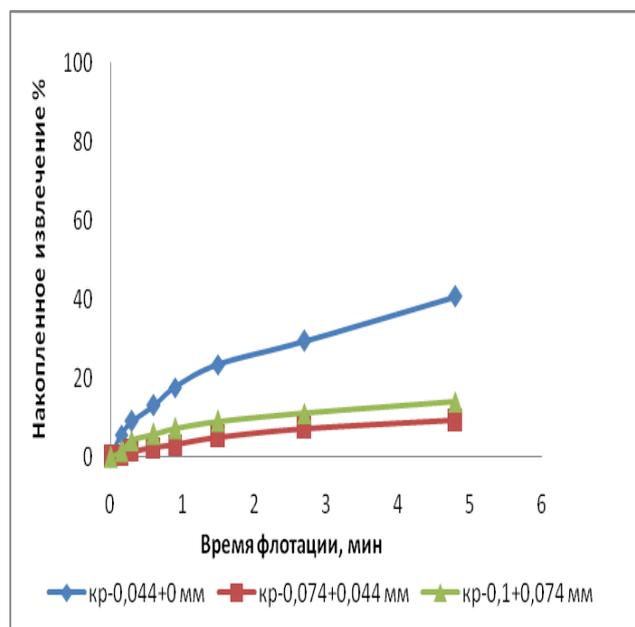


Рисунок 4.11 – Кинетика флотации пирита разных классов крупности при  $\text{pH} = 12$

а) бутиловым ксантогенатом калия, б) бутиловым дитиофосфатом натрия

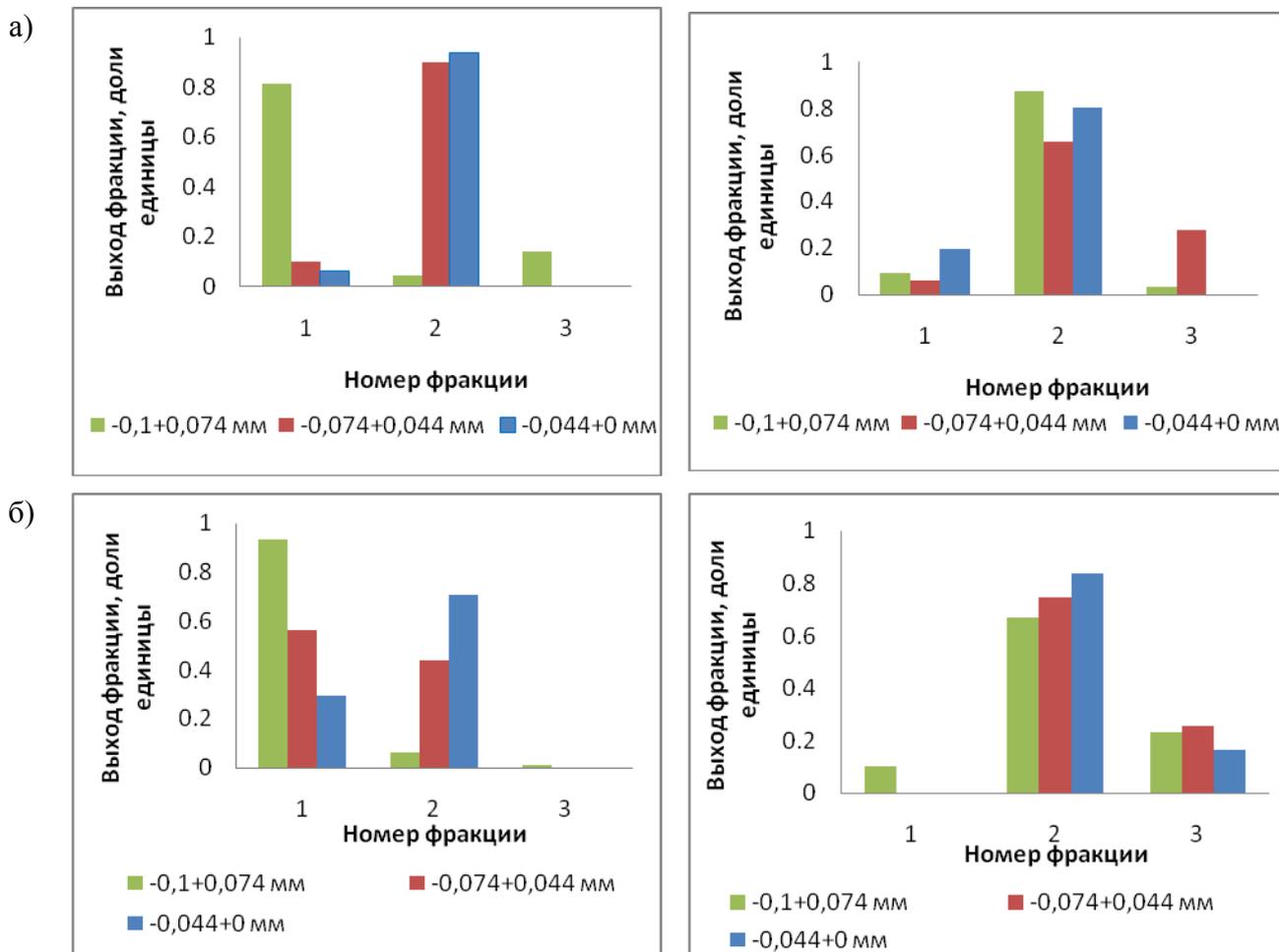
В сильно щелочной среде, созданной известью ( $\text{pH} = 12$ ), наблюдается глубокая депрессия неактивированного пирита при флотации с обоими собирателями, кинетика флотации шламистого пирита с бутиловым ксантогенатом калия более неблагоприятна, чем с бутиловым дитиофосфатом натрия. Так, при флотации с ксантогенатом, суммарное извлечение пирита крупностью  $-0.044+0$  мм составило 19.1%, а с дитиофосфатом натрия 40.8%. В то же время, пирит флотационной крупности и крупные зерна пирита с ксантогенатом практически не флотируются, в то время как с дитиофосфатом их суммарное извлечение приближается к 9.2% и 14%.

Для понимания причин различной кинетики флотации одного и того же пирита при одних и тех же значениях  $\text{pH}$ , но с различными сульфгидрильными собирателями при

сопоставимых мольных расходах собирателей были рассчитаны спектры флотуемости пирита, исходя из кинетических данных, представленных на рис. 28 – 30.

Расчет спектров проводился исходя из предположения о наличии трех фракций флотуемости пирита – легко флотуемой (3), отвечающей значениям констант скорости флотации  $1 - 100 \text{ мин}^{-1}$ , средне флотуемой (2) ( $K = 0.01 - 1 \text{ мин}^{-1}$ ) и трудно флотуемой (1) ( $K = 0.0001 - 0.01 \text{ мин}^{-1}$ ). Выбор количества фракции и значений интервалов констант скорости их флотации соответствует существующим представлениям об операции флотации с получением трех продуктов – концентрата, пром. продукта и хвостов [2, 15, 25].

На рис. 4.12 изображены спектры флотуемости неактивированного пирита при  $\text{pH} = 8$  (рис.4.12а),  $\text{pH} = 10$  (рис.4.12б) и  $\text{pH} = 12$  (рис 4.12в). Левые рисунки отображают спектры, полученные с бутиловым ксантогенатом калия, правые – с бутиловым дитиофосфатом натрия.



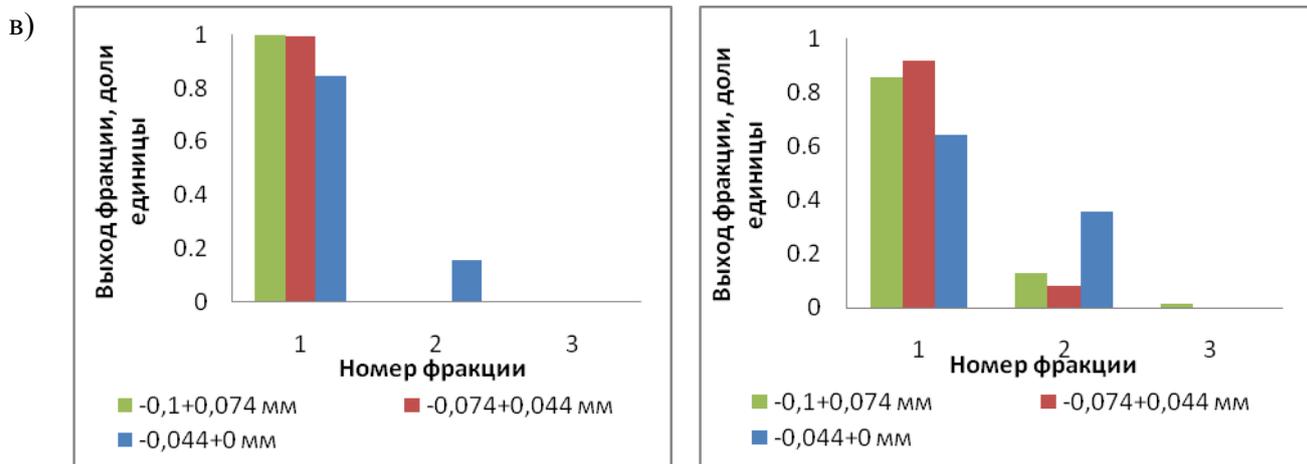


Рисунок 4.12 – Спектры флотуемости неактивированного пирита фракций разной крупности при его флотации с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия при разных значениях рН: а) – рН = 8, б) – рН = 10, в) – рН = 12.

Обсуждение спектров флотуемости неактивированного пирита.

Из рисунков следует, что при рН = 8 пирит флотационной крупности при флотации с ксантогенатом на 90% сосредотачивается в среднефлотуемой фракции и на 10% - в трудно флотуемой. Переход к флотации с дитиофосфатом приводит к перераспределению пирита между среднефлотуемой (66%) и легко флотуемой (27%) фракциями. Такой спектр флотуемости пирита флотационной крупности позволяет предположить, что при рН = 8 его основная масса должна сосредотачиваться в пром. продукте.

Спектры флотуемости наиболее проблемного шламистого пирита, полученные при рассматриваемом значении рН = 8 показывают, что при флотации с ксантогенатом он на 90% сосредоточен в промпродуктовой фракции и на 10% - в трудно флотуемой. Замена ксантогената на дитиофосфат снижает долю средне флотуемой фракции с 90% до 80% и повышает с 10% до 20% долю трудно флотуемой. Можно сказать, что при данном значении рН при флотации шламистого пирита с дитиофосфатом, его флотоактивность снижается по сравнению с его флотоактивностью при флотации с ксантогенатом. Необходимо отметить, что если с ксантогенатом крупные зерна пирита на 80% сосредоточены в трудно флотуемой фракции, то есть не флотируются, то при их флотации с дитиофосфатом они практически полностью переходят в промпродукт (до 90%).

Отсюда можно сделать вывод о том, что если стоит задача флотации пирита широкого класса крупности, например, в коллективном цикле флотации сульфидов, то при сопоставимых мольных расходах собирателей, в качестве собирателя можно рекомендовать бутиловый дитиофосфат натрия.

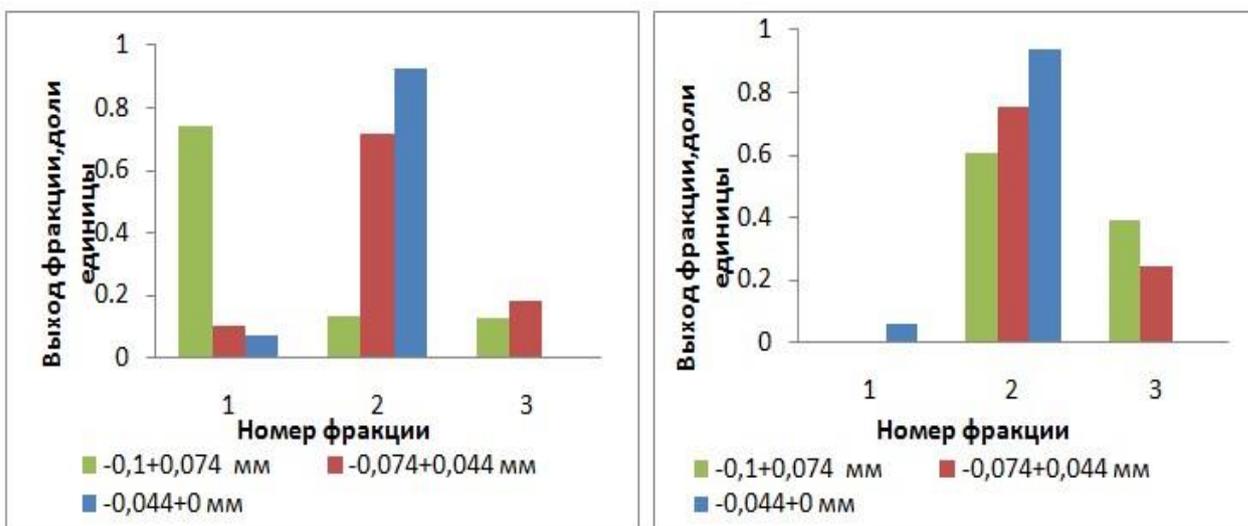
Анализ спектров флотуемости пирита, полученных при рН = 10 с тем же собирателями показал, что при флотации с ксантогенатом спектры флотуемости каждой

фракции крупности принципиально не отличаются от выше описанных, полученных при рН = 8. Замена бутилового ксантогената калия на дибутилдитиофосфат натрия при рН = 10 приводит выравниванию флотиремости пирита всех фракций крупности. Об этом свидетельствует то, что в средне флотиремых фракциях сосредотачивается до 75% пирита флотационной крупности, до 84% шламистого пирита и до 66% его крупных зерен. Остальной пирит составляет его легко флотиремые фракции.

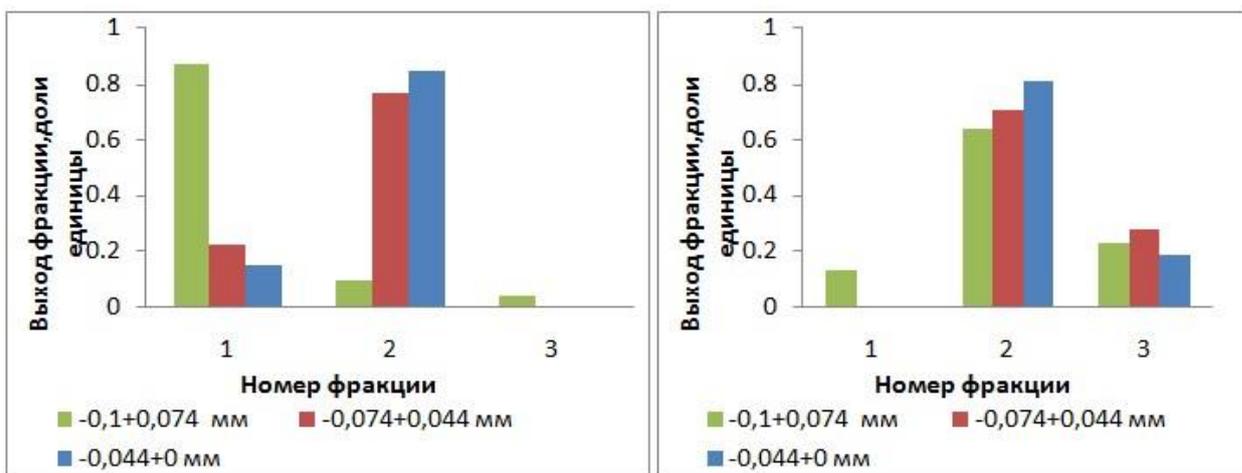
Поэтому, при необходимости частичной депрессии флотации пирита широкого класса крупности, например, в медно-цинковом цикле флотации, в качестве собирателя может быть рекомендован бутиловый ксантогенат калия.

Наконец, при рН = 12 (цинковый цикл флотации) при флотации зерен пирита всех крупностей с ксантогенатом наблюдается его концентрация в трудно флотиремой фракции. Даже шламистый пирит в этом случае на 85% присутствует в этой фракции. При флотации шламистого пирита с дибутилдитиофосфатом натрия, до 40% он находится в средне флотиремой фракции. То есть, и в этом случае дибутилдитиофосфат натрия проявляет более высокое собирательное действие.

а)



б)



в)

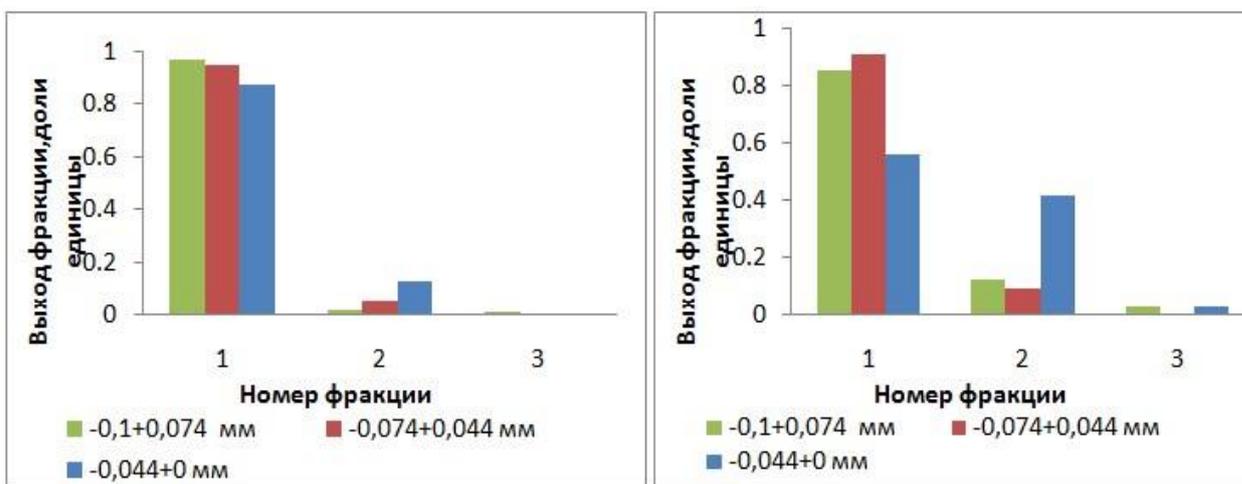


Рисунок 4.13 – Спектры флотуемости неактивированного пирита фракций разной крупности при его флотации с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия при разных значениях pH: а) – pH = 8, б) – pH = 10, в) – pH = 12.

На рис. 4.13 изображены спектры флотуемости неактивированного пирита при pH = 8 (рис а), pH = 10 (рис.б) и pH = 12 (рис.в). Левые рисунки отображают спектры, полученные с бутиловым ксантогенатом калия, правые – с бутиловым дитиофосфатом натрия.

Из рисунков следует, что при pH = 8 пирит флотационной крупности при флотации с ксантогенатом между среднефлотуемой 72 % и легко флотуемой 10%. Переход к флотации с дитиофосфатом приводит к перераспределению пирита тоже между среднефлотуемой (76%) и легко флотуемой (24%) фракциями. Такой спектр флотуемости пирита флотационной крупности позволяет предположить, что при pH = 8 его основная масса должна сосредотачиваться в промпродукте.

Спектры флотуемости наиболее проблемного шламистого пирита, полученные при рассматриваемом значении pH = 8 показывают, что при флотации с ксантогенатом он на

93% сосредоточен в промпродуктовой фракции и на 7% - в трудно флотуруемой. Замена ксантогената на дитиофосфата повышает долю средне флотуруемой фракции с 1% и снижает с 1% долю трудно флотуруемой. Можно сказать, что при данном значении рН при флотации шламистого пирита с ксантогенатом и дитиофосфатом, их флотоактивность одинаковые.

Необходимо отметить, что если с ксантогенатом крупные зерна пирита на 74% сосредоточены в трудно флотуруемой фракции, то есть не флотируются, то при их флотации с дитиофосфатом они практически полностью переходят в промпродукт (до 100%).

При сопоставимых мольных расходах собирателей флотации пирита широкого класса крупности, в качестве собирателя можно рекомендовать бутиловый дитиофосфат натрия.

Анализ спектров флотуруемости пирита, полученных при рН = 10 с тем же собирателями показал, что при флотации с ксантогенатом и дитиофосфатом спектры флотуруемости каждой фракции крупности принципиально не отличаются от выше описанных, полученных при рН = 8.

При необходимости частичной депрессии флотации пирита широкого класса крупности, например, в медно-цинковом цикле флотации, в качестве собирателя может быть рекомендован бутиловый ксантогенат калия.

При рН = 12 (цинковый цикл флотации) при флотации зерен пирита всех крупностей с ксантогенатом наблюдается его концентрация в трудно флотуруемой фракции. Шламистый пирит в этом случае на 88% присутствует в этой фракции. При флотации шламистого пирита с дибутилдитиофосфатом натрия, до 42% он находится в средне флотуруемой фракции. То есть, и в этом случае бутиловый дитиофосфат натрия проявляет более высокое собирательное действие.

**Таким образом,** проведенные исследования показали неоднозначное собирательное действие как бутилового ксантогената калия, так и бутилового дитиофосфата натрия при флотации не активированного пирита.. Это проявилось в различной собирательной способности исследованных собирателей при флотации зерен пирита разной крупности при наиболее часто используемых значениях рН жидкой фазы пульпы, создаваемых гашеной известью, в разных циклах флотации медно-цинковых руд уральского региона.

Так, при сопоставимых мольных расходах собирателей, при рН = 8 указанные собиратели проявляют близкое собирательное действие при флотации пирита флотационной крупности. При рН 10 и 12 собирательное действие дибутилдитиофосфата натрия сильнее чем бутилового ксантогената калия.

При флотации шламовых фракций пирита при рН 8 и 10 собирательное действие обоих собирателей сопоставимо, а при рН = 12 бутиловый ксантогенат калия явился более сильным собирателем, чем дибутилдитиофосфат натрия.

При флотации крупных зерен пирита при всех изученных значениях pH дибутилдитиофосфат натрия явился более сильным собирателем, чем бутиловый ксантогенат калия.

#### **4.2 Исследование флотуемости пирита в присутствии катионов меди, цинка и железа и их гидроксидов и сульфидов.**

Флотационное поведение пирита в разных циклах флотации медно-цинковых руд будет определяться не только его природными свойствами (тип кристаллической решетки, содержание элементов-примесей и т.п.), но и реагентным режимом, характерным для вполне определенного цикла флотации. Так, например, в коллективных и медно-цинковых циклах для активации флотации сфалерита дозируется медный купорос, в медной флотации для депрессии сфалерита – смесь цинкового купороса и сернистого натрия, в операциях обезжелезнения концентратов – железный купорос в сочетании с другими реагентами [1, 20, 115,118]. Дозирование подобных реагентов, не являющихся характерными для флотации пирита, тем не менее, оказывают влияние на его флотационное поведение (активация медным купоросом) [1, 8]. Поэтому целью настоящей работы явилось исследование флотуемости пирита в присутствии в жидкой фазе пульпы катионов меди, цинка и железа, источником которых являются возможные реагенты – медный, железный и цинковый купоросы.

В [40] была рассмотрена различная флотуемость пирита с использованием двух сульфгидрильных собирателей – бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата натрия. В данной работе так же показана различная флотуемость пирита указанными собирателями при добавлении в жидкую фазу минеральной суспензии купоросов меди, цинка и железа.

##### **4.2.1 Действие медного купороса на флотации пирита**

На рисунке 4.14 представлены зависимости извлечения пирита в пенный продукт от расхода медного купороса при флотации с бутиловым ксантогенатом калия (рис. 4.14а) и с бутиловым дитиофосфатом натрия (рис.4.14б) при pH = 8, 10 и 12.

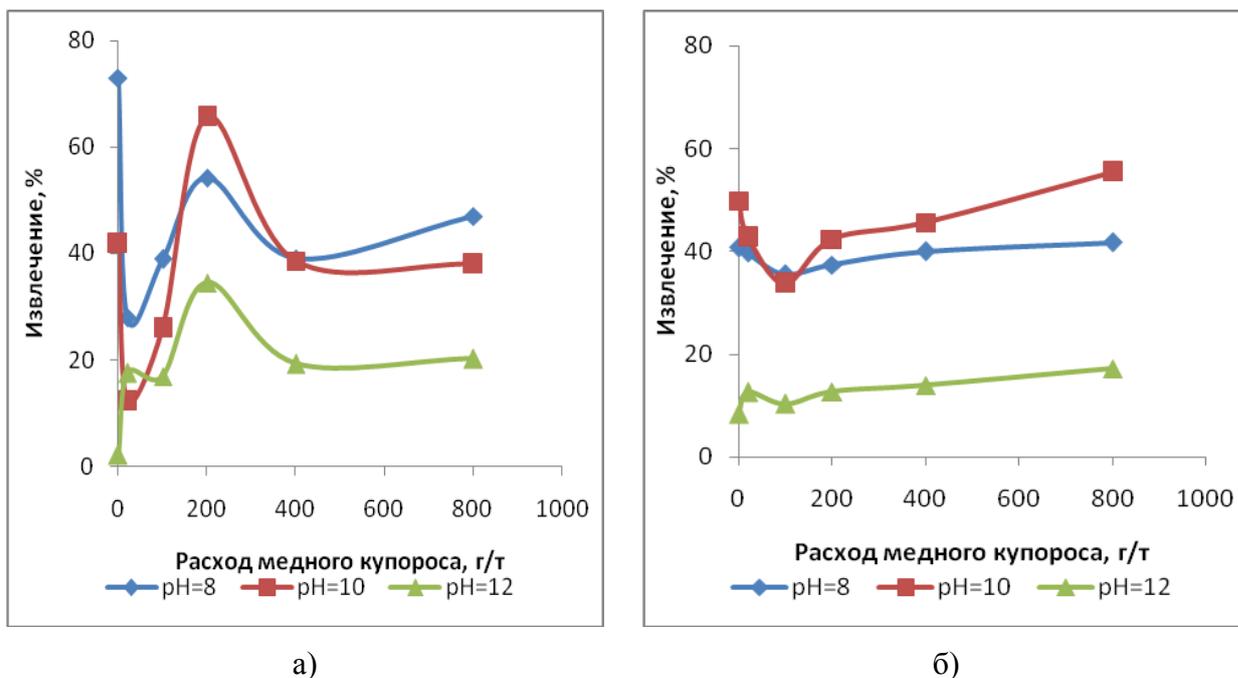


Рис.4.14 Флотуемость пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия (а) и бутиловым дитиофосфатом натрия (б) в зависимости от расхода медного купороса при  $\text{pH} = 8 - 12$ .

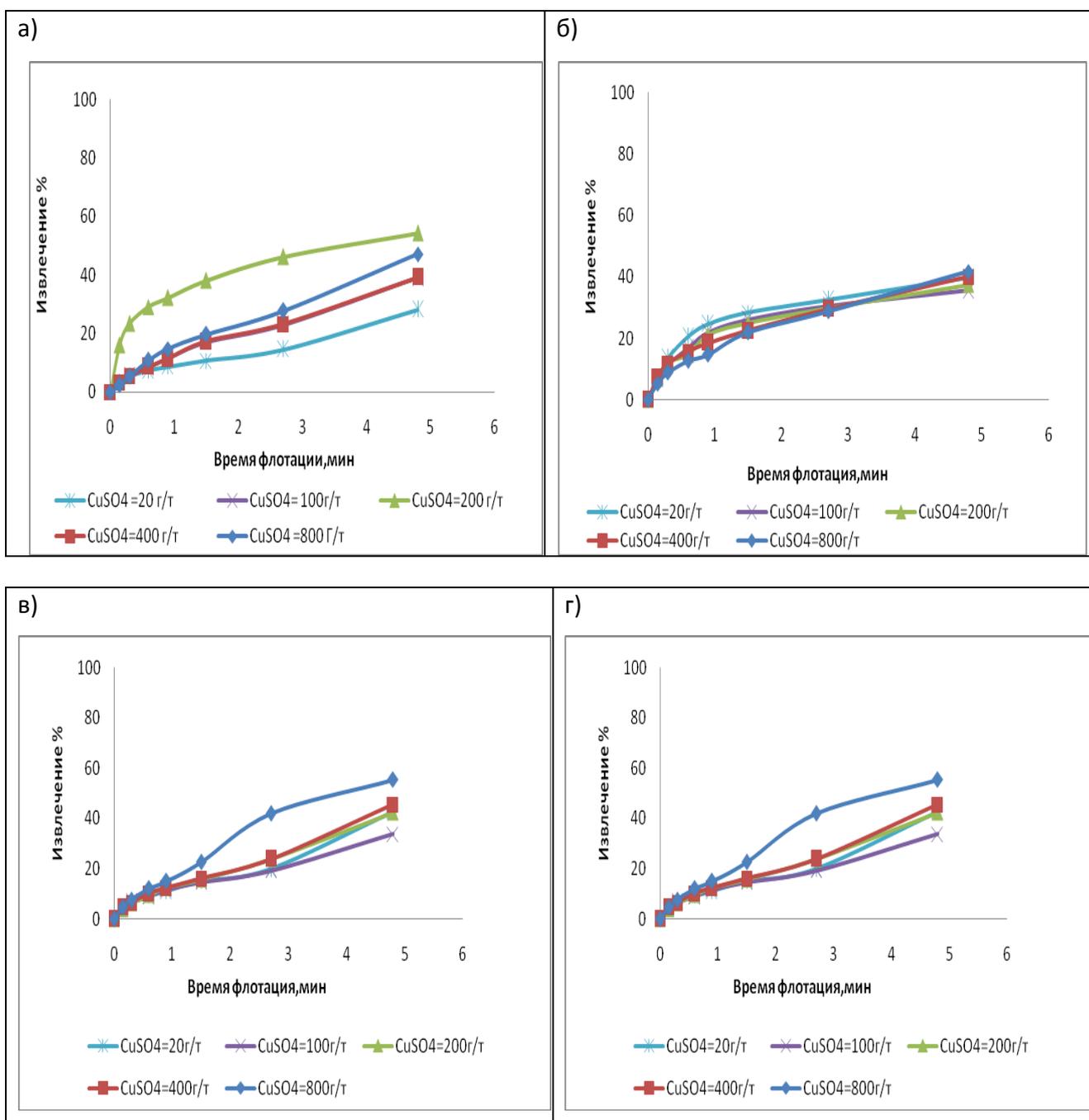
Как следует из рисунка 4.14а, влияние медного купороса на флотуемость пирита с бутиловым ксантогенатом калия при разных значениях  $\text{pH}$  проявляется по-разному. Введение его малых количеств в жидкую фазу ( $20 \text{ г/т}$ ,  $C_{\text{исх.}} = 7.7 \cdot 10^{-6} \text{ г-моль/л CuSO}_4$ ) при  $\text{pH} = 8$  и  $10$  приводит к его сильной депрессии флотации по сравнению с флотацией неактивированного пирита с бутиловым ксантогенатом калия при одном и том же его расходе  $100 \text{ г/т}$  [14]. Обратная картина наблюдается при  $\text{pH} = 12$ . При тех же расходах собирателя и медного купороса наблюдается заметная активация флотации пирита.

Максимальная активация флотации пирита происходит при  $\text{pH} = 10$  и расходе медного купороса  $200 \text{ г/т}$  ( $C_{\text{исх.}} = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль/л CuSO}_4$ ). Аналогично проявляет себя медный купорос и при  $\text{pH} = 12$ . При  $\text{pH} = 10$  прирост извлечения пирита в пенный продукт составил  $24\%$ , а при  $\text{pH} = 12 - 32\%$ . Дальнейшее увеличение расхода медного купороса приводит к уменьшению флотуемости пирита.

При замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия активирующее действие медного купороса проявляется существенно слабее при всех исследованных значениях  $\text{pH}$  жидкой фазы (рис.39б.). При этом, наблюдаемое при  $\text{pH} = 8$  и  $10$  снижение флотуемости пирита в присутствии катионов меди в жидкой фазе наблюдается при большем расходе медного купороса, равном  $100 \text{ г/т}$  ( $C_{\text{исх.}} = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ г-моль/л CuSO}_4$ ) и не так ярко выражено, как при флотации минерала с бутиловым ксантогенатом калия.

Из сравнения флотуемости пирита с указанными собирателями в присутствии медного купороса в жидкой фазе пульпы при всех изученных значениях ее рН следует (рис. 4.14 (а и б)), что при необходимости предотвращения активации флотации пирита катионами меди при рН = 10 (медно-цинковая флотация) и рН = 12 (цинковая флотация) следует отдавать предпочтение бутиловому дитиофосфату натрия. При проведении коллективной флотации сульфидов при рН = 8 необходимо отдавать предпочтение бутиловому ксантогенату калия.

Как следует из рисунка 4.15 результаты кинетики флотации пирита крупностью - 0.074 + 0.044 мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода медного купороса при рН = 8 – 12.



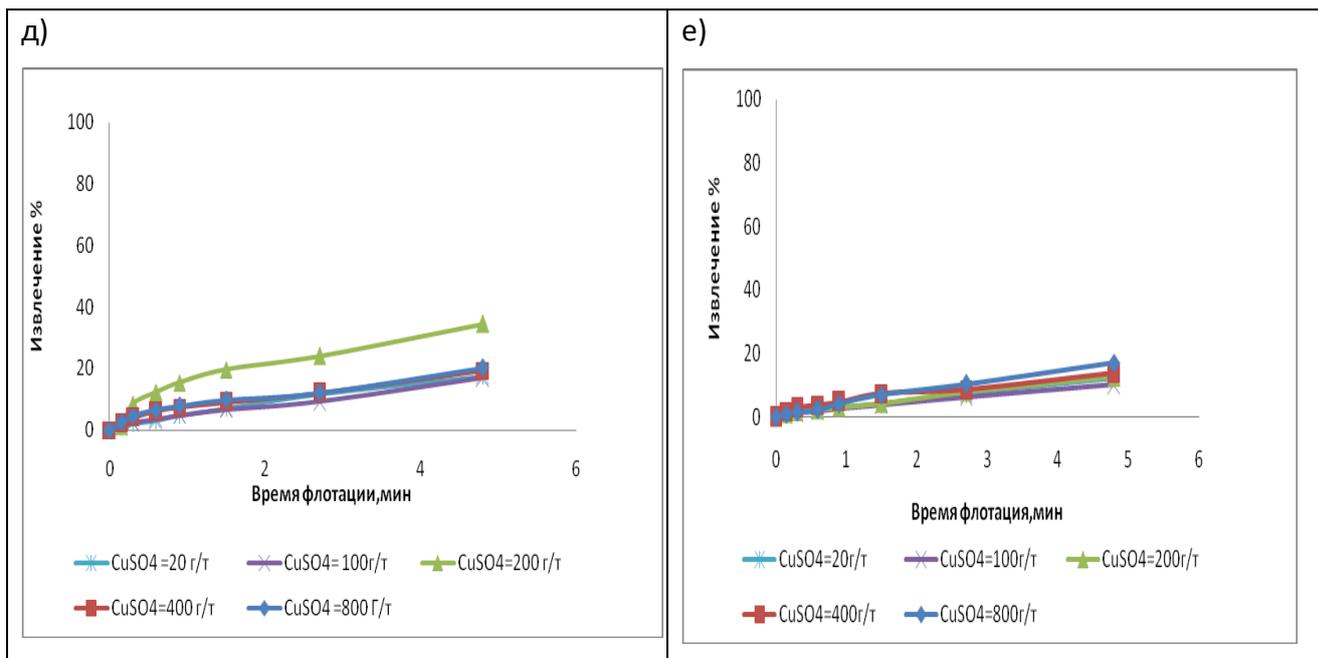


Рисунок 4.15 - Кинетика флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода медного купороса при  $\text{pH} = 8$ (а,б)  $\text{pH}=10$  (в,г) и  $\text{pH}= 12$ (д,е)

Из кинетических кривых флотации пирита, полученных при всех значениях  $\text{pH}$  (рис.4.15 а,в,д) следует, что максимальная активация флотации пирита происходит при расходе медного купороса 200 г/т при флотации с бутиловым ксантогенатом калия. Прирост извлечения пирита в пенный продукт составил при  $\text{pH}=8$ -54%, а  $\text{pH}=10$ -65% и при  $\text{pH}=12$ -35% соответственно. При замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия депрессирующее действие медного купороса проявляется существенно слабее при  $\text{pH} 8$ . Активация флотации начинает проявляться уже при расходе медного купороса 800 г/т при  $\text{pH} = 8$  и 10. При флотации с бутиловым дитиофосфатом натрия наблюдается депрессия флотации  $\text{pH}=12$ .

Из рисунка 4.14а следует, что при малых расходах медного купороса, при флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм с бутиловым ксантогенатом калия наблюдается значительная депрессия флотации пирита, по сравнению с флотацией неактивированного пирита при  $\text{pH} = 8$  и 10. Из исследований флотации пирита крупных фракций  $-0.1 + 0.074$  мм, фракций крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм и шламов крупностью  $-0.044 + 0$  мм следует, что малые добавки медного купороса во флотационную пульпу перед дозированием в нее собирателя оказывают как ожидаемое активирующее действие, так и депрессируют флотацию пирита.

На рисунке 4.16 представлены спектры флотиремости пирита разной крупности по

экспериментально полученной кинетике флотации минерала. Расчет спектров производился по программе «СПЕКТР» при рассмотренных выше реагентных режимах флотации.

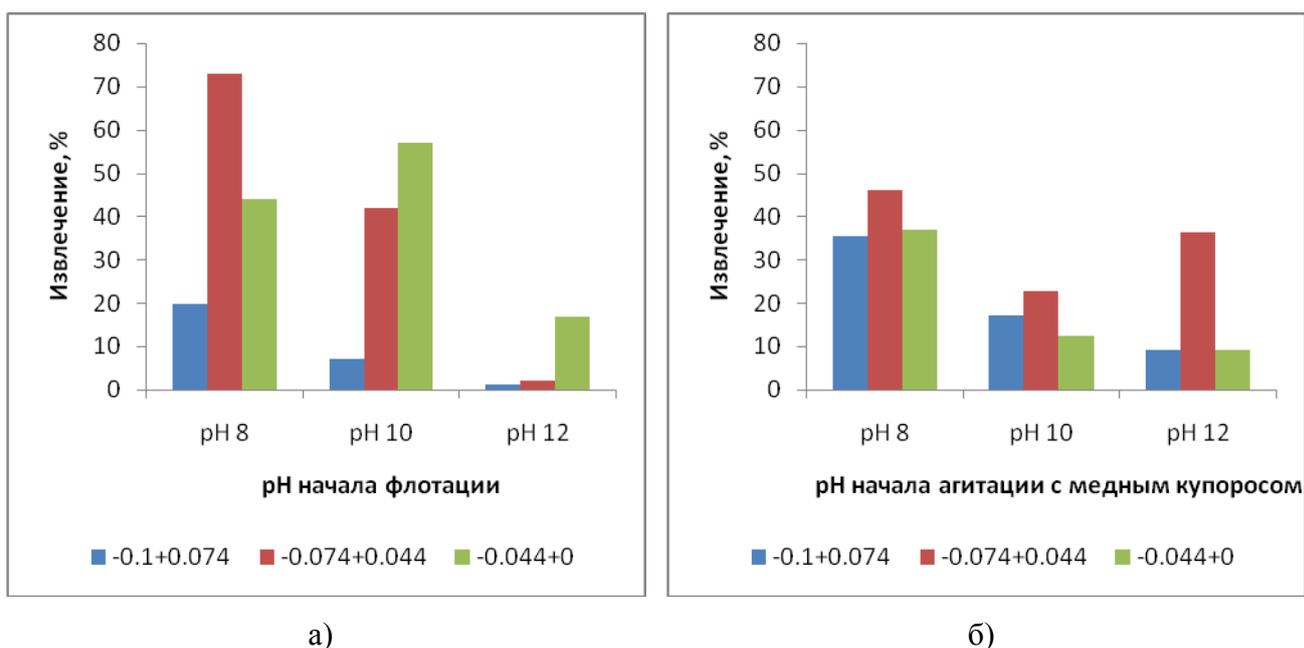


Рисунок 4.16 - Флотируемость пирита разной крупности бутиловым ксантогенатом калия в присутствии (б) и отсутствии (а) сульфата меди в жидкой фазе пульпы при его расходе 20 г/т пирита.

Как следует из рисунка, при расходе медного купороса 20 г/т он активирует флотацию крупных фракций пирита при всех исследованных значениях рН. Наибольшая активация флотации наблюдается при рН = 8. Прирост извлечения крупных фракций составил 16%. Заметная активация флотации указанных фракций пирита наблюдается и при рН = 10 (прирост извлечения  $\Delta\epsilon = 10\%$ ) и при рН = 12 ( $\Delta\epsilon = 8\%$ ).

Дозировка малых количеств медного купороса во флотационную пульпу перед подачей бутилового ксантогената калия не только не приводит к активации флотации его фракций флотационной крупности и шламов, но оказывает депрессирующее действие. Такое действие медного купороса на фракции пирита флотационной крупности проявляется при рН = 8 и 10, а на шламы – при рН = 10 и 12.

**Таким образом,** выполненные исследования влияния медного купороса на флотируемость пирита в слабо щелочных, щелочных и сильно щелочных средах с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия показали, что данный реагент обладает не только активирующим действием на флотацию пирита, но в определенных условиях, действуя на его фракции флотационной крупности и шламы, может депрессировать флотацию пирита.

При необходимости предотвращения активации флотации пирита катионами меди при рН = 10 (медно-цинковая флотация) и рН = 12 (цинковая флотация) следует отдавать

предпочтение бутиловому дитиофосфату натрия. При проведении коллективной флотации сульфидов при pH = 8 необходимо отдавать предпочтение бутиловому ксантогенату калия.

#### 4.2.3 Действие цинкового купороса на флотации пирита

На рисунке 4.17 представлены зависимости извлечения пирита флотационной крупности от расхода цинкового купороса, полученные в аналогичных с предыдущими условиях

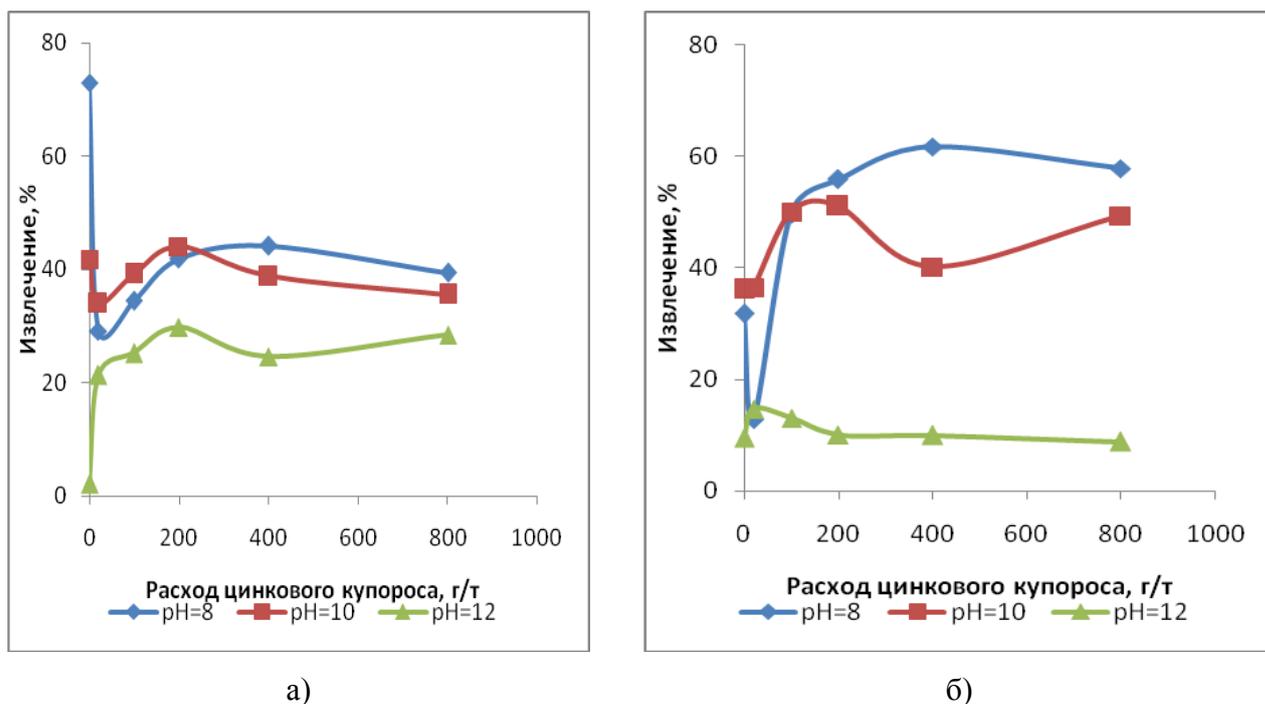


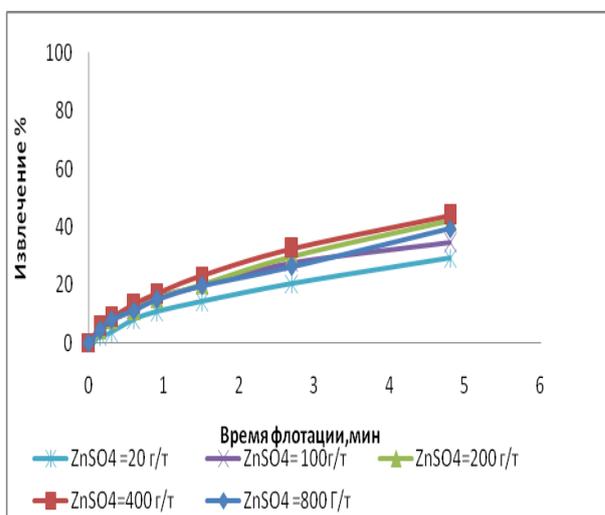
Рисунок 4.17 - Флотируемость пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия (4.17а) и бутиловым дитиофосфатом натрия (4.17б) в зависимости от расхода цинкового купороса при pH = 8 – 12.

Как следует из рис. 4.17а., при введении цинкового купороса во флотационную пульпу при флотации пирита бутиловым ксантогенатом калия при pH = 8 наблюдается депрессия флотации пирита при всех исследованных расходах цинкового купороса. Как и в случае использования медного купороса, наибольшая депрессия флотации пирита наблюдается при его малых расходах 20 – 100 г/т. ( $C_{исх.} = 8.7 \cdot 10^{-6} - 4.3 \cdot 10^{-5}$  г-моль/л  $ZnSO_4$ ). При pH = 10 те же расходы оказывают депрессирующее действие на флотацию пирита, а их увеличение возвращает извлечение минерала до уровня при флотации неактивированного пирита. Наиболее интересно действие цинкового купороса на флотацию пирита в сильно щелочной известковой среде (рис. 4.17а). Добавки цинкового купороса во флотационную пульпу существенно активируют флотацию пирита. При этом, активация флотации начинает проявляться уже при расходе цинкового купороса 20 г/т, в то время, как при pH = 8 и 10 при том же расходе реагента наблюдается депрессия флотации минерала.

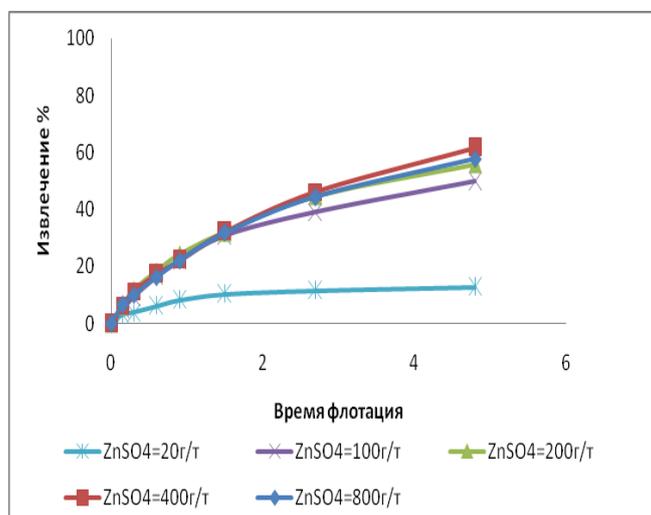
При замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия при рН = 8 и 10 цинковый купорос в целом оказывает активирующее действие на флотацию пирита (рис. 4.17б). Однако, увеличение рН флотации до рН = 12, в отличие от флотации пирита с бутиловым ксантогенатом калия, приводит не к активирующему, а депрессирующему действию цинкового купороса. Необходимо отметить, что при использовании бутилового дитиофосфата натрия малые добавки цинкового купороса оказывают большее депрессирующее действие на флотацию пирита, чем в случае его флотации с бутиловым ксантогенатом калия (рис. 4.17б).

Результаты кинетики флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода цинкового купороса при рН = 8 – 12 представлены на рисунке 4.18.

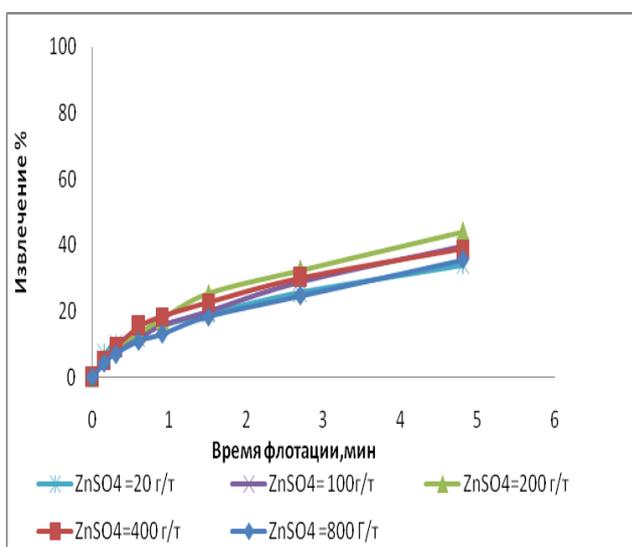
а)



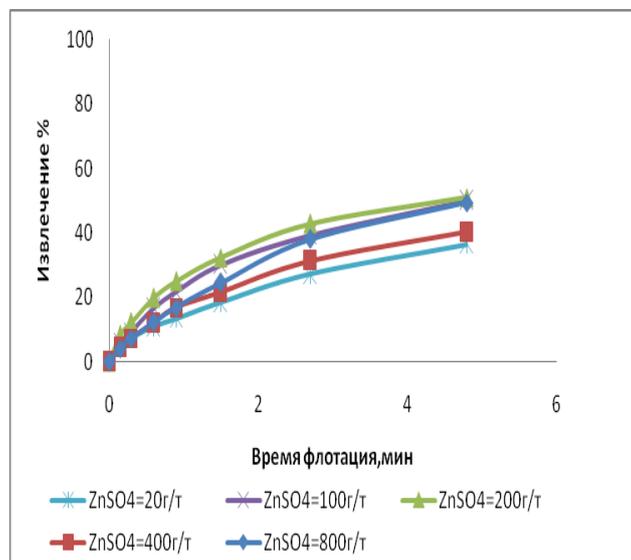
б)



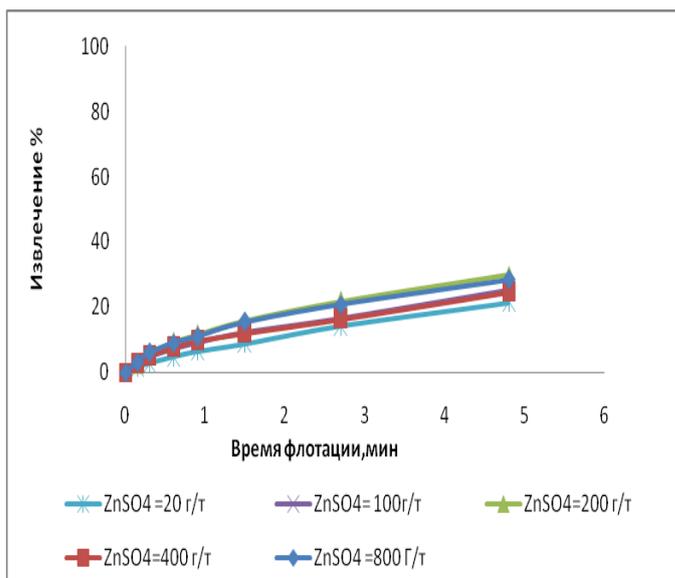
в)



г)



д)



е)

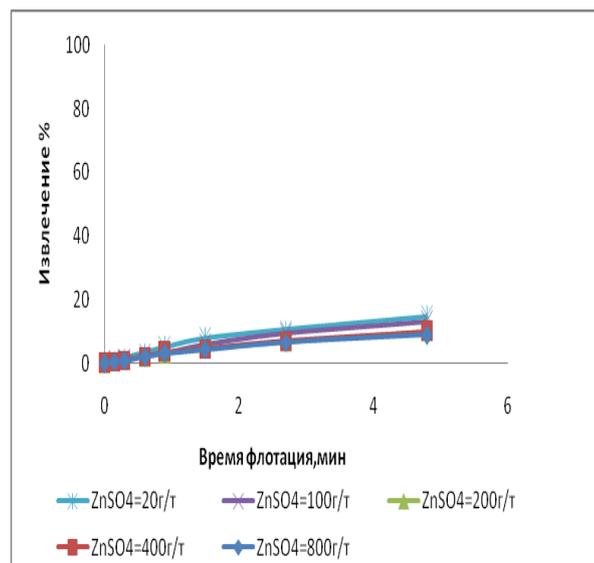


Рис.4.18 Кинетика флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода цинкового купороса при pH = 8(а,б) pH=10 (в,г) и pH= 12(д,е)

Из кинетических кривых флотации пирита, полученных при всех значениях pH (рис.4.18) следует, влияние цинкового купороса на флотируемость пирита с обоими собирателями при разных значениях pH проявляется по разному. При pH = 8 приводит к его активации флотации по сравнению с флотацией пирита с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия при расходе 400 г/т и при pH = 10 -200г/т соответственно. При pH=12 депрессирующее действие цинкового купороса проявляется существенно слабее с обоим собирателем.

**Таким образом,** выполненные исследования влияния цинкового купороса на флотируемость пирита в слабощелочных, щелочных и сильно щелочных средах с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия показали, что данный реагент обладает как депрессирующим, так и активирующим действием на флотацию пирита. Исходя из реагентных режимов медной и медно-пиритной флотации уральских медно-цинковых руд, когда депрессия флотации сфалерита проводится цинковым купоросом при pH = 8 – 9 при его расходе 700 и более г/т, выше представленные результаты позволяют сделать выбор собирателя, исходя из цели флотации пирита в данной операции.

#### 4.2.4 Действие железного купороса на флотации пирита

На рисунке 4.19 представлены зависимости извлечения пирита флотационной крупности  $-0.074 + 0.044$  мм от расхода железного купороса бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в известковой среде при pH = 8, 10 и 12.

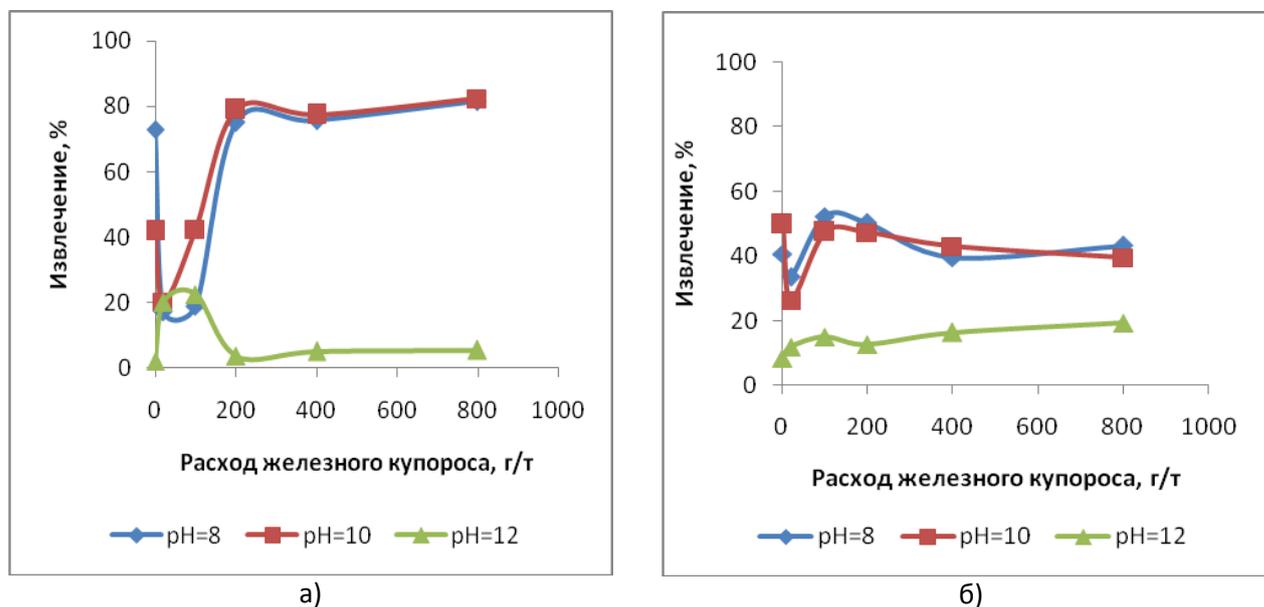


Рис. 4.19 Флотируемость пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия (4.19 а) и бутиловым дитиофосфатом натрия (4.19 б) в зависимости от расхода железного купороса при pH = 8 – 12.

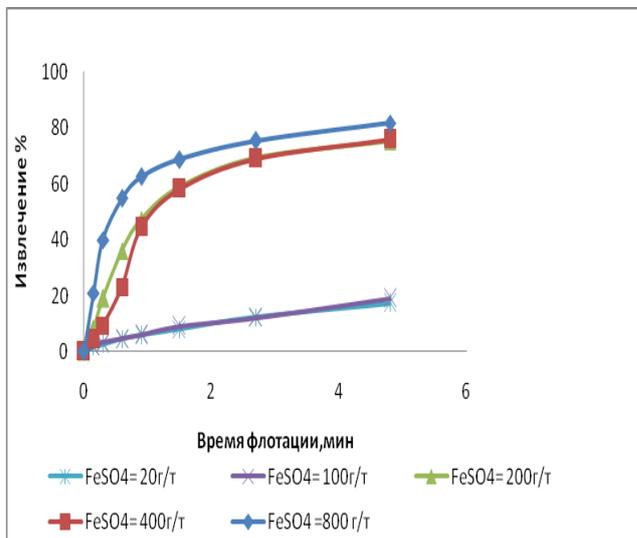
Из рисунка следует, что как и для предыдущих двух реагентов, введение железного купороса во флотационную пульпу в малых количествах (20 г/т пирита) оказывает сильное депрессирующее действие на флотацию пирита. Причем, такое действие железного купороса проявляется при флотации пирита как с бутиловым ксантогенатом калия, так и бутиловым дитиофосфатом натрия. Повышение расхода железного купороса до 200 г/т при pH = 8 и особенно pH = 10 приводит к заметной активации флотации пирита. Отличительным действием железного купороса от действия купороса меди и цинка является его активация флотации пирита при малых расходах 20 г/т – 100 г/т в сильно щелочной известковой среде при pH = 12, а затем депрессирующее действие при его расходах 200 г/т и более (рис. 4.19.а). Данное явление характерно для флотации пирита с бутиловым ксантогенатом калия.

Как уже отмечалось, при использовании в качестве собирателя бутилового дитиофосфата малые расходы железного купороса (20 г/т) приводят к депрессии флотации пирита при pH = 8 и 10. Увеличение расхода железного купороса до 100 г/т возвращает флотацию пирита до его флотации с одним собирателем.

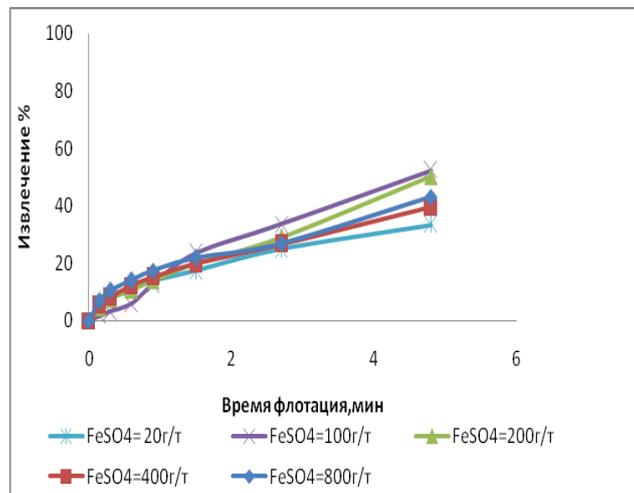
При pH = 12 введение во флотационную пульпу железного купороса слабо активирует флотацию пирита.

Результаты изучения кинетики флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода железного купороса при pH = 8 – 12 изображены на рисунке 4.20.

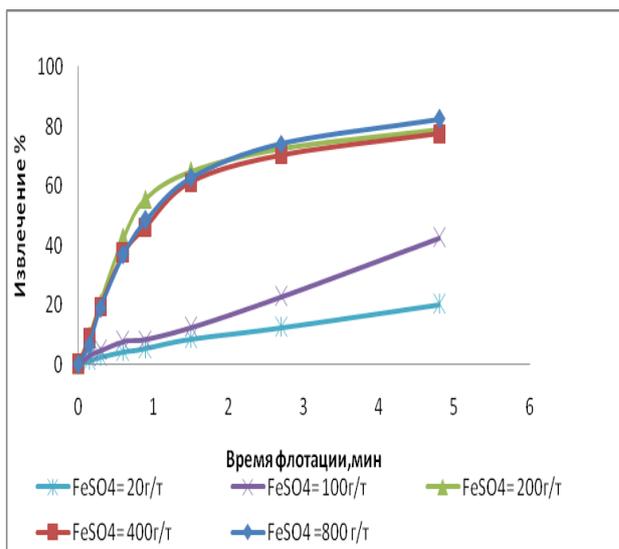
а)



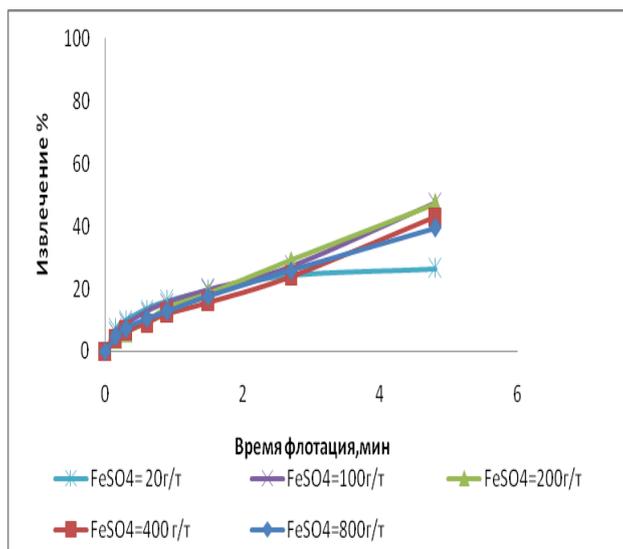
б)



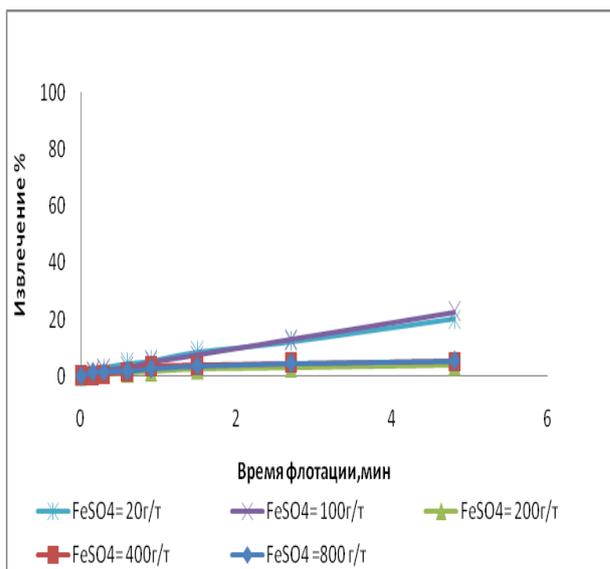
в)



г)



д)



е)

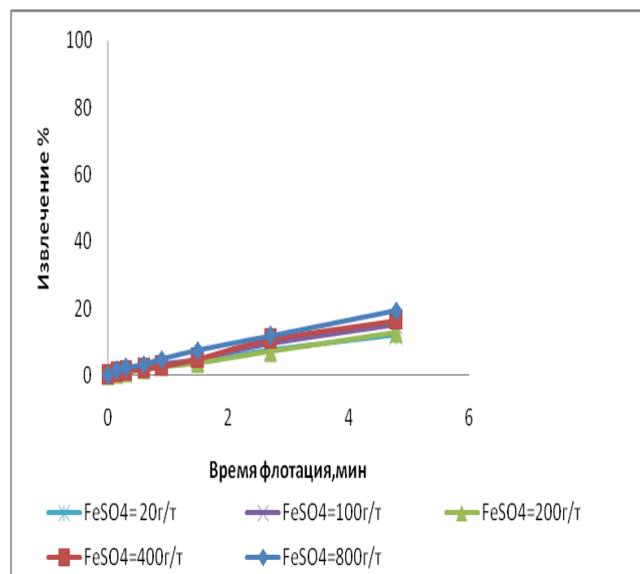


Рисунок 4.20 - Кинетика флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода железного купороса при  $\text{pH} = 8$  (а,б)  $\text{pH}=10$  (в,г) и  $\text{pH}= 12$  (д,е)

Из кинетических кривых флотации пирита, полученных при  $\text{pH}=8$  и  $12$  (рис.4.20 а,д,) следует, что максимальная активация флотации пирита происходит при расходе железного купороса  $800$  г/т при флотации с бутиловым ксантогенатом калия. При добавлении железного купороса в пульпу при  $\text{pH} =8$  и  $10$ , флотирuemость пирита увеличивается с увеличением расхода железного купороса. Увеличение  $\text{pH}$  флотации до  $\text{pH} = 12$ , в отличие от флотации пирита с бутиловым ксантогенатом калия, приводит не к активирующему, а депрессирующему действию цинкового купороса. При замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия при  $\text{pH} = 8$  и  $10$  железный купорос при расходе  $100$  г/т и  $200$  г/т оказывает активирующее действие на флотацию пирита (рис. 4.20 б,г). При  $\text{pH} = 12$  введение во флотационную пульпу железного купороса слабо активирует флотацию пирита.

**Таким образом,** выполненные исследования влияния железного купороса на флотирuemость пирита в слабо щелочных, щелочных и сильно щелочных средах с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия показали, что данный реагент обладает как депрессирующим, так и активирующим действием на флотацию пирита. С целью обезжелезнения цинкового концентрата целесообразно его использовать в сильно щелочных известковых средах при расходах более  $400$  г/т с применением в качестве собирателя бутилового ксантогената калия.

#### 4.2.5 рН-и Red/Ох-метрия щелочных известковых растворов с добавлением в них сульфатов меди, цинка и железа

:Для анализа возможных причин различного действия купоросов меди, цинка и железа на флотиреемость пирита были выполнены исследования влияния их введения в щелочные известковые растворы на их рН и окислительно-восстановительный потенциал. Исходные значения рН таких растворов соответствовали рН начала агитации пирита с известью.

Как указано в методике флотационных исследований (глава II, [14]), навеску пирита массой 5 г загружали в камеру лабораторной флотационной машины Механобр ФЛ 189 с рабочим объемом 0.07 л. и проводили кондиционирование с водой с заданным значением рН, создаваемым известью в течение 5 мин. После этого в камеру добавлялся заданный объем рабочих растворов одного из купоросов металлов в соответствии с их расходами в пересчете на безводный сульфат и проводилось кондиционирование в течение 5 мин.

Поэтому при проведении данных исследований, сначала приготавливался известковый раствор с заданным значением рН и в нем измерялись действительные значения рН и ОВП. Затем отбиралось 0.07 л такого раствора и туда добавлялся заданный объем раствора одного из купоросов металла, который соответствовал одному из его расходов при флотации. Время перемешивания приготовленного раствора составляло 5 мин. После этого вновь измерялись его рН и ОВП. Такой подход к приготовлению растворов позволил создать в них концентрацию каждого из сульфатов меди, цинка и железа, соответствующую их начальной концентрации в камере флотационной машины.

В таблице 4.1 приведены значения начальных концентраций сульфата меди, цинка и железа в камере флотационной машины, соответствующие каждому из расходов данных реагентов.

Таблица 4.1 - Исходные концентрации сульфатов меди, цинка и железа

Расход , г/т	Концентрация			
	Мг/л	Г-моль/л		
		CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>
0	0	0	0	0
20	1.4	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$
100	7.1	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$
200	14.3	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$
400	28.6	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
800	57.1	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$

Как показано флотационными исследованиями, депрессия флотации пирита при  $\text{pH} = 8$  и  $10$  при флотации как с бутиловым ксантогенатом, так и с бутиловым дитиофосфатом наблюдается при наименьшем расходе каждого из сульфатов металлов, равном  $20$  г/т. Данные таблицы показывают, что при таком расходе сульфатов их исходная концентрация в жидкой фазе перед началом их агитации с пиритом должна быть минимальна ( $1.4$  мг/л или  $9 \cdot 10^{-6}$  г-моль/л). Визуальными наблюдениями и фотоколориметрией установлено, что введение любого из купоросов меди, цинка и железа в известковые растворы при всех значениях  $\text{pH}$  при данной концентрации не приводит к образованию осадков гидроксидов меди, цинка и железа(2). Хотя сам известковый раствор при  $\text{pH} = 12$  больше представляет собой тонко дисперсную суспензию гидроксида кальция белого цвета.

На рисунке 4.21 представлены результаты  $\text{pH}$  и Red/Ox метрии синтезированных растворов.

Так как наименее изученным является вопрос влияния железного купороса на флотуемость пирита, то более подробно рассмотрим изменение характеристик известковых растворов при введении в них железного купороса.

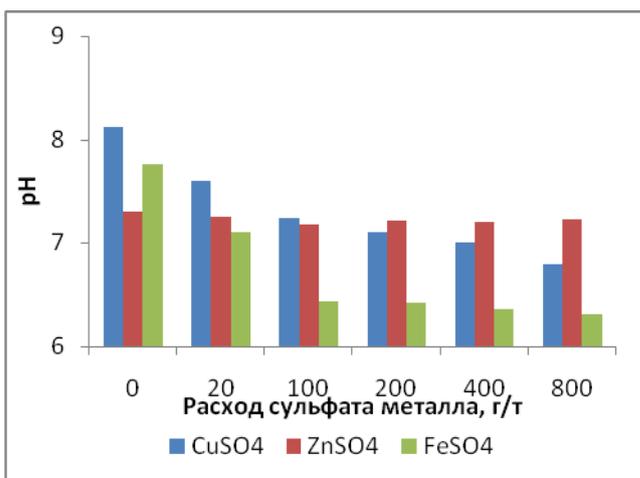
Как следует из результатов  $\text{pH}$ -метрии исследованных растворов, наиболее сильное действие на  $\text{pH}$  известковых растворов оказывает введение в них железного купороса. Введение сульфата железа в исследуемые растворы с  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$  значительно снижают их щелочность, делая растворы либо нейтральными ( $q = 20$  г/т,  $C_{\text{исх}} = 9.4 \cdot 10^{-6}$  г-моль/л,  $\text{pH} = 7.1$ ), либо близкими к нейтральным ( $q = 100 - 800$  г/т,  $C_{\text{исх}} = 4.7 \cdot 10^{-5} - 3.8 \cdot 10^{-4}$  г-моль/л,  $\text{pH} = 6.4 - 6.3$ ). Для растворов с  $\text{pH}_{\text{исх}} = 10$  резкое уменьшение  $\text{pH}$  до  $7.0 - 6.5$  наблюдается начиная с исходной концентрации сульфата железа  $C_{\text{исх}} = 1.9 \cdot 10^{-4}$  г-моль/л. При меньших концентрациях до  $4.7 \cdot 10^{-5}$  г-моль/л  $\text{pH}$  растворов либо сохраняется, либо уменьшается до  $\text{pH} = 9.5$ .

Такое уменьшение  $\text{pH}$  растворов свидетельствует о протекании реакций взаимодействия катионов железа(II) с гидроксид-ионами, сначала с образованием молекул  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$  в растворе, а затем осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

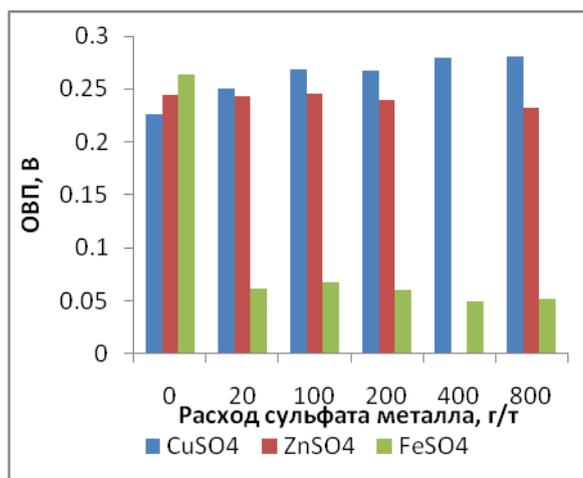
Добавки железного купороса к сильно щелочному известковому раствору при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 12$  практически не изменяют  $\text{pH}$  растворов, за исключением случая, соответствующего расходу  $800$  г/т. При этом, при добавлении сульфата железа в такие растворы их цвет меняется с белого на коричнево-бурый. Это свидетельствует об окислении гидроксида железа(II) до гидроксида железа(III).

Второй особенностью всех растворов с  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$ , содержащих сульфат железа является создание им восстановительной среды. Так, если ОВП исходного раствора извести с  $\text{pH} = 8$  составлял  $0.260$  В (отн.  $\text{AgCl}$  электрода сравнения), то уже при самой малой

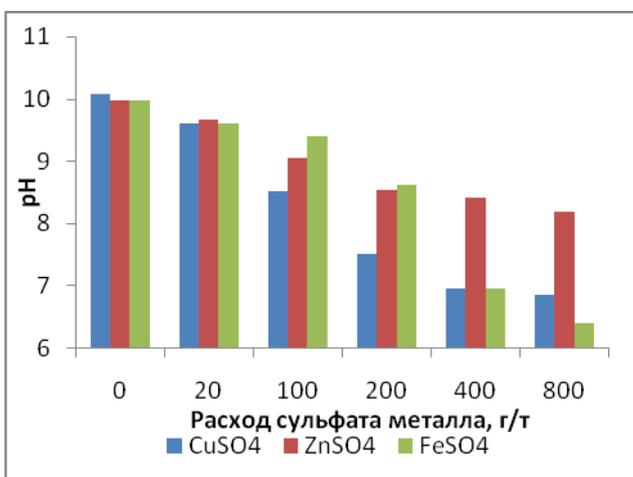
концентрации сульфата железа ( $q = 20$  г/т,  $C_{исх} = 9.4 \cdot 10^{-6}$  г-моль/л,  $pH = 7.1$ ) он уменьшился до 0.06 В.



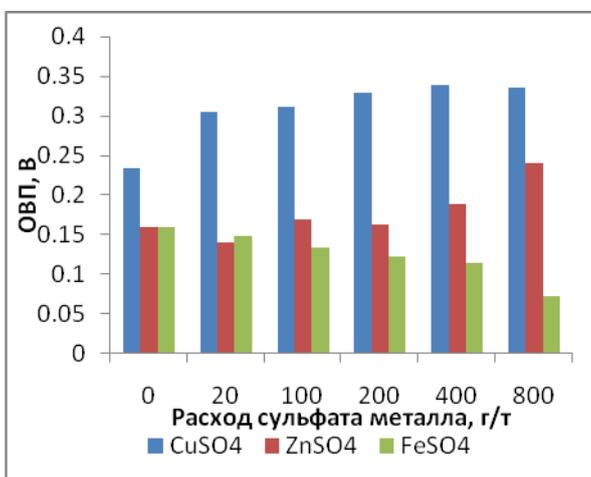
**а – pH = 8**



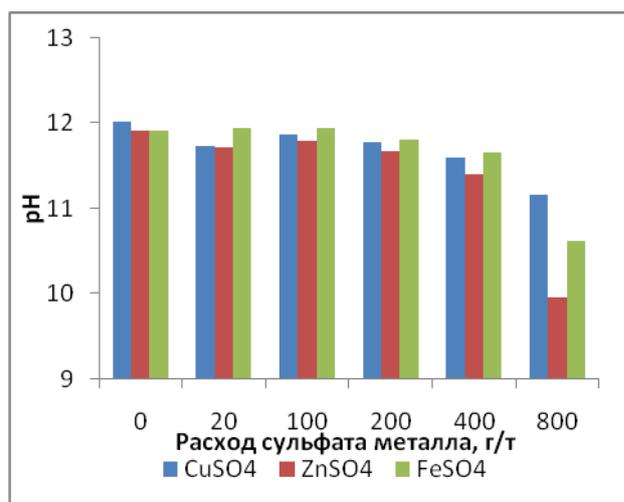
**б – pH = 8**



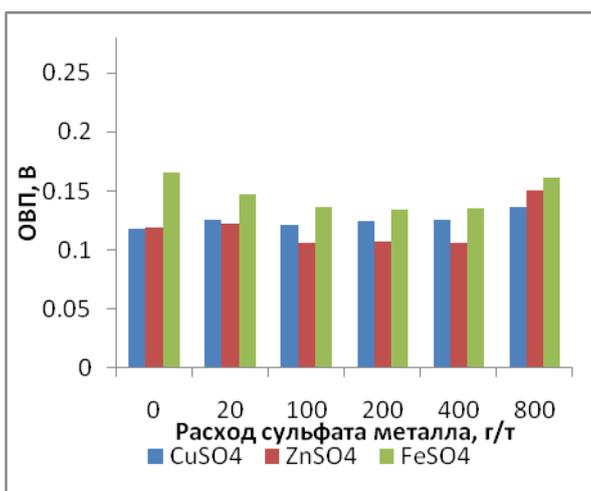
**в – pH = 10**



**г – pH = 10**



**д – pH = 12**



**е – pH = 12**

Рисунок 4.21- Результаты pH (а, в, д) и Red/Ox (б, г, е) метрии модельных растворов сульфатов меди, цинка и железа

**Таким образом,** выполненные исследования модельных растворов с  $pH_{исх} = 8$  показали, что депрессия флотации пирита железным купоросом протекает в восстановительной известковой среде, близкой к нейтральной при  $pH = 7 - 6.5$ . При  $pH = 12$  в близком к коллоидному растворе извести образуется смесь осадков гидроксидов железа(2) и железа(3), наличие которых может приводить к депрессии флотации пирита.

Особенностью влияния сульфата меди на изменение щелочности и окислительно-восстановительного потенциала растворов является то, что последовательное увеличение количества сульфата меди, вводимого в раствор с  $pH_{исх} = 8$  и 10 приводит к закономерному падению их  $pH$  либо с 8.0 до 6.8, либо с 10.0 до 6.8. Такая закономерность так же свидетельствует о возможном протекании реакций взаимодействия катионов меди(II) с гидроксид- ионами сначала с образованием молекул  $Cu(OH)_2^0$  (отсутствие осадка), а затем осадка  $Cu(OH)_2$ .

Как следует из измерений ОВП растворов, в отличие от действия сульфата железа, создающего восстановительную среду, введение сульфата меди в растворы с исходным значением  $pH = 8$  и 10 приводит к росту ОВП раствора, то есть к созданию окислительной среды.

Говоря о сульфате цинка следует отметить, что его введение в растворы с  $pH_{исх} = 8$  в любых количествах не изменяет его  $pH$  и ОВП, а его взаимодействие с гидроксид- ионами наблюдается в растворах с  $pH_{исх} = 10$ , приводящее к уменьшению значений  $pH$  и некоторому росту ОВП.

Основной особенностью сильно щелочных известковых растворов с  $pH_{исх} = 12$  является отсутствие влияния введения любого из изученных сульфатов меди, цинка и железа как на их  $pH$ , так и на окислительно-восстановительный потенциал.

#### **4.3 Исследование флотиремости пирита в присутствии осадков гидроксидов и сульфидов меди, цинка и железа**

В предыдущем параграфе была рассмотрена различная флотиремость пирита используемыми в работе собирателями при добавлении в жидкую фазу минеральной суспензии купоросов меди, цинка и железа. Из практики флотации медно-цинковых руд Урала хорошо известно, что эффективным депрессором сфалерита является смесь сульфата цинка и сульфида натрия в слабощелочной среде, близкой к  $pH = 9$  [32, 34]. Можно предположить, что указанная смесь реагентов может оказать определенное действие не только на флотацию сфалерита, но и пирита. Поэтому в данной работе так же была изучена флотиремость пирита в известковой среде с добавлением во флотационную пульпу смеси

либо медного, либо цинкового, либо железного купоросов с сернистым натрием с использованием двух сульфгидрильных собирателей.

Из рассмотрения химии взаимодействия катионов меди(2), цинка и железа(2) с анионами жидкой фазы (гидроксид- и сульфид-) ионы следует, что независимо от природы катиона в жидкой фазе параллельно могут протекать две реакции осадкообразования (4.1 и 4.2):



Известно [80], что преимущественное образование осадков, содержащих общий катион будет определяться величиной произведения растворимости осадка и равновесными концентрациями анионов, присутствующих в жидкой фазе.

В таблице 4.2 приведены значения произведений растворимости гидроксидов и сульфидов меди(2), цинка и железа(2) [80, 88, 156].

Таблица 4.2 – Произведения растворимости гидроксидов и сульфидов меди(2), цинка и железа(2)

Катион	Произведение растворимости		
	$M(OH)_2 = MOH^+ + OH^-$	$M(OH)_2 = M^{2+} + 2OH^-$	$MS = M^{2+} + S^{2-}$
$Cu^{2+}$	$2.210^{-13}$	$2.210^{-20}$	$6.310^{-36}$
$Zn^{2+}$	$1.810^{-13}$	$7.110^{-18}$	$1.610^{-24}$
$Fe^{2+}$	$510^{-10}$	$110^{-15}$	$510^{-18}$

В таблице 4.3 приведены начальные концентрации катионов меди2, цинка и железа2 и сульфид- иона при агитации пирита с купоросами и сернистым натрием. В таблице 4.4 приведены расчетные равновесные значения концентраций указанных ионов при заданных значениях pH над осадками соответствующих гидроксидов и сульфидов.

Необходимо отметить, что оба реагента (один из купоросов и сернистый натрий) подавались в камеру с суспензией пирита с заданным pH одновременно при весовом соотношении 1:1.

В отличие от катионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , анион  $S^{2-}$  образующийся при диссоциации  $Na_2S$ , гидролизуется с образованием продуктов гидролиза  $HS^-$  и  $H_2S$ . Образование данных продуктов гидролиза определяется pH раствора. Поэтому, для оценки возможности образования осадков сульфидов металлов были рассчитаны равновесные концентрации сульфид- ионов при каждом расходе сернистого натрия и pH (табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Начальная концентрация ионов при агитации пирита с купоросами и сернистым натрием

Расход, г/т		рН	Исходная концентрация, г-ион/л, г-моль/л					Равновесная концентрация S <sup>2-</sup> , г-ион/л		
MSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S		Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> S	рН=8	рН=10	рН=12
20	20	8	5.710 <sup>-6</sup>	510 <sup>-6</sup>	5.110 <sup>-6</sup>	110 <sup>-6</sup>	1.310 <sup>-5</sup>	110 <sup>-11</sup>	110 <sup>-9</sup>	110 <sup>-7</sup>
100	100	10	2.810 <sup>-5</sup>	2.510 <sup>-5</sup>	2.610 <sup>-5</sup>	110 <sup>-4</sup>	6.310 <sup>-5</sup>	610 <sup>-11</sup>	610 <sup>-9</sup>	610 <sup>-7</sup>
200	200	12	5.710 <sup>-5</sup>	510 <sup>-5</sup>	5.110 <sup>-5</sup>	110 <sup>-2</sup>	1.310 <sup>-4</sup>	110 <sup>-10</sup>	110 <sup>-8</sup>	110 <sup>-6</sup>
400	400		1.110 <sup>-4</sup>	110 <sup>-4</sup>	110 <sup>-4</sup>		2.510 <sup>-4</sup>	210 <sup>-10</sup>	310 <sup>-8</sup>	310 <sup>-6</sup>
800	800		2.310 <sup>-4</sup>	210 <sup>-4</sup>	210 <sup>-4</sup>		510 <sup>-4</sup>	510 <sup>-10</sup>	510 <sup>-8</sup>	510 <sup>-6</sup>

Таблица 4.4 – Равновесные концентрации ионов над осадками гидроксидов и сульфидов меди<sub>2</sub>, цинка и железа<sub>2</sub> (г-ион/л)

рН	OH <sup>-</sup>	M(OH) <sub>2</sub> = M <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>			MS = M <sup>2+</sup> + S <sup>2-</sup>					
		Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	CuS		ZnS		FeS	
					S <sup>2-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup>
8	110 <sup>-6</sup>	<b>2.210<sup>-6</sup></b>	7.110 <sup>-6</sup>	110 <sup>-3</sup>	310 <sup>-18</sup>	310 <sup>-18</sup>	110 <sup>-12</sup>	110 <sup>-12</sup>	210 <sup>-9</sup>	210 <sup>-9</sup>
10	110 <sup>-4</sup>	<b>2.210<sup>-12</sup></b>	<b>7.110<sup>-10</sup></b>	<b>110<sup>-7</sup></b>						
12	110 <sup>-2</sup>	<b>2.210<sup>-16</sup></b>	<b>7.11<sup>-14</sup></b>	<b>110<sup>-11</sup></b>						

Сопоставление значений исходных и равновесных концентраций представленных в таблицах ионов дает основание предположить, что образование осадков простых сульфидов меди<sub>2</sub>, цинка и железа<sub>2</sub> возможно при любых расходах медного и цинкового купороса и сернистого натрия. Что касается образования осадка сульфида железа<sub>2</sub>, то его образование невозможно при рН = 8 при всех расходах смеси реагентов и проблематично при рН = 10 и расходе каждого реагента в смеси 20 г/т.

В то же время, внесение в минеральную суспензию с указанными значениями рН катионов меди<sub>2</sub>, цинка и железа<sub>2</sub> может приводить к образованию осадков не только сульфидов, но и гидроксидов металлов. Для меди это возможно при всех исследуемых значениях рН и расходах реагентов в смеси, для цинка и железа - при рН = 10 и 12.

**Таким образом,** выполненные теоретические расчеты возможности образования осадков сульфидов и гидроксидов меди<sub>2</sub>, цинка и железа показали на принципиальную возможность образования сульфидов металлов при дозировании смеси соответствующего купороса и сернистого натрия в минеральную суспензию пирита при заданном значении рН.

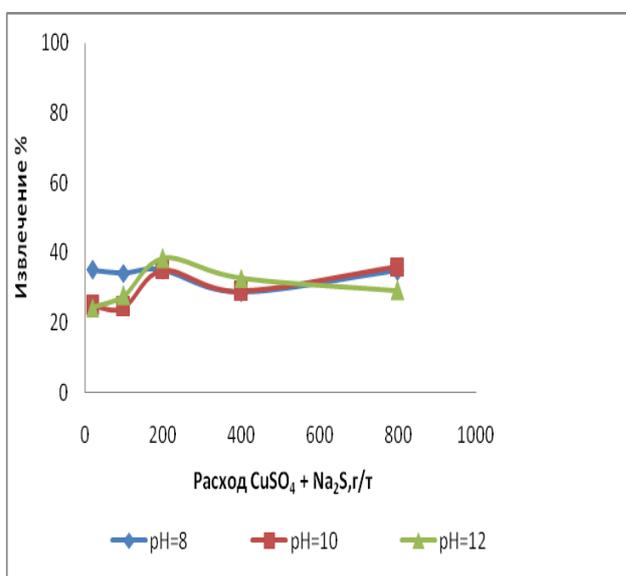
Особо следует подчеркнуть, что образование осадков сульфида и гидроксида железа проблематично при  $pH = 8$ .

В большинстве случаев в минеральной суспензии пирита может образовываться смесь осадков сульфида и гидроксида меди, цинка и в отдельных случаях – гидроксида железа.

#### 4.3.1 Действие смеси медного купороса и сернистого натрия на флотации пирита

На рисунке 4.22 представлены зависимости извлечения пирита в пенный продукт от расхода смеси медного купороса и сернистого натрия при флотации с бутиловым ксантогенатом калия (рис 46. а) и с бутиловым дитиофосфатом натрия (рис. 46.б) при  $pH = 8, 10$  и  $12$ .

а)



б)

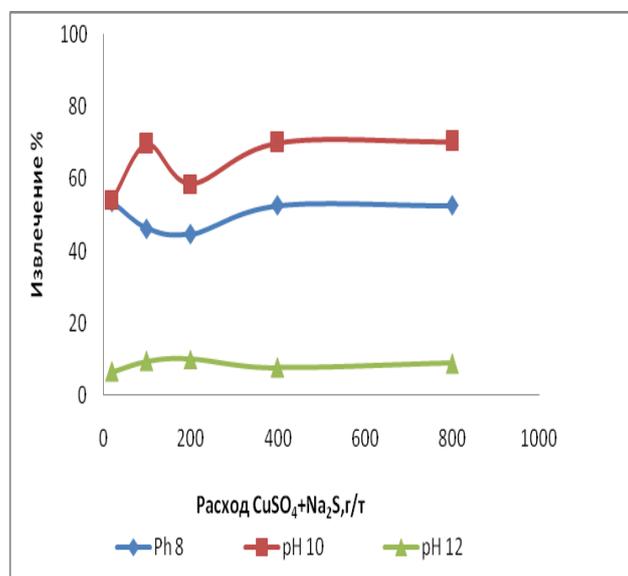


Рисунок 4.22 Флотуемость пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия (4.22а) и бутиловым дитиофосфатом натрия 4.22б) в зависимости от расхода смеси медного купороса и сернистого натрия при  $pH = 8 - 12$ .

Как следует из рисунка 4.22а, влияние смеси медного купороса и сернистого натрия на флотуемость пирита с бутиловым ксантогенатом калия слабо проявляется при всех исследованных значениях  $pH$  жидкой фазы. При этом, наблюдаемое при всех  $pH$  снижение флотуемости пирита соответствует расходу смеси, равному  $100$  г/т. При флотации с данным собирателем наблюдается слабая активация флотации пирита во всем диапазоне расходов смеси сульфата меди и сернистого натрия независимо от значения  $pH$  жидкой фазы.

При замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия

действие смеси медного купороса и сернистого натрия при разных значениях pH проявляется по-разному. Максимальная активация флотации пирита происходит при pH = 8 и расходе смеси  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$  400 г/т.

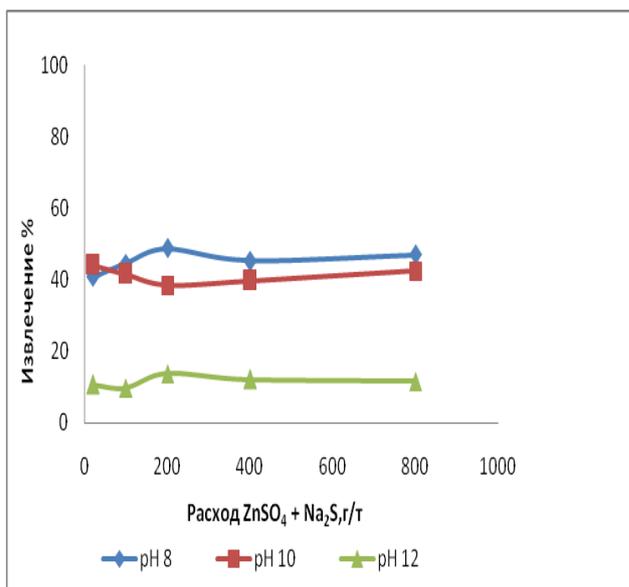
В отличие от собирательного действия ксантогената, собирательное действие дитиофосфата не проявляется при pH = 12 при добавлении во флотационную пульпу исследуемой смеси реагентов (рис. 4.22б).

**Таким образом,** выполненные исследования влияния смеси медного купороса и сернистого натрия на флотуемость пирита в слабо щелочных, щелочных и сильно щелочных средах с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия показали, что данная смесь практически не влияет на флотуемость пирита ксантогенатом. При флотации пирита с дитиофосфатом смесь оказывает активирующее действие на флотацию пирита при pH = 8, практически не влияет на флотацию при pH = 10 и 12..

#### 4.3.2 Действие смеси цинкового купороса и сернистого натрия на флотации пирита

На рисунке 4.23 представлены зависимости извлечения пирита в пенный продукт от расхода смеси цинкового купороса и сернистого натрия при флотации с бутиловым ксантогенатом калия (рис. 4.23а) и с бутиловым дитиофосфатом натрия (рис.4.23.б) при pH = 8, 10 и 12.

а)



б)

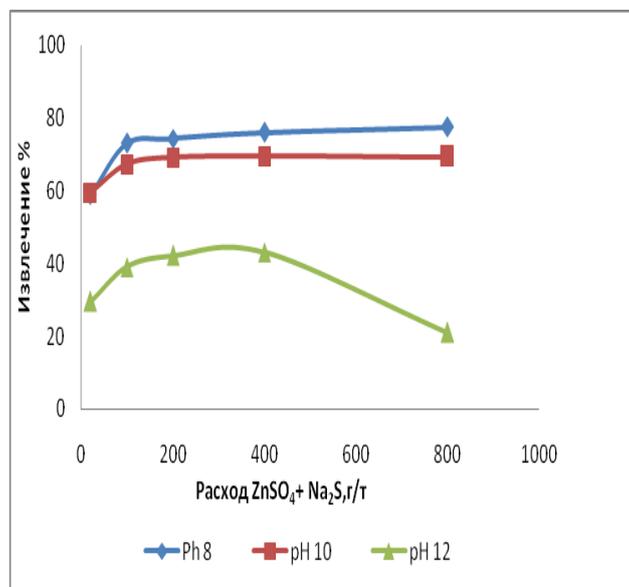


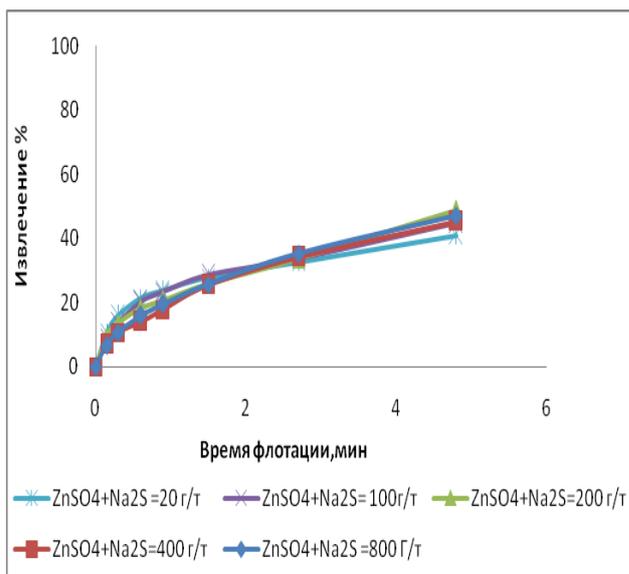
Рисунок 4.23 - Флотуемость пирита крупностью -0.074 + 0.044 мм бутиловым ксантогенатом калия (41.а) и бутиловым дитиофосфатом натрия (41.б) в зависимости от расхода смеси цинкового купороса и сернистого натрия при pH = 8 – 12.

Как следует из рисунка, при введении смеси цинкового купороса и сернистого натрия во флотационную пульпу при флотации пирита бутиловым ксантогенатом калия при  $pH = 8$  наблюдается активация флотации пирита при всех исследованных расходах смеси цинкового купороса и сернистого натрия. В случае использования смеси цинкового купороса и сернистого натрия, наибольшая депрессия флотации пирита наблюдается при его малых расходах 20 – 100 г/т. При расходе  $ZnSO_4+Na_2S$  200 г/т смесь оказывает депрессирующее действие на флотацию пирита при  $pH=10$ . В сильно щелочной среде, созданной известью ( $pH = 12$ ), наблюдается глубокая депрессия пирита при флотации с бутиловым ксантогенатом калия.

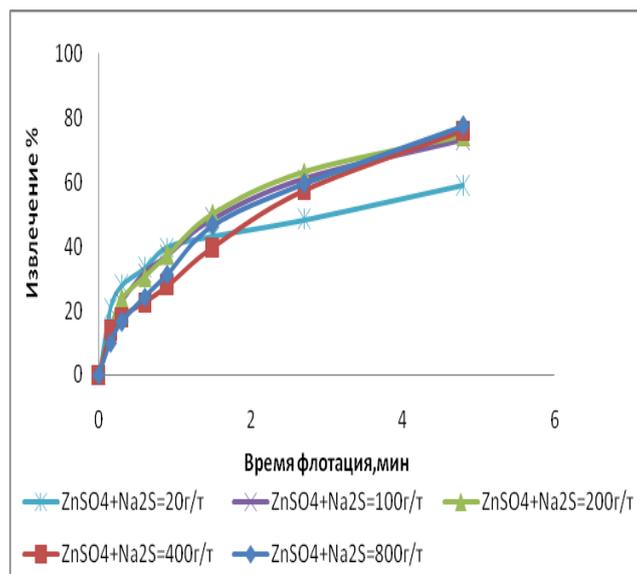
В отличие от первого случая, при замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия при  $pH = 8$  и 10 смесь цинкового купороса и сернистого натрия в целом оказывает активирующее действие на флотацию пирита (рис. 4.23б). Переход от  $pH = 8$  к  $pH = 10$  при флотации с бутиловым дитиофосфатом натрия не меняет скорости флотации пирита при всех расходах. При использовании бутилового дитиофосфата натрия добавки  $ZnSO_4+Na_2S$  800 г/т оказывает большее депрессирующее действие на флотацию пирита при  $pH=12$ .

На рисунке 4.24 представлены результаты исследования кинетики флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода смеси цинкового купороса и сернистого натрия при  $pH = 8 - 12$ .

а)

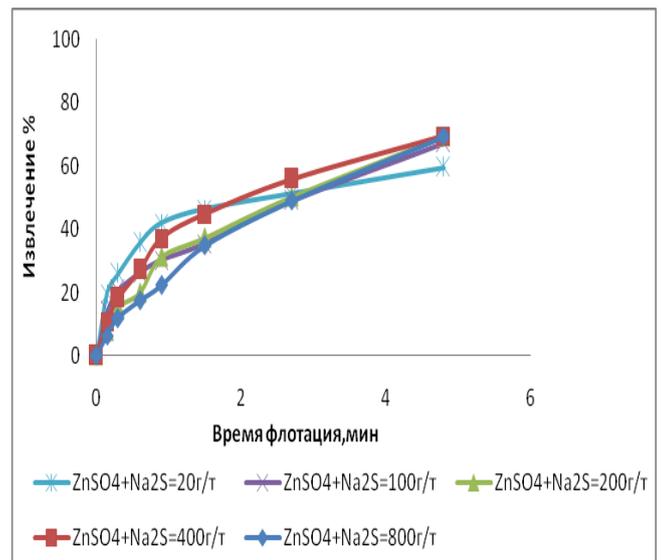
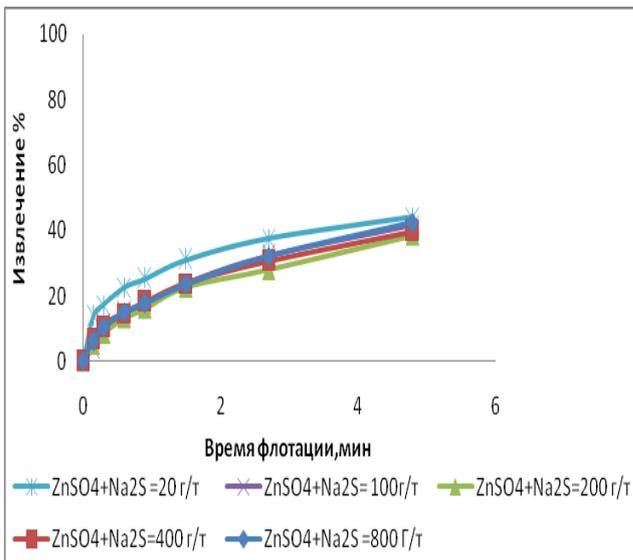


б)

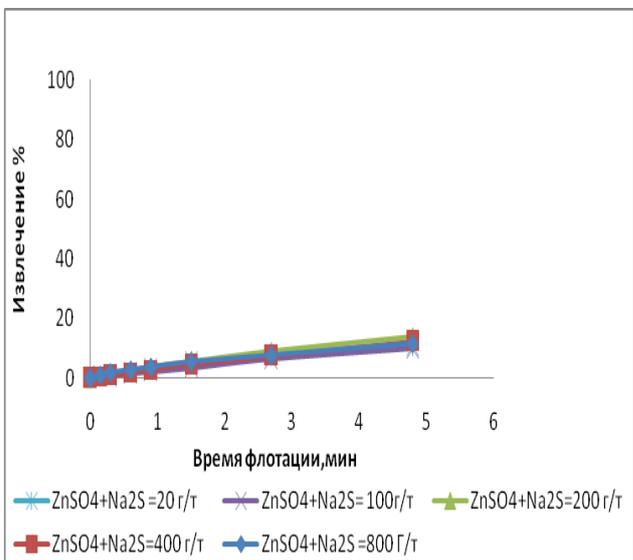


в)

г)



д)



е)

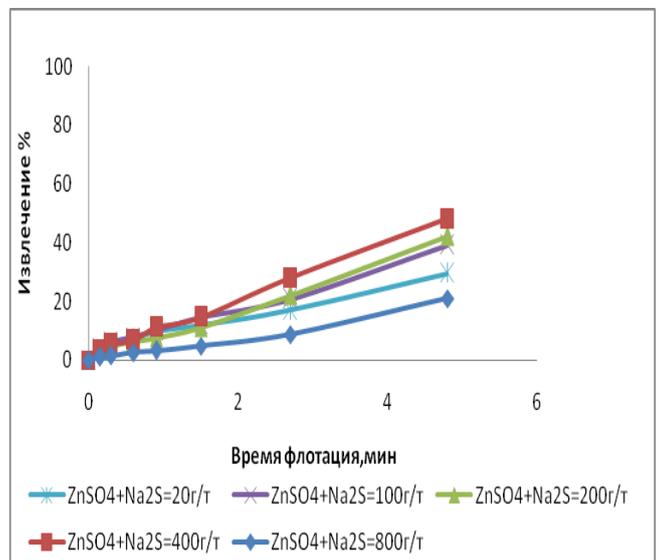


Рисунок 4.24 Кинетика флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода смеси цинкового купороса и сернистого натрия при  $pH = 8$ (а,б)  $pH=10$  (в,г) и  $pH= 12$ (д,е)

Из кинетических кривых флотации пирита, полученных при всех значениях  $pH$  (рис.4.25(а.в.д)) следует, влияние смеси цинкового купороса и сернистого натрия на флотуемость пирита с бутиловым ксантогенатом калия при разных значениях  $pH$  проявляется по разному. При  $pH = 8$  приводит к его активации флотации по сравнению с флотацией пирита с бутиловым ксантогенатом калия при расходе  $ZnSO_4+Na_2S$  200 г/т и при  $pH =10$  -20г/т соответственно.При  $pH=12$  депрессирующее действие смеси цинкового купороса сернистого натрия проявляется существенно слабее с бутиловым ксантогенатом калия.При замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия следует,что максимальная активация флотации пирита происходит при расходе цинкового купороса и сернистого натрия 400 г/т при флотации с бутиловым ксантогенатом калия.

Прирост извлечения пирита в пенный продукт составил при рН=8-77%, а рН=10-70% и при рН=12-48% соответственно.

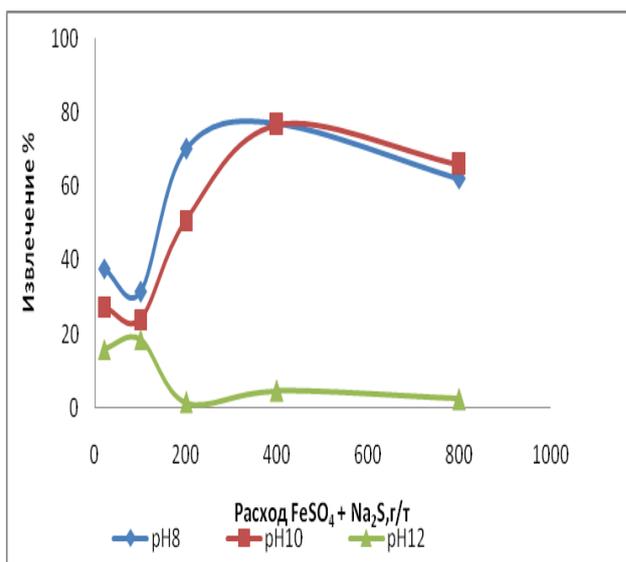
Таким образом, выполненные исследования влияния смеси цинкового купороса и сернистого натрия на флотированность пирита в слабо щелочных, щелочных и сильно щелочных средах с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия показали, что данный реагент обладает как депрессирующим, так и активирующим действием на флотацию пирита.

### 4.3.3 Действие смеси железного купороса и сернистого натрия на флотации пирита

Если в практике селективной флотации медно-цинковых руд находят применение реагентные режимы, в которых используется смесь цинкового купороса и сернистого натрия, а образование осадков гидроксида и сульфида меди<sup>2</sup> представляется возможным, то применение железного купороса и его смеси с сульфидом натрия при флотации пирита носит самостоятельное значение. Поэтому в работе было исследовано как действие железного купороса в щелочной среде ( параграф 4.2.4), так и его смеси с сернистым натрием.

На рисунке 4.25 представлены зависимости извлечения пирита в пенный продукт от расхода смеси цинкового купороса и сернистого натрия при флотации с бутиловым ксантогенатом калия (рис. 4.25.а) и с бутиловым дитиофосфатом натрия (рис. 4.25 б) при рН = 8, 10 и 12.

а)



б)

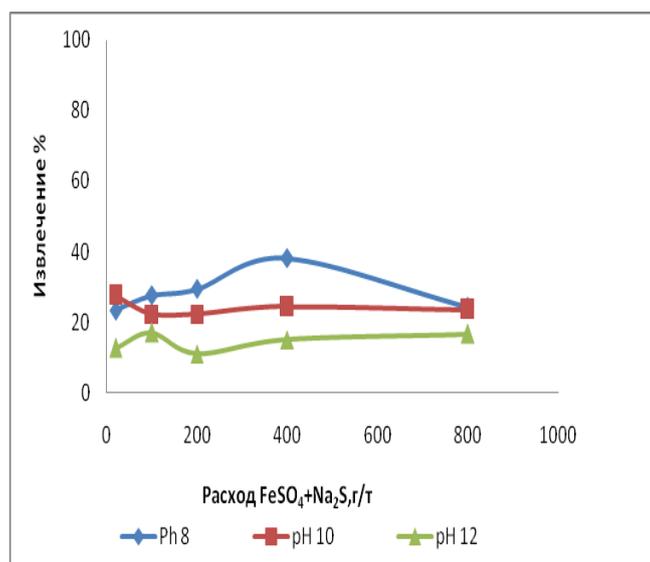


Рисунок 4.25 - Флотированность пирита крупностью -0.074 + 0.044 мм бутиловым ксантогенатом калия (4.26а) и бутиловым дитиофосфатом натрия (4.26б) в зависимости от расхода смеси железного купороса и сернистого натрия при рН = 8 – 12.

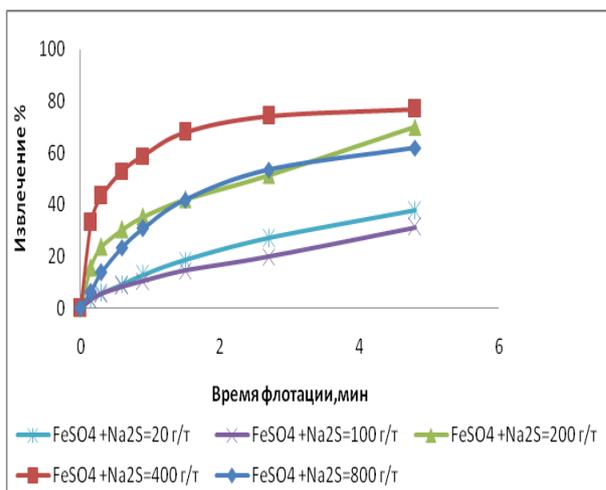
Как следует из рисунка 4.25а, влияние смеси железного купороса и сернистого натрия

на флотирuemость пирита с бутиловым ксантогенатом калия при разных значениях pH проявляется по разному. Введение малых количеств смеси (100 г/т) при pH = 8 и 10 приводит к его депрессии флотации с бутиловым ксантогенатом калия. Увеличение расхода смеси приводит к резкой активации флотации пирита. Максимальная активация флотации пирита происходит при pH = 8 и 10 и расходе медного купороса 400 г/т.

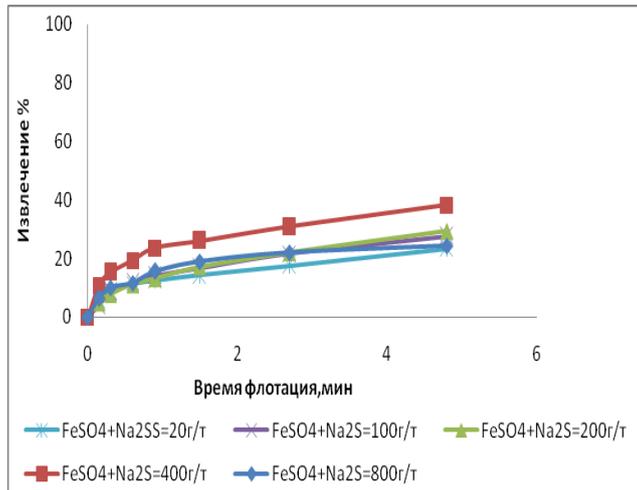
При замене бутилового ксантогената калия на бутиловый дитиофосфат натрия активирующее действие смеси железного купороса и сернистого натрия проявляется существенно слабее при всех исследованных значениях pH жидкой фазы (рис.4.25б.).

На рисунке 4.26 представлены результаты кинетики флотации пирита ксантогенатом и аэрофлотом при введении во флотационную пульпу смеси железного купороса и сернистого натрия. Как и прежде, исследования выполнены на пирите крупностью -0.074 + 0.044 мм. При pH = 8 – 12.

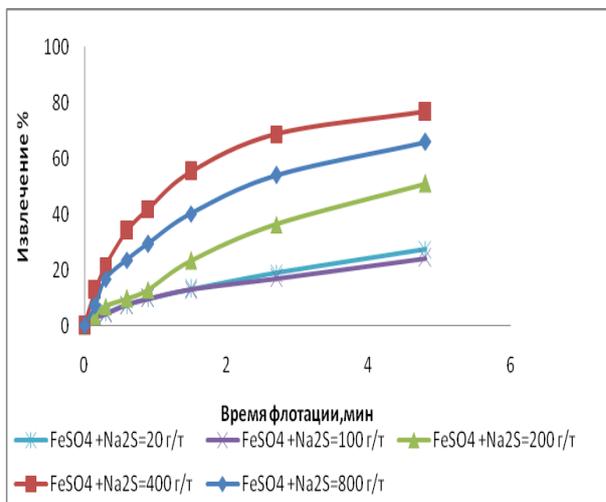
а)



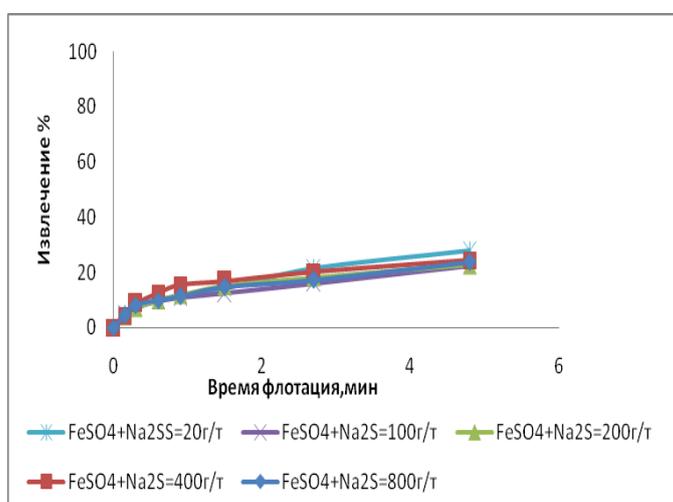
б)



в)

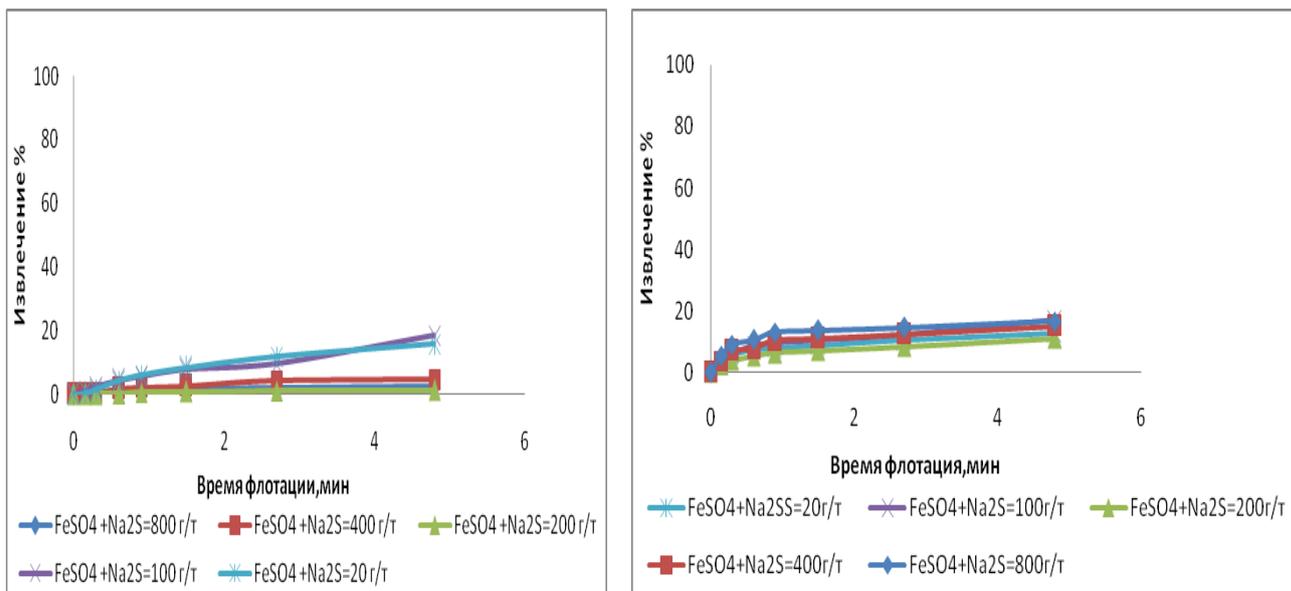


г)



д)

е)



Рисисунок 4.26 Кинетика флотации пирита крупностью  $-0.074 + 0.044$  мм бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расхода смеси железного купороса и сернистого натрия при  $\text{pH} = 8$ (а,б)  $\text{pH}=10$  (в,г) и  $\text{pH}= 12$ (д,е)

Исследования кинетики флотации пирита в присутствии смеси сульфата железа<sup>2</sup> и сульфида натрия показали, что данная смесь больше проявляет себя при флотации пирита бутиловым ксантогенатом калия, чем при флотации с бутиловым дитиофосфатом натрия.

Наибольшая разница действия смеси на флотацию пирита с указанными собирателями проявляется при  $\text{pH} = 10$ . Напротив, при  $\text{pH} = 12$ , смесь проявляет свои сильные депрессирующие свойства при флотации пирита с бутиловым ксантогенатом калия.

#### Выводы по галаве

- При сопоставимых мольных расходах собирателей, при  $\text{pH} = 8$  бутиловый ксантогенат калия и дибутилдитиофосфат натрия проявляют близкое собирательное действие при флотации пирита флотационной крупности. При  $\text{pH} 10$  и  $12$  собирательное действие дибутилдитиофосфата натрия сильнее чем бутилового ксантогената калия.
- При флотации шламовых фракций пирита при  $\text{pH} 8$  и  $10$  собирательное действие обоих собирателей сопоставимо, а при  $\text{pH} = 12$  бутиловый ксантогенат калия явился более сильным собирателем, чем дибутилдитиофосфат натрия.
- При флотации крупных зерен пирита при всех изученных значениях  $\text{pH}$  дибутилдитиофосфат натрия явился более сильным собирателем, чем бутиловый ксантогенат калия.
- При необходимости предотвращения активации флотации пирита катионами меди при  $\text{pH} = 10$  (медно-цинковая флотация) и  $\text{pH} = 12$  (цинковая флотация) следует отдавать предпочтение бутиловому дитиофосфату натрия. При проведении коллективной

флотации сульфидов при  $pH = 8$  необходимо отдавать предпочтение бутиловому ксантогенату калия.

- Цинковый купорос обладает как депрессирующим, так и активирующим действием на флотацию пирита. Исходя из реагентных режимов медной и медно-пиритной флотации уральских медно-цинковых руд, когда депрессия флотации сфалерита проводится цинковым купоросом при  $pH = 8 - 9$  при его расходе 700 и более г/т, выше представленные результаты позволяют сделать выбор собирателя, исходя из цели флотации пирита в данной операции.
- С целью обезжелезнения цинкового концентрата целесообразно использовать железный купорос в сильно щелочных известковых средах при расходах более 400 г/т с применением в качестве собирателя бутилового ксантогената калия.
- Выполненные исследования влияния смеси всех купоросов и сернистого натрия на флотируемость пирита в слабо щелочных, щелочных и сильно щелочных средах с бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия показали, что данный реагент обладает как депрессирующим, так и активирующим действием на флотацию пирита.

## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА И ОСАДОК ИХ ГИДРООКСИДОВ И СУЛЬФИЛОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАНОЙ РУДЫ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

### 5.1 Описание объекта исследований

Укрупненные лабораторные исследования действия катионов железа<sup>2</sup> в щелочной среде и смеси железного купороса с сернистым натрием выполнялись на рядовой пробе медно-цинковой колчеданной руды подземной добычи.

Руда представляет собой тонкозернистый серный колчедан с прожилками и включениями халькопирита и тонким проращением сфалерита. В таблице 5.1 представлены усредненные характеристики руды.

Таблица 5.1 – Усредненные характеристики руды.

Наименование руды	Коэффициент крепости по Протодьяоу	Коэффициент разрыхления	Влажность, %	Удельный вес, т/м <sup>3</sup>	Объемный вес, т/м <sup>3</sup>
Сплошной медный и медно-цинковый колчедан	14-16	1,5	3-5	3,5-4,5	2,3-2,8

Главный рудообразующий минерал месторождения – **пирит**, содержащийся в количестве 46-78%, в виде мелких и среднекристаллических образований. **Халькопирит** составляет 10-16%, выделяется в виде прожилков и ксеноморфных выделений между зернами пирита, мелких включений в пирите. **Сфалерит** составляет до 5,5% от массы руды, образует среднезернистые агрегаты или находится в тонком срастании с халькопиритом и пиритом.

В рудах установлено более 40 химических элементов. Главными полезными компонентами являются: медь, цинк, сера. Наиболее характерными второстепенными и редкими элементами – примесями руд являются: золото, серебро, свинец, барит, селен, теллур, галлий, германий, таллий, кадмий, индий, висмут, кобальт. Часть этих элементов извлекается при комплексной переработке руд. Вредными элементами-примесями является мышьяк, фтор.

**Медь** – является главным полезным элементом руд. Основные минералы меди – халькопирит, блеклая руда, борнит, ковеллин. Второстепенные – халькозин, хальконтит, феррохальконтит, бронаноит.

**Цинк** – второй по промышленной ценности элемент. Главным минералом цинка является сфалерит, незначительные его количества связаны с цинкосодержащими блеклыми рудами.

**Сера** – является самым распространенным элементом. Главными его носителями являются – пирит, халькопирит, сфалерит, борнит, блеклая руда, барит.

**Золото** и серебро - для месторождения характерны более высокие содержания золота и серебра по сравнению с другими колчеданными месторождениями Южного Урала.

Содержание серебра в рудах в 10-15 раз обычно выше, чем среднее содержание золота. В рудах установлены собственные минеральные формы золота и серебра: самородное золото и серебро, электрум, гессит, креннерит.

Руды месторождения характеризуются отчетливо выраженной неоднородностью минерального состава. К настоящему времени на месторождении установлено более 65 минералов, в том числе более 40 рудных.

**Пирит** – является самым распространенным рудным минералом, слагает основную массу сплошных и прожилково-вкрапленных руд. Преобладающая форма выделений пирита – зерна и зернистые агрегаты, реже изоморфные кристаллы – кубы, пентагон-додекаэдры, октаэдры. Кристаллы пирита обычно несколько коррозированы и содержат большое количество включений халькопирита, сфалерита, борнита.

**Халькопирит** – содержание в различных промышленных сортах руд колеблется в широких пределах – от долей процента до 50-60%. Выделяется в виде крупных сплошных зерен, ксеноморфных выделений между зернами пирита, микроскопических мелких включений в пирите, сфалерите, блеклой руде. Халькопирит находится в тесных парагенетических ассоциациях со всеми сульфидами и образует с ними тонкие взаимопрорастания.

**Сфалерит** – его содержание в различных промышленных сортах руд от долей до 60-70%. Сфалерит образует, сплошные зернистые агрегаты или находится в тонком прорастании с халькопиритом, блеклой рудой, борнитом.

**Самородное золото** – встречается во всех типах руд. Самородное золото находится в тесных парагенетических ассоциациях со всеми сульфидами, кварцем и борнитом. Размеры золотин колеблются от нескольких микрон до миллиметров.

**Самородное серебро** – является редкостью и встречено в виде включений в блеклых рудах. Размеры их не превышают 2-3 микрона. Редко встречаются выделения серебра, образующие структуру распада твердых растворов в электруме.

**Кварц** – наиболее распространенный минерал среди руд и вмещающих пород. Выделяются его многочисленные генерации. Основные формы выделения минерала: зернистые агрегаты, отдельные вкрапления, жилы, реже – изоморфные кристаллы. Довольно редко встречаются опал и халцедон.

**Кальцит** – широко распространен, особенно в брекчиевидных рудах, где совместно с кварцем он нередко входит в состав цемента или пропитывает сплошную руду.

**Барит** – является широко распространенным минералом среди сплошных и прожилково-вкрапленных руд, наибольшая его часть сосредоточена в медно-цинковых рудах, где он ассоциирует со сфалеритом.

Среднее содержание меди в пробах составило 1.15%, цинка – 0.85% и железа – 24%.

На рисунке 5.1 изображены фотографии исходных кусков (рис. 5.1б) и подготовленной к измельчению пробы руды (рис. 5.1.а)



Рисунок 5.1 – Фотографии исходных кусков пробы (а) и подготовленной к измельчению пробы(б) медно-цинковой колчеданной руды.

**Подготовка пробы** к исследованиям проводилась по стандартной методике усреднения и сокращения и дробления валовой пробы массой 250 кг [95] до частных проб массой 1 кг.

**Лабораторные флотационные опыты** проводились на частных пробах руды массой 1 кг в лабораторной механической флотационной машине МЕХАНОБР с объемом камеры 3 л.

Схема проведения опытов и реагентные режимы флотации описаны в главе 2. (параграф 2.5.2). При подаче во флотацию смеси одного из купоросов и сернистого натрия, весовое соотношение реагентов в смеси составляло 1:1. Например, если установлен расход смеси, равный 100 г/т, то это значит, что во флотационную камеру подано 100г/т купороса и 100 г/т сернистого натрия.

Действие купоросов меди, цинка и железа и их смесей с сернистым натрием изучалось в медной флотации (медная головка) и в медно-цинковой флотации в открытом цикле (рис. 2.7, 5.2).

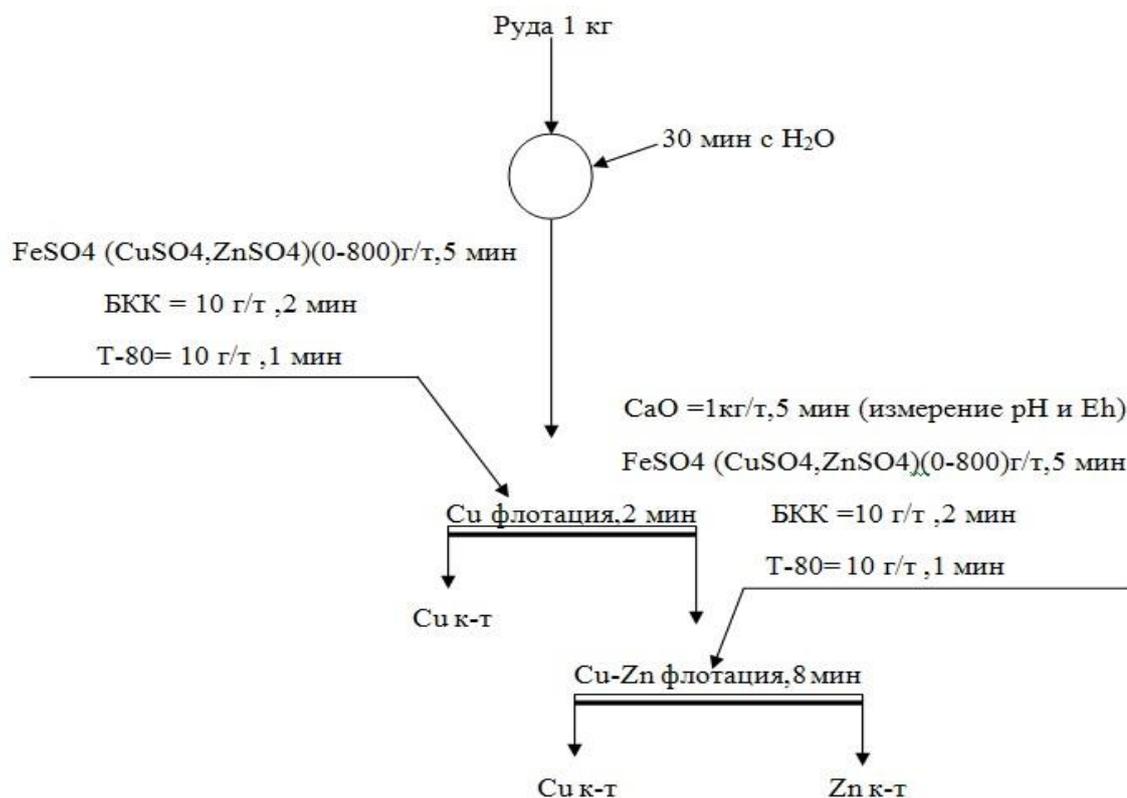


Рисунок 5.2 – Схема и реагентный режим проведения укрупненных лабораторных исследований флотации медно-цинковой руды

При изучении действия каждого из купоросов и их смесей с сернистым натрием ставилось три серии опытов:

1. без подачи купоросов и их смеси с сернистым натрием в медную флотацию и медно-цинковую флотацию,
2. с подачей купоросов и сернистого натрия только в медную флотацию
3. с подачей купоросов и сернистого натрия и в медную и медно-цинковую флотацию.

## 5.2 Исследование влияния катионов железа на флотацию медно-цинковой колчеданной руды

**Стандартный режим флотации.** В таблицах 5.2 и 5.3 приведены обобщенные результаты флотации медно-цинковой руды в «стандартном режиме». В таблице 5.2 приведены технологические показатели медной флотации, а в таблице 5.5 – медно-цинковой. Извлечение в концентраты посчитаны от руды.

Как следует из схемы флотации, в данных сериях опытов не проводилась подача активатора флотации цинка – медного купороса.

Таблица 5.2 – Технологические показатели медной флотации

№, № опыта	Содержание в руде, %			Выход, Кон-та Cu флотации	Содержание в концентрате Cu флотации, %			Извлечение в концентрат Cu флотации, %		
	Cu	Fe	Zn		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	1,33	24,64	1,55	0,88	3,49	29,71	-	2,31	1,06	-
2	1,56	26,54	0,93	0,72	1,92	28,34	1,10	0,89	0,77	0,85
5	1,2	25,37	0,91	0,51	2,69	29,31	1,10	1,14	0,59	0,62
8	1,11	23,74	1,01	0,8	2,41	28,25	1,31	1,74	0,95	1,04
11	0,83	24,71	0,47	0,66	2,25	25,57	1,52	1,79	0,68	2,13
17	1,09	24,94	0,9	1,08	1,93	24,65	1,08	1,91	1,07	1,30
20	1,35	26,68	0,96	1,26	1,52	24,26	1,01	1,42	1,15	1,33
23	1,08	23,98	0,86	0,37	4,30	29,25	1,35	1,47	0,45	0,58
Ср. зн.	1,19	25,07	0,95	0,79	2,564	27,42	1,21	1,584	0,84	1,12
S <sup>2</sup>	0,049	1,162	0,087	0,084	0,845	4,969	0,034	0,203	0,064	0,288
S	0,220	1,0778	0,294	0,290	0,919	2,229	0,185	0,450	0,254	0,536

Таблица 5.3 – Технологические показатели медно-цинковой флотации

№, № опыта	Содержание в руде, %			Выход, Кон-та Cu-Zn флотации	Содержание в концентрате Cu-Zn флотации, %			Извлечение в концентрат Cu-Zn флотации, %		
	Cu	Fe	Zn		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	1,33	24,64	1,55	6,14	13,31	24,34	-	61,45	6,06	-
2	1,56	26,54	0,93	10,80	7,34	31,09	1,36	50,82	12,65	15,79
5	1,2	25,37	0,91	9,94	7,33	33,41	1,45	60,72	13,09	15,83
8	1,11	23,74	1,01	10,28	5,05	33,98	1,32	46,77	14,71	13,44
11	0,83	24,71	0,47	3,95	10,92	30,15	4,03	51,97	4,82	33,86
17	1,09	24,94	0,9	5,83	6,20	32,21	1,37	33,12	7,53	8,87
20	1,35	26,68	0,96	3,68	14,43	26,78	2,88	39,34	3,69	11,04
23	1,08	23,98	0,86	8,43	8,56	32,74	2,37	66,82	11,51	23,23
Ср. зн.	1,19	25,07	0,95	7,38	9,14	30,59	2,11	51,38	9,26	17,44
S <sup>2</sup>	0,049	1,162	0,087	8,165	11,538	11,53	1,086	132,23	17,84	73,18
S	0,220	1,0778	0,294	2,857	3,397	3,395	1,042	11,499	4,22	8,554

На рисунке 5.3 представлены гистограммы распределения извлечения меди, цинка и железа в концентраты медной флотации (рис. 5.3а) и медно-цинковой флотации (рис. 5.3б).

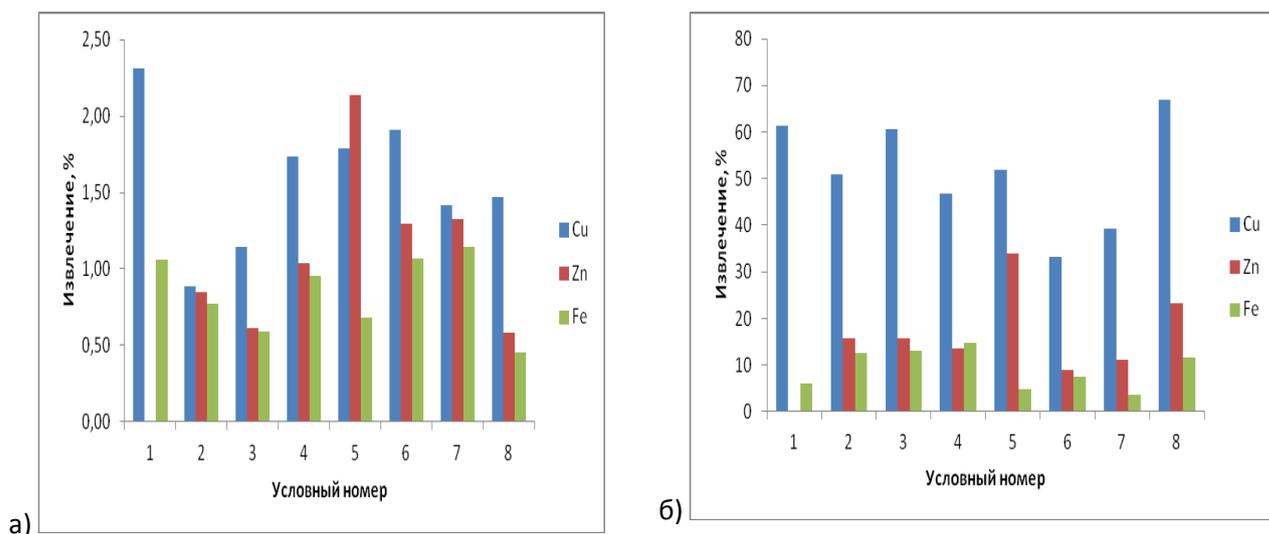


Рисунок 5.3 - Гистограммы распределения извлечения меди, цинка и железа в концентраты медной флотации (а) и медно-цинковой флотации (б).

Анализ таблиц и рисунка показывает, что наибольшей флотируемостью как в первой, так и во второй флотации характеризуются минералы меди. При этом, в медно-цинковой флотации ее извлечение достигает до 70%.

Минералы цинка в исследуемых операциях флотации ведут себя по разному. Если в медной флотации извлечение цинка в концентрат сопоставимо с извлечением меди, то в медно-цинковой флотации извлечение цинка примерно в 5 раз меньше извлечения меди. Извлечение пирита в медной флотации сопоставимо с извлечением цинка, в медно-цинковой флотации пирит в концентрат извлекается меньше, чем цинк.

На рисунке 5.4 представлены гистограммы распределения степени концентрации меди, цинка и железа в те же самые концентраты.

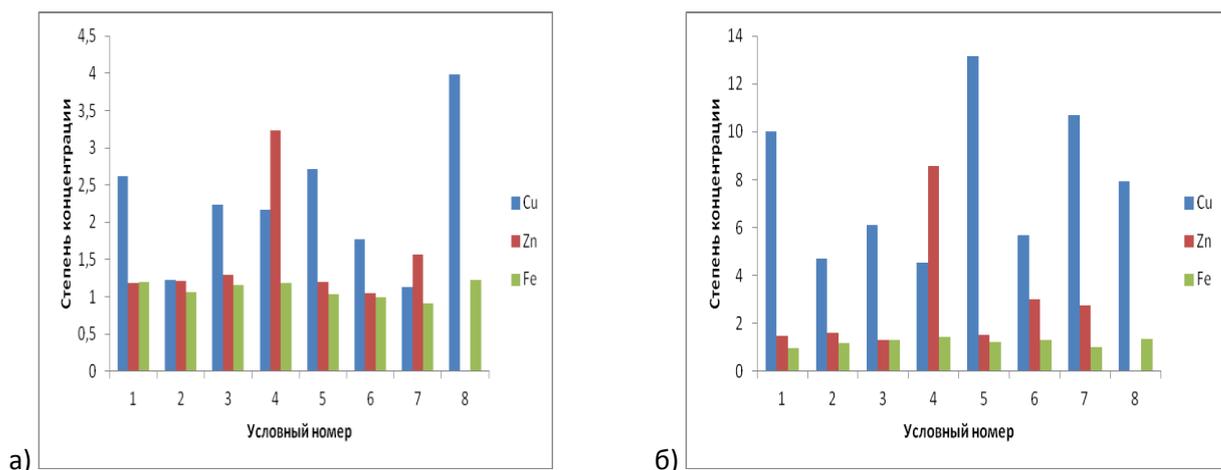


Рисунок 5.4 – Гистограммы распределения степени концентрации меди, цинка и железа в концентраты медной (а) и медно-цинковой (б) флотации

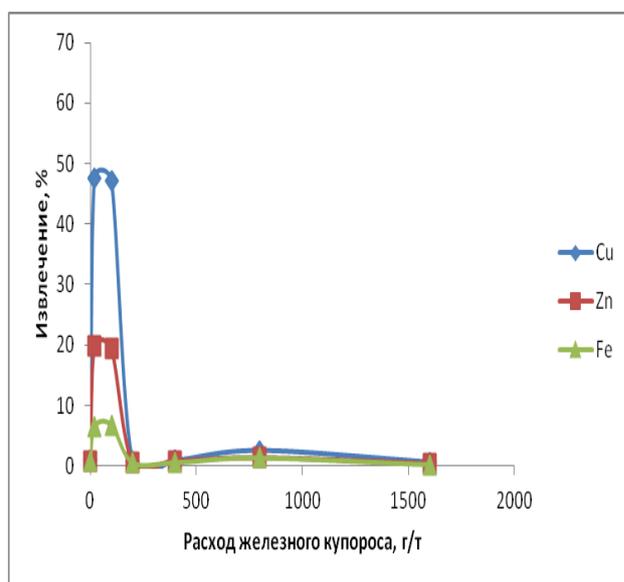
Из рисунка следует, что наиболее концентрируется в концентраты медь. При этом, степень ее концентрации в концентрат медно-цинковой флотации достигает 10 и более.

Степень концентрации цинка и железа в оба концентрата примерно равны и не превышают 1.5 – 2.

Выполненный анализ результатов данной серии опытов показал, что в целом, медная флотация проб исследуемой руды недостаточно эффективна и не достигает заданной цели выделения богатых медью фракций в голове процесса. Протекание медно-цинковой флотации в установленном реагентном режиме происходит в режиме медной флотации, в которой извлечение цинка в коллективный медно-цинковый концентрат незначительно.

**Результаты исследований действия железного купороса** на флотацию меди, цинка и пирита в медной и медно-цинковой флотации представлены на рисунке 5.5. На рисунке 5.6 изображены зависимости содержания меди, цинка и железа в концентратах медной (а) и медно-цинковой флотаций. В данной серии опытов железный купорос подавался только в медную флотацию.

а)



б)

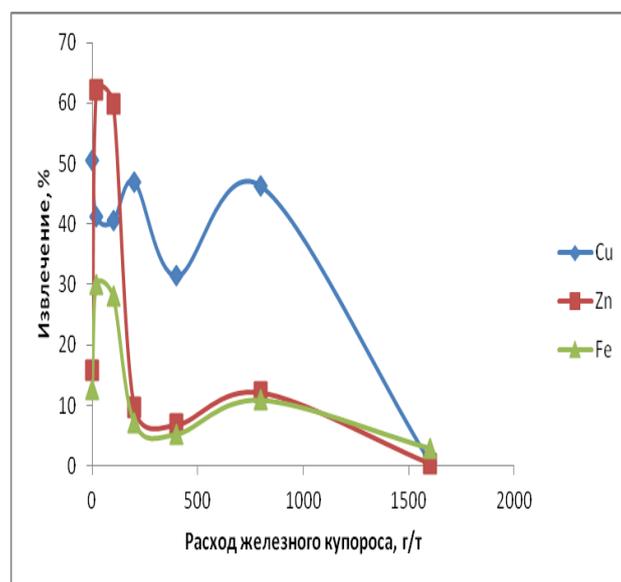


Рисунок 5.5 - Зависимость извлечения меди, цинка и железа от расхода железного купороса в концентраты медной (а) и медно-цинковой (б) флотаций колчеданной медно-цинковой руды

Из рисунка 5.5 (а) следует, что введение железного купороса во флотационную пульпу медной флотации при малых расходах реагента (20 г/т, 100 г/т) производит активирующее действие на флотацию меди, цинка и пирита. Это проявляется в резком увеличении извлечения всех металлов в концентрат медной флотации. Особенно сильная активация наблюдается для флотации меди, а наименьшая – для флотации пирита. Повышение расхода железного купороса до 200 г/т и более приводит к резкой депрессии флотации всех металлов.

а)

б)

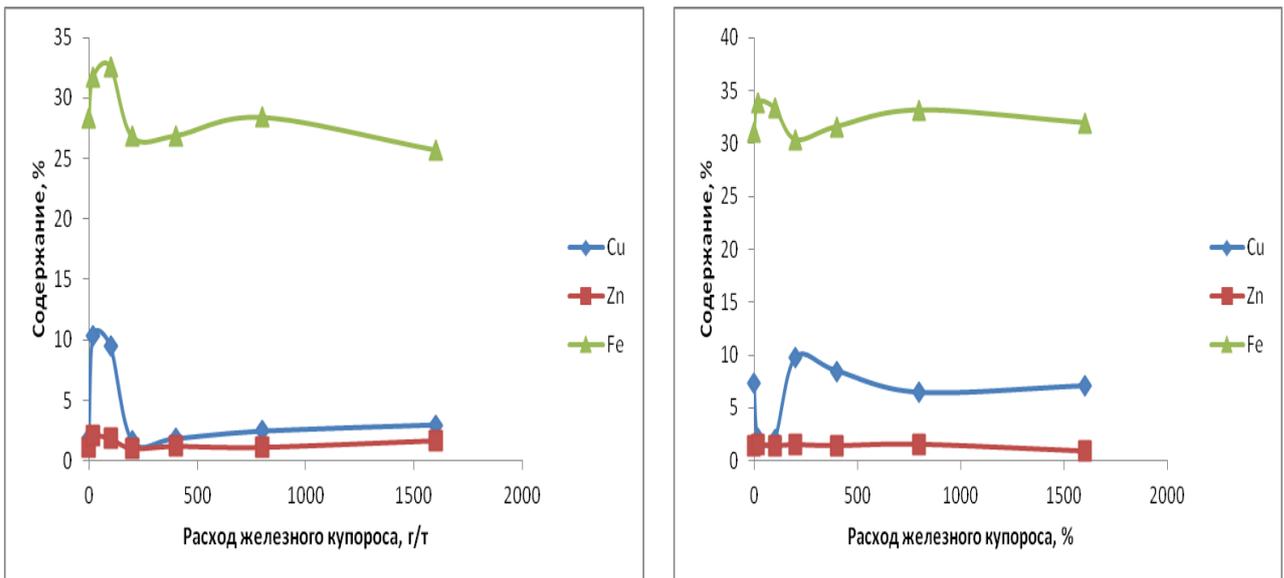


Рисунок 5.6 - Зависимость содержания меди, цинка и железа от расхода железного купороса в концентратах медной (а) и медно-цинковой (б) флотаций колчеданной медно-цинковой руды

Как следует из рисунка 5.6, наряду с извлечением, введение железного купороса в пульпу медной флотации оказывает влияние и на качество медного (а) и медно-цинкового (б) концентратов. При этом, в медной флотации наблюдается полная симбатность кривых извлечения и качества. В медно-цинковой флотации при малых расходах собирателя происходит ухудшение качества концентрата по меди. Увеличение расхода железного купороса в медной флотации до 200 г/т приводит как к росту извлечения меди в медно-цинковый концентрат, так и увеличению содержания меди в этом концентрате.

**Таким образом,** введение во флотационную пульпу медной флотации железного купороса может привести как к активации флотации (малые расходы, до 100 г/т), так и к полной депрессии флотации (большие расходы) всех минералов меди, цинка и железа как в медной, так и в медно-цинковой флотации медно-цинковой руды.

На рисунках 5.7 и 5.8 изображены зависимости извлечения (рис. 5.7) и содержания (рис. 5.8) меди, цинка и железа в концентратах медной (а) и медно-цинковой флотаций для случаев, когда железный купорос подавался в равных расходах как в первую, так и во вторую флотации.

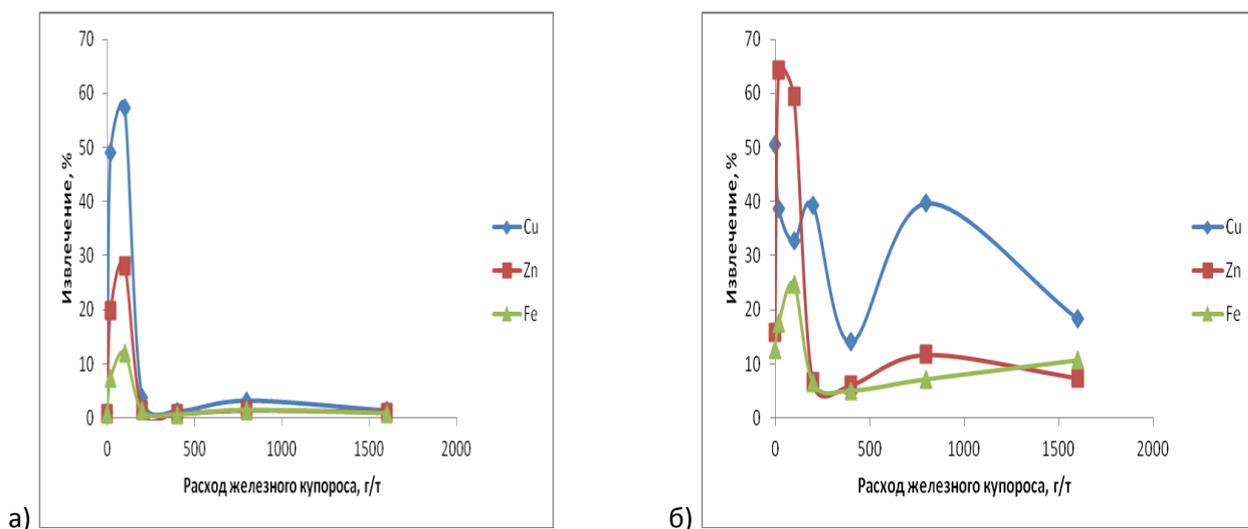


Рисунок 5.7 - Зависимость извлечения меди, цинка и железа от расхода железного купороса в концентраты медной (а) и медно-цинковой (б) флотациях колчеданной медно-цинковой руды

Как и следовало ожидать, подача железного купороса в медную флотацию не изменила ее технологических показателей по сравнению с показателями, полученными в предыдущей серии. Это следует из сравнения рис. 5.5а и 5.7а.

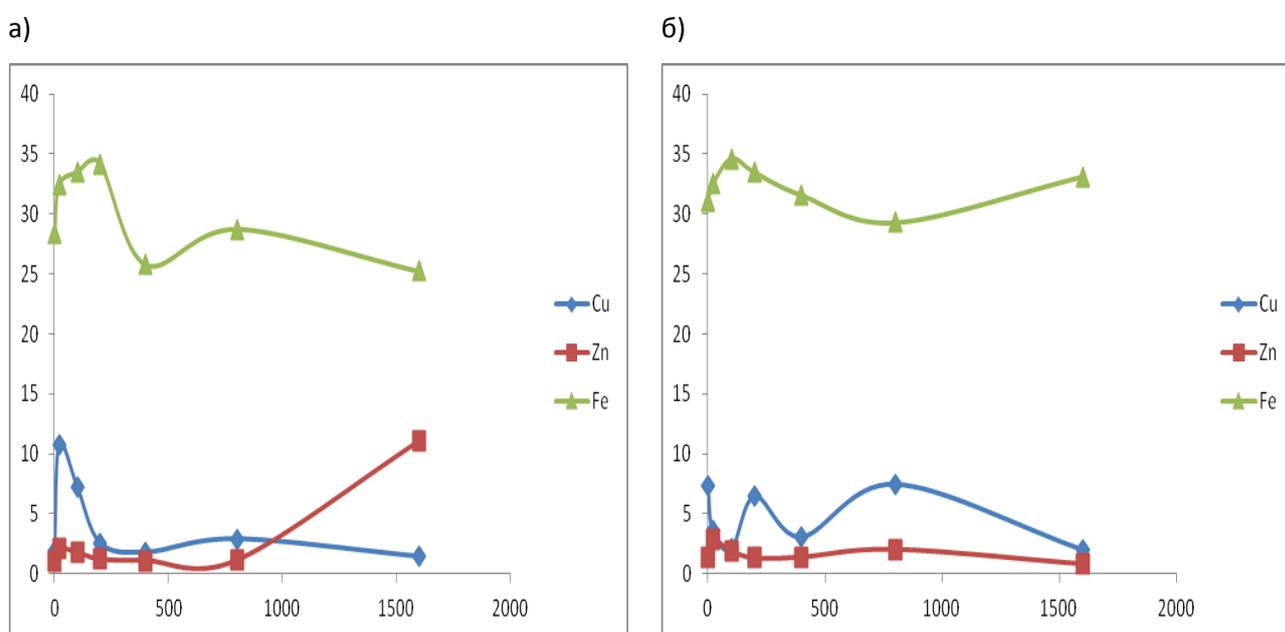


Рисунок 5.8 - Зависимость содержания меди, цинка и железа от расхода железного купороса в концентратах медной (а) и медно-цинковой (б) флотаций колчеданной медно-цинковой руды

Подача железного купороса в операцию медно-цинковой флотации сказалась на флотуемости медных минералов, что проявилось в депрессии их флотации особенно при расходах железного купороса 400 г/т в каждую флотацию. Как и в предыдущем случае,

малые расходы железного купороса приводят к существенной активации флотации минералов цинка и к меньшей, чем в предыдущей серии активации пирита.

**Таким образом,** выполненные исследования флотации медно-цинковой руды показали, что введение операций кондиционирования подготовленной к медной флотации пульпы с железным купоросом дает определенный технологический эффект, проявляющий себя при малых расходах реагента. Это проявляется как в повышении извлечения меди и повышения качества медного концентрата. Добавки того же реагента в щелочную пульпу перед медно-цинковой флотацией так же дает улучшение технологических показателей этой операции, особенно по цинку.

Выполненные укрупненные лабораторные исследования дают основание рекомендовать использовать данный реагент в аналогичных операциях флотации на одной из Уральских обогатительных фабрик, перерабатывающих колчеданные медно-цинковые руды.

### **5.3 Исследование влияния смеси железного купороса и сернистого натрия на флотацию медно-цинковой колчеданной руды**

Флотационными исследованиями на пирите (параграф 4.3.2) показано, что смесь железного купороса с сернистым натрием оказывает активирующее действие на флотацию пирита при  $\text{pH} = 8$  и  $10$ . Напротив, при  $\text{pH} = 12$  та же смесь реагентов глубоко депрессирует пирит. Поэтому данное поведение пирита при введении во флотационную пульпу смеси железного купороса и сернистого натрия было изучено при проведении укрупненных лабораторных исследованиях флотации на пробах выше описанной колчеданной медно-цинковой руды. Схема флотационных опытов приведена выше на рисунке 5.2.

В отличие от предыдущих исследований, в операции флотации подавался не один железный купорос, а его смесь с сернистым натрием в весовом соотношении 1:1, что соответствует мольному отношению 3:1. Такое мольное отношение предполагает избыток концентрации катионов железа<sup>2</sup> в жидкой фазе по сравнению с концентрацией сульфид-ионов. Поэтому можно предположить, что введение данной смеси в медную и медно-цинковую флотации может приводить к образованию не только осадка сульфида железа<sup>2</sup>, но и гидроксида железа<sup>2</sup>. Расходы каждого из реагентов составляли 20 г/т + 20 г/т, 100 г/т + 100 г/т и т.д. Именно так необходимо понимать указанные на ниже приведенных графиках расходы смеси реагентов.

На рисунках 5.9 и 5.10 представлены зависимости извлечения (рис. 5.9) и содержания (рис. 5.10) меди, яинка и железа в концентрат медной (а) и медно-цинковой флотации (б) колчеданной медно-цинковой руды от расхода смеси железного купороса и сернистого натрия в медную флотацию.

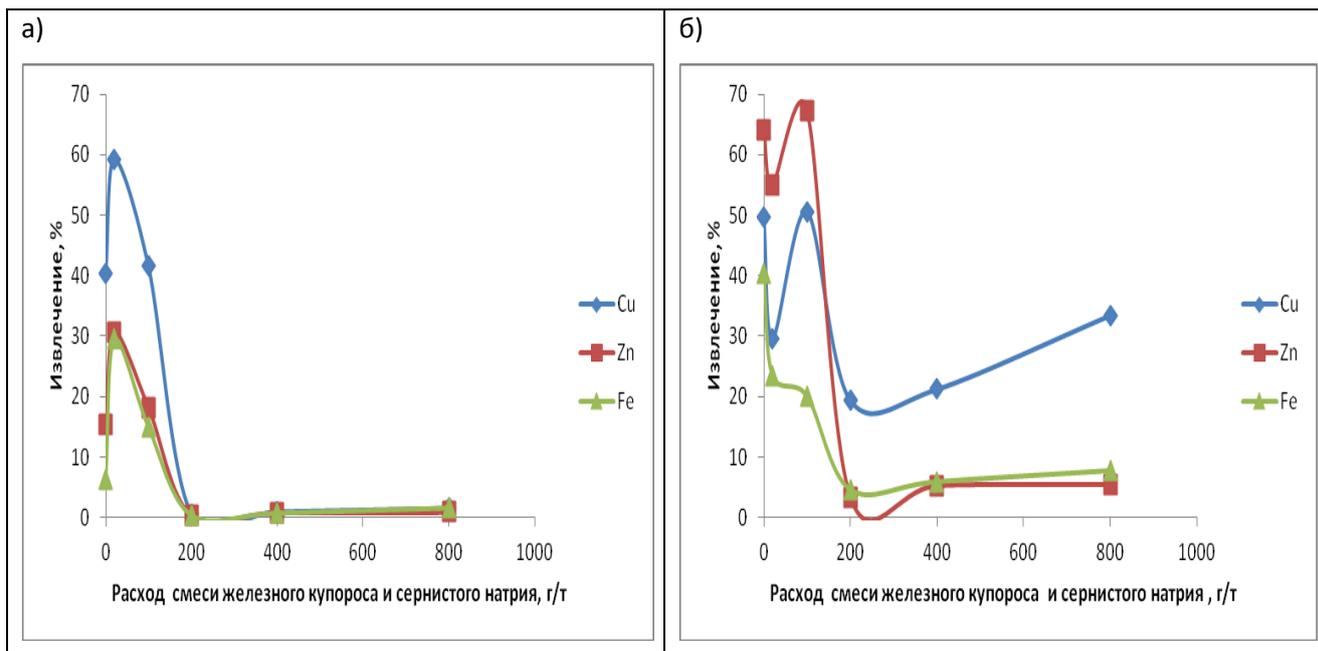


Рисунок 5.9 - Зависимость извлечения меди, цинка и железа от расхода смеси железного купороса и сернистого натрия в концентраты медной (а) и медно-цинковой (б) флотаций колчеданной медно-цинковой руды

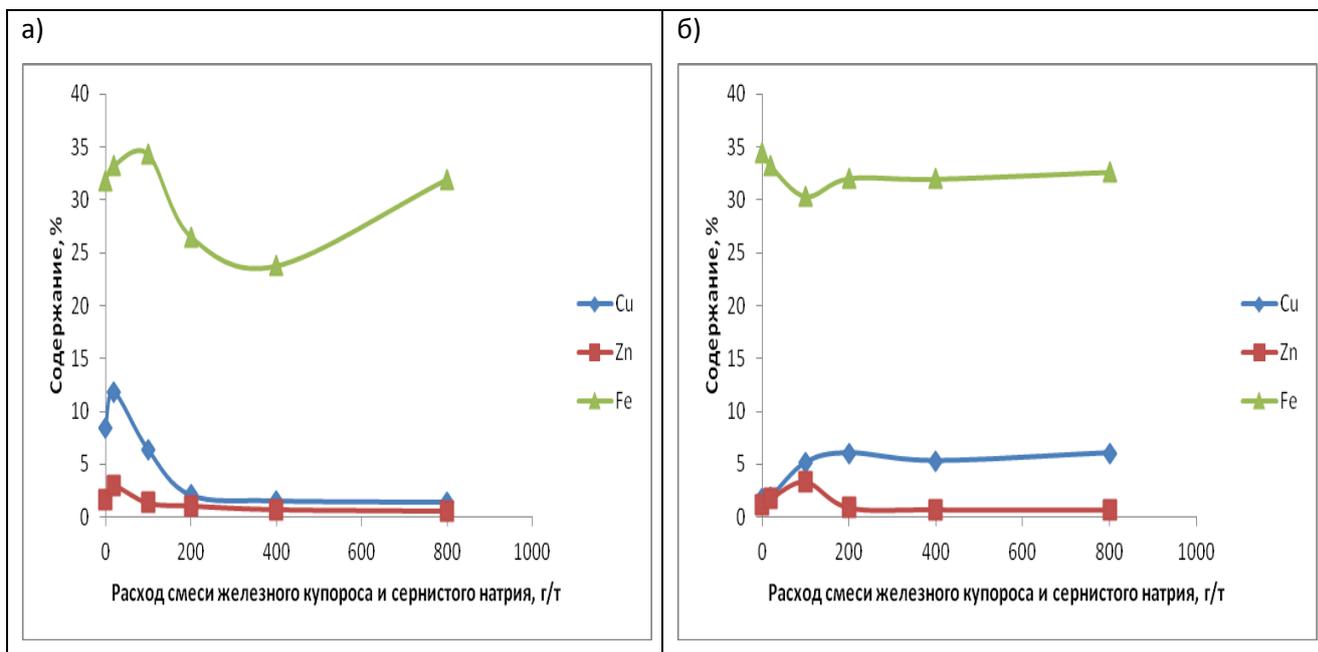


Рисунок 5.10 - Зависимость содержания меди, цинка и железа от расхода смеси железного купороса и сернистого натрия в концентратах медной (а) и медно-цинковой (б) флотаций колчеданной медно-цинковой руды

Как следует из рисунка 5.9 а, в операции медной флотации смесь железного купороса с сернистым натрием, при малых расходах смеси 20 г/т оказывает большее активирующее

действие на флотацию минералов меди и пирита, чем один железный купорос. Активация сфалерита находится на том же уровне.

При малых расходах смеси, подающейся в медную флотацию, происходит падение извлечения в концентрат медно-цинковой флотации - меди и пирита на 20% и цинка – на 10% по сравнению с контрольным опытом. Повышение расхода смеси до 100 г/т восстанавливает флотацию меди в той же операции до ее извлечения в контрольном опыте и повышает извлечение цинка на 5%. При этом, извлечение пирита сохраняется на уровне 20%.

Анализ качества концентратов медной флотации с использованием смеси железного купороса и сернистого натрия (рис. 5.10а) показывает, что добавление смеси в медную флотацию при малых ее расходах повышает качество концентрата по меди и цинку больше, чем при дозировании в операцию только железного купороса при том же его расходе 20 г/т.

Необходимо отметить, что качество медно-цинкового концентрата (рис. 5.10б) является наилучшим при расходе смеси в медную флотацию, равным 100 г/т.

**Результаты выполненных исследований** действия смеси железного купороса и сернистого натрия на флотацию минералов меди, цинка и пирита при ее дозировании в медную и медно-цинковую флотацию показали, что замена железного купороса на его смесь с сернистым натрием дает больший эффект по сравнению с действием одного железного купороса. Это проявляется как в извлечении меди и цинка, так и в качестве медного и медно-цинкового концентрата.

**Контроль жидкой фазы пульпы.** В период проведения укрупненных лабораторных исследований проводился контроль рН жидкой фазы пульпы в обеих операциях флотации. Контролировался рН:

- исходной пульпы в операции медной флотации,
- после подачи смеси железного купороса и сернистого натрия через 2 минуты агитации смеси с пульпой,
- конечное рН медной флотации,
- после подачи извести в медно-цинковую флотацию через 2 минуты агитации пульпы с известью,
- после подачи смеси железного купороса с сернистым натрием в операцию медно-цинковой флотации через 2 минуты агитации смеси с пульпой,
- конечное рН медно-цинковой флотации.

Результаты измерения рН представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты измерений рН в операциях медной и медно-цинковой флотации

Медная флотация	Медно-цинковая флотация
-----------------	-------------------------

Расход смеси, г/т	рН			Расход смеси, г/т	рН		
	Исходн.	Подача смеси	Конечная		Исходн.	Подача смеси	Конечная
0	7,2	-	7,3	0	9,73	-	8,88
20	7,2	7,14	7,31	0	9,55	-	8,8
20	7,25	-	7,37	20	9,6	9,33	8,7
100	7,3	-	7,1	0	9,6	-	8,91
100	7,25	7,45	7,7	100	9,8	9,6	8,91
0	7,3	-	7,05	0	10,1	-	8,7
200	7,33	7,84	7,23	0	10,24	-	8,7
200	7,47	7,82	7,23	200	10,34	10,02	8,52
0	7,2	-	7,13	0	10,06	-	8,5
400	7,4	7,8	7,42	0	10,33	-	8,75
400	7,4	7,9	7,32	400	10,42	10,31	8,71
0	7,24	-	7,2	0	10,29	-	8,65
800	7,15	7,6	7,36	0	10,21	-	8,8
800	7,16	7,49	7,37	800	9,91	9,80	8,95
0	7,6	-	7,16	0	10,04	-	8,78
1600	7,65	8,04	7,49	0	10,3	-	8,5
1600	7,7	8,38	7,8	1600	10,41	10,08	8,56

Как следует из таблицы, **исходное значение рН** пульпы в медной флотации является стабильным и лежит в пределах 7.2 – 7.5. Такое значение рН определяется рН водопроводной воды, на которой проводились исследования.

Подача смеси железного купороса и сернистого натрия смещает **значение рН пульпы перед ее флотацией** в более щелочную область в среднем на 0.5 единицы рН. Увеличение значения рН происходит с увеличением расхода смеси. Это косвенно свидетельствует о гидролизе сернистого натрия, который приводит к увеличению рН. Такой гидролиз может происходить в случае, неполного взаимодействия катионов железа<sup>2+</sup> с сульфид- ионами.

Конечное значение рН пульпы в медной флотации близко к исходному значению рН, что может свидетельствовать как об окислении пирита во флотации, так и его взаимодействия с сульфид- ионами.

Из анализа значений рН пульпы в медно-цинковой флотации следует, что подача в данную операцию 1 кг/т извести приводит к целосности пульпы, близкой к рН = 10.

В отличие от медной флотации, введение смеси железного купороса и сернистого натрия в данную операцию не повышает, а понижает значение рН пульпы. Это может свидетельствовать об образовании в пульпе осадка гидроксида железа<sup>2+</sup>. Отсюда можно сделать предположение, что в операции медно-цинковой флотации могут присутствовать осадки как сульфида, так и гидроксида железа.

В процессе флотации происходит заметное снижение рН с 10 до рН = 8 – 9, что так же говорит об взаимодействии компонентов жидкой фазы пульпы с пиритом.

**Таким образом,** выполненные исследования влияния смеси железного купороса и сернистого натрия на рН жидкой фазы в операциях медной и медно-цинковой флотации косвенно подтверждают образование осадков сульфида железа<sup>2+</sup> в операции медной флотации и смеси осадков гидроксида и сульфида железа<sup>2+</sup>.

Это объясняет действие смеси указанных реагентов на флотацию минералов меди, цинка и особенно пирита при флотации колчеданной медно-цинковой руды.

#### **Выводы по главе.**

- Выполненные укрупненные лабораторные исследования флотации колчеданной медно-цинковой руды с использованием в качестве модификаторов флотации железного купороса и его смеси с сернистым натрием при разных значениях рН в операциях медной (рН = 8) и медно-цинковой (рН = 10) флотаций позволяют сделать следующие выводы:
- Укрупненные лабораторные исследования действия катионов железа<sup>2+</sup> в щелочной среде и смеси железного купороса с сернистым натрием выполнялись на рядовой пробе медно-цинковой колчеданной руды подземной добычи.
- Руда представляет собой тонкозернистый серный колчедан с прожилками и включениями халькопирита и тонким прорастанием сфалерита. Главным рудообразующим минералом месторождения – **пирит**, содержащийся в количестве 46-78%, в виде мелких и среднекристаллических образований. **Халькопирит** составляет 10-16%, выделяется в виде прожилков и ксеноморфных выделений между зернами пирита, мелких включений в пирите. **Сфалерит** составляет до 5,5% от массы руды, образует среднезернистые агрегаты или находится в тонком сростании с

халькопиритом и пиритом. Средние значения содержаний меди цинка и железа в частных пробах составляли 1.2% меди, 1% цинка и 25% железа.

- Укрупненные флотационные исследования проводились на частных пробах массой 1 кг, приготовленных из валовой пробы руды 250 кг. Все флотационные исследования проводились с использованием бутилового ксантогенат калия при «голодном» режиме флотации с расходом собирателя в операциях флотации 10 г/т. Выбор «голодного» режима позволил проявиться действию именно исследованных модификаторов флотации.
  - Введение в технологическую схему медной флотации операции кондиционирования пульпы с железным купоросом дает определенный технологический эффект, проявляющий себя при малых расходах реагента. Это проявляется как в повышении извлечения меди и повышения качества медного концентрата. Добавки того же реагента в щелочную пульпу перед медно-цинковой флотацией так же дает улучшение технологических показателей этой операции, особенно по цинку.
- Действие смеси железного купороса и сернистого натрия на флотацию минералов меди, цинка и пирита при ее дозировании в медную и медно-цинковую флотацию показали, что замена железного купороса на его смесь с сернистым натрием дает больший эффект по сравнению с действием одного железного купороса. Это проявляется как в извлечении меди и цинка, так и в качестве медного и медно-цинкового концентрата.
- Выполненные укрупненные лабораторные исследования дают основание рекомендовать использовать железный купорос и его смесь с сернистым натрием в аналогичных операциях флотации на одной из Уральских обогатительных фабрик, перерабатывающих колчеданные медно-цинковые руды.
- Выполненные исследования влияния смеси железного купороса и сернистого натрия на рН жидкой фазы в операциях медной и медно-цинковой флотации косвенно подтверждают образование осадков сульфида железа<sup>2</sup> в операции медной флотации и смеси осадков гидроксида и сульфида железа<sup>2</sup>. Это объясняет действие смеси указанных реагентов на флотацию минералов меди, цинка и особенно пирита при флотации колчеданной медно-цинковой руды.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе на основе выполненных исследований решена актуальная научно-техническая задача – теоретически и экспериментально изучено действие на пирит модификаторов его флотации в условиях различных циклов флотации колчеданных медно-цинковых руд.

Применительно к целям флотации пирита научно обоснован выбор сульфгидрильного собирателя – либо бутилового ксантогената калия, либо дибутилдитиофосфата натрия при действии на пирит модификаторов его флотации – железного, медного и цинкового купоросов и их сочетаний с сернистым натрием.

1. Основной особенностью медно-цинковых руд России, в частности Урала, является сложный минеральный состав; большинство таких руд можно отнести к колчеданным, основным вмещающим минералом которых является пирит. Именно наличие пирита влияет на качество получаемых из подобных руд медных и цинковых концентратов. Например на Гайской обогатительной фабрике получают медные концентраты с содержанием меди 15-17%, в которых присутствует пирит.
2. Выполненный анализ теории и практики флотации медно-цинковых руд и особенностей флотационного поведения пирита в разных циклах флотации показал, что флотация пирита определяется не только влиянием на нее традиционно используемых реагентов при флотации данного минерала, но и действием реагентов, подаваемых для флотации или депрессии флотации минералов цинка и меди – медного купороса, цинкового купороса и сульфида натрия.
3. Термодинамический анализ системы “ $Fe_{тв} - S_{тв} - H_2O_{ж} - O_{2г} - CO_{2г} - C_4H_9OCSS^-_{водн}$ ” показал, что природа реакций, определяющих формирование сорбционного собирателя на поверхности пирита определяется степенью окисления сульфидной серы минерала и рН жидкой фазы минеральной суспензии. Термодинамическими расчетами возможности формирования как химической, так и физической форм сорбции бутилового ксантогената на поверхности зерен пирита показана их независимость от глубины окисления сульфидной серы минерала и преимущественное существование только физической формы сорбции собирателя в виде молекул диксантогенида.
4. На основании анализа данных И.А.Каковского, установлена функциональная связь между стандартными значениями Энергии Гиббса реакций диссоциации ксантогенатов и дитиофосфатов металлов, позволившая оценить значение

- произведений растворимости этилового и бутилового дитиофосфата железа<sup>2</sup>, значения которых составили  $1.310^{-2}$ ,  $710^{-7}$ .
5. Как и для случая флотации пирита бутиловым ксантогенатом калия, флотация пирита бутиловым дитиофосфатом натрия термодинамически должна проходить при наличии на поверхности минерала только одной формы сорбции – физической, в виде дисульфида  $((C_4H_9O)PSS)_2$
  6. Выполненные термодинамические расчеты возможности активации пирита катионами железа<sup>2</sup> и меди<sup>2</sup> показали, что активация термодинамически возможна при всех принятых в расчетах значениях pH. Отличительной особенностью процесса активации является изменение механизма ее протекания с изменением pH от слабо до сильно щелочной среды.
  7. При сопоставимых мольных расходах бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия, при pH = 8 указанные собиратели проявляют близкое собирательное действие при флотации пирита флотационной крупности. При pH 10 и 12 собирательное действие дибутилдитиофосфата натрия сильнее чем бутилового ксантогената калия. При флотации шламовых фракций пирита при pH 8 и 10 собирательное действие обоих собирателей сопоставимо. При флотации крупных зерен пирита при всех изученных значениях pH дибутилдитиофосфат натрия явился более сильным собирателем, чем бутиловый ксантогенат калия.
  8. В зависимости от расхода смеси железного купороса с сернистым натрием, ее действие на флотацию пирита, независимо от используемого собирателя, оказывает как активирующее, так и депрессирующее действие.
  9. Укрупненные лабораторные исследования действия катионов железа<sup>2</sup> в щелочной среде и смеси железного купороса с сернистым натрием выполнялись на рядовой пробе медно-цинковой колчеданной руды.
  10. Введение в технологическую схему медной флотации операции кондиционирования пульпы с железным купоросом дает определенный технологический эффект, проявляющий себя при малых расходах реагента. Это проявляется в повышении извлечения меди и повышении качества медного концентрата. Добавки того же реагента в щелочную пульпу перед медно-цинковой флотацией так же дает улучшение технологических показателей этой операции, особенно по цинку.
  11. Действие смеси железного купороса и сернистого натрия на флотацию минералов меди, цинка и пирита при ее дозировании в медную и медно-цинковую флотацию показали, что замена железного купороса на его смесь с сернистым натрием дает больший эффект по сравнению с действием одного железного купороса.

**12.** Выполненные укрупненные лабораторные исследования дают основание рекомендовать использовать железный купорос и его смесь с сернистым натрием в аналогичных операциях флотации на одной из Уральских обогатительных фабрик, перерабатывающих колчеданные медно-цинковые руды.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамов А.А. Технология обогащения руд цветных металлов / А.А. Абрамов-М.: Недра, 1983.-359 с.
2. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов- М.: Недра, 1993. - 412 с.
3. Абрамов А.А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов / А.А. Абрамов-М.: Горная книга, 2010. 607 с.
4. Абрамов А.А. Обогащение руд цветных металлов / Абрамов А.А., Леонов С.Б. М.: Недра, 1991.-407 с.
- 5.Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. / А.А. Абрамов – М.: Недра, 1978. 280 с.
6. Абрамов А.А. Термодинамический анализ механизма взаимодействия ксантогената и диксантогената с поверхностью геленита / А.А. Абрамов // - В кн: Труды научно-технической конференции ни-та Механобор.,1968,с.279-294
7. Абрамов А.А. Влияние щелочности раствор состояние поверхности халькопирита / А.А. Абрамов -Обогащение руд,1965,№ 6 ,42-45.
8. Абрамов А.А. Влияние рН на состояние поверхности пирита / А.А. Абрамов - Цветные металлы,1965,№ 2, с 30-33.
9. Абрамов А.А. Влияние рН и окислительно-восстановительного потенциала раствора на состояние поверхности сульфида свинца (галенита) / А.А. Абрамов - Обогащение руд 1972, № 4, с 24-32.
10. Абрамов А.А. Электрохимия и трмодинамика процессов окисления на поверхности халькозиннового электрода и действие флотареагентов / А.А. Абрамов, В.М.Авдохин .- Обогащение руд .1976, № 1, с 31-34.
11. Абрамов А.А. Физико-химическое моделирование флотационных систем /А.А.Абрамов, В.М.Авдохин .- Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, вып.4, с 96-113.
12. Абрамов А.А. Исследование действия реагентов и закономерностей флотации полиметаллических руд с целью совершенствования тахнологии обогащения и создание систем автоматического контроля / А.А. Абрамов -Диссертация на соискание учебной степени доктора технических наук.: Л.,1969.
13. Абрамов А.А. Химия флотационных систем . / А.А. Абрамов, С.Б.Леонов -М.Недра,1982-321с.
- 14.Абрамов А.А. Химия флотационных реагентов. / А.А. Абрамов, С.Б.Леонов М.: Недра. -1982. -312 с.

- 15.Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд / А.А. Абрамов -М.: Недра. -1978.- 280 С
- 16.Абрамов А.А. Термодинамическая оценка состояния поверхности сульфидов меди с случае окисления сульфидной серы минералов до различных валентных состояний / А.А. Абрамов, Б.Е.Горячев // Обогащение руд. Межвузовский сборник. Иркутск: Иркут. политехн. ин-т. -1978.- С. 15 – 31
17. Авдохин В.М. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения.- / В.М.Авдохин , А.А. Абрамов- М.: Недра, 1989. 232 с.
18. Адамов Э. В. Технология руд цветных металлов / Э. В .Адамов -М.: МИСиС, 2007. - 515 с.
19. Асончик К.М. Повышение качества медного концентрата при флотации медно-цинковых руд Гайского месторождения / К.М.Асончик // Обогащение руд. -2006.-№6- с.7-9.
- 20.Алгебраистова, Н. К. Технология обогащения руд цветных металлов[Электронный ресурс] : кон-спект лекций / Н.К.Алгебраистова // Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – Технология обогащения руд цветных металлов,с 360-368.
20. Асончик К.М. Разработка технологии обогащения медно-цинковой руды с получением медного концентрата высокого качества / К.М.Асончик, В.И.Рябой // Обогащение руд. - 2009.-№ 1-е.
- 21.Асончик К.М. Разработка технологии обогащения медно-цинковой руды с получением медного концентрата высокого качества / К.М.Асончик, В.И.Рябой . В.Н. Польшкин и др //Обогащение руд. -2009. -№1.
22. Бергер.Г.С -Флотируемость минералов,госгортехиздат / Г.С Бергер.
- 23.Бетехтин А.Г. Минералогия / А.Г .Бетехтин -М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. — 956 с.
- 24.Богданов О.С. Теория и технология флотации руд / О.С.Богданов, И.И.Максимов, А.К. Поднек, Н.А .Янис -М.: Недра, 1980.
25. Богданов О.С. Теория и технологии флотации / О.С.Богданов- М.: Недра, 1990. - 363 с.
26. Богданов О.С. Физико-химические основы теории флотации. / О.С.Богданов, А.М. Гольман, И.А. Каковский -М.: Наука, 1983. - 264 с.
27. Бочаров В.А. Комплексная переработка руд цветных металлов с применением комбинированных технологий / В.А. Бочаров // Обогащение руд. -1997.-№ 3-с.3-6.
28. Бочаров В.А. Комплексная переработка сульфидных руд на основе фракционного раскрытия и разделения минералов / В.А. Бочаров // Цветные металлы. -2002. -№2-с.30-37.

29. Бочаров В.А. Особенности окисления сульфидов при подготовке и колчеданных руд к селективной флотации / В.А. Бочаров // Цветные металлы.- 1985.-№10-с.96-99.
30. Бочаров В.А., Флотация сульфидных тонкодисперсных минеральных систем / В.А. Бочаров, В.Е. Вигдергауз // Цветные металлы. -1997. -№3-с.8-11.
31. Бочаров В.А. О взаимосвязи физико-химических свойств тонкодисперсных сульфидных пульп и результатов селективной флотации / В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина // ГИАБ.- 2009. -№2-с.332-341.
32. Бочаров В.А. Технология обогащения полезных ископаемых. Т.2. : Минерально-сырьевая база полезных ископаемых. Обогащение руд цветных металлов, руд и россыпей редких металлов / В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина –М.: Руда и металлы. -2007.
33. Бочаров В.А. Механизм окисления и особенности флотации сульфидных минералов медно-цинковых руд // «Теория процессов производства тяжелых цветных металлов». / В.А. Бочаров - М.: Гинцветмет.-1984.-е. 160-164.
34. Бочаров В.А. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов / В.А. Бочаров, М.Я.Рыскин -М.: Недра, 1993. - 288 с.
35. Бочаров В. А. Развитие технологии переработки медно-цинковых руд Урала / В.А. Бочаров, М.Я.Рыскин, Н.Д.Поспелов // Цветные металлы.- 1979.- № 10-е. 105-107
36. Буянова Н.Е. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона / Н.Е. Буянова, А.П.Карнаухов //Новосибирск: Изд-во «Наука» сибирское отделение, 1965.
37. Гаррелс Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л.Крайст -М.: Мир, 1968. - 368 с.
38. Глазов В. М., Охотин А. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников / В. М.Глазов -М.: Атомиздат, 1969. - 272 с.
39. Глембоцкий А.В. Диалкилтионокарбаматы эффективные реагенты-собиратели при флотации сульфидных руд / А.В. Глембоцкий, А.К. Лившиц // Цветная металлургия. -1969. - № 8-С.23-26.
40. Глембоцкий А.В. Изучение некоторых особенностей взаимодействия диалкилтионокарбаматов с сульфидными минералами / А.В. Глембоцкий, Д.В.Сологуб // Цветная металлургия. -1971.-№1-с. 12-14.
41. Глембоцкий А.В. О селективности действия диалкилтионокарбаматов при сульфидной флотации / А.В. Глембоцкий, А.К. Лившиц, Шубов Л.Я // Цветные металлы. -1968.-№ 7-С.8-11.

42. Глембоцкий А.Г. Промышленные испытания реагента МИГ-4Э при обогащении висмут серебряных руд / А.В. Глембоцкий , А.А. Абрамов, Н.С. Подвиженский и др //НТБ Цветная металлургия, 1970, №3, с.8-9
43. Глембоцкий В.А. О возможности интенсивности интенсификации сульфидов применением сочетаний ксантогенатов с олеатом натрия / А.В. Глембоцкий, А.П.Пиккат-Ордынская // Известия Ак.Наук СССР , ОТН. -1956.-№7-с.235-241.
44. Глембоцкий В.А. Физико-химия флотационных процессов / А.В. Глембоцкий -М.: Недра, 1972.-392 с.
45. Глембоцкий В.А., Дмитриева Г.М. Влияние генезиса минералов на их флотационные свойства / А.В. Глембоцкий- М.:Наука, 1965, 112 с.
46. Глембоцкий В.А. Флотационные методы обогащения / А.В. Глембоцкий, В.И Классен - М.: Недра, 1981.-304 с.
47. Глембоцкий В.А, Флотация / Классен В.И -М:Госгортехиздат,1959.-653 с.
48. Годэн А.М. Основы обогащения полезных ископаемых .А.М Годэн- М.: Металлургиздат, 1946. - 536 с.
49. Горячев Б.Е. Принципы построения кинетических «ионных» моделей формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов / Б.Е.Горячев, А.А.Николаев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2013, №3, с. 169-178.
- 50.Горячев Б.Е. Термодинамика взаимодействия сульфидов цветных тяжелых металлов с сульфгидрильными собирателями при неполной информации о стандартных энергиях образования исходных веществ и продуктов реакции (на примере галенита) / Б.Е.Горячев, А.А.Николаев //Известия Вузов Цветная металлургия . -2014. -№4. –С.3-8.
- 51.Горячев Б.Е. Особенности флотации пирита одного из медно-цинковых месторождений Уральского региона бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев // Цветные металлы. 2014 № 6, С. 16 – 22.
52. Горячев Б.Е. Особенности влияния катионов меди, цинка и железа на флотируемость пирита одного из медно-цинковых месторождений Урала / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев // Цветные металлы -2015. -№1. –С.12-18.
- 53.Горячев Б.Е. Кинетика флотации мономинеральных фракций пирита различной крупности бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев //М:ИПКОН РАН,2013-450 с.
- 54.Горячев Б.Е. Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и на флотацию мономинеральных фракций пирита флотационной крупности сульфгидрильными собирателями / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев //М:ИПКОН РАН,2014 -450 с

55. Горячев Б.Е. Исследование кинетики флотации частиц с контролируемой степенью гидрофобности / Б.Е. Горячев, А.А. Николаев, Е.Ю. Ильина // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2010, №1, с. 85-91
56. Горячев Б.Е. Галенит / Б.Е. Горячев, А.А. Николаев
57. Годен А.М. Флотация / А.М. Годен – М.: Госгортехиздат 1959. -655 С.
58. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Т.1 / Я.И. Герасимов и др – М.: Химия 1970. -624 с .
59. Елисеев Н.И. Влияние гинетических особенностей пирита на распределение собирателя во флотационной системе / Н.И. Елисеев, Н.В. Кирбитова, Н.И. Панова // Известия Вузов Цветная металлургия. -1992. №5-6. С.15-19.
60. Елисеев Н.И. Борисков Ф.Ф. и др. Особенности флотационного поведения пиритов –р и п-типа / Н.И. Елисеев, Г.М. Яшина // Современное состояние и перспективы развития теории флотации -М: Наука. -1979. –С232-237.
61. Зайцева С.П. Изучение влияния сочетания реагентов собирателей на адсорбцию их медью, серебром, сплавом золота / С.П. Зайцева, И.Н. Плаксин // Известия Ак.Наук СССР, ОТН.-1956.-№7-с.117-121.
62. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л. В. Беляевская - М.: Металлургия, 1975. 504 с.
63. Иванов А.В. Формы закрепления диалкилдитиофосфатных реагентов-собирателей на поверхности ZnS и PbS (по данным MAS ЯМР 31P спектроскопии) / А.В. Иванов // Плаксинские чтения 2008, с. 223.
64. Игнаткина В.А. Выбор селективных собирателей при флотации сульфидных минералов / В.А. Игнаткина // Цветные металлы. -2009.-№6-с.4-7.
65. Игнаткина В.А. Исследование осадкообразования катионов меди с сульфгидрильными собирателями / В.А. Игнаткина // Известия Вузов. Цветная металлургия. -2009.- №4-с.14-17.
66. Игнаткина В.А. Влияние сульфгидрильных собирателей на образование осадков с ионами меди в водных растворах / В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2009.- №1-с.92-97.
67. Игнаткина В.А. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия ионов меди с сульфгидрильными собирателями / В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров // Горноаналитический бюллетень. -2007.-№ 6-с.262-270.
68. Каковский И.А. К теории действия цианидов при флотации.- В кн: Труды II научно-технической сессии института Механабор / И.А. Каковский -М., Металлургиздат, 1952, с 125-170.
69. Каковский И.А. Анионные собиратели при флотации.- В кн.: Роль газов и реагентов в процессах флотации / И.А. Каковский -М., Издательство АН СССР, 1950, с. 106-126.

70. Каковский И.А. О применимости термодинамического метода к исследованию действия и подавителей/ И.А. Каковский // Цветные металлы, 1959., № 12 ,с 13-19
71. Каковский И.А.. Термодинамический метод исследованию флотационных реагентов / И.А. Каковский, Е.И.Силина //Труды научно-исследовательского и проектного института Уралмеханобор ,Свердловск .М.,Наука 1980,с .94-106.
72. Каковский И.А.. О применении физико-химических методов в исследованиях по теории флотации / И.А. Каковский, Р.Н.Щекалева - В кн: Теоретические основы и контроль процессов флотации ,М.,Наука ,1980,с .3-47.
73. Каковский И.А Развитие теории и практики применения флотационных реагентов / И.А. Каковский , В.И. Рябой // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. -1983.- № 1-е. 17-30.
74. Каковский И.А. О применении физико-химических методов в исследованиях по теории флотации / И.А. Каковский, Р.Н.Щекалева // Теоретические основы и контроль процессов флотации. М.: Наука, 1980.-с.94-105.
75. Каковский И.А., Исследование флотационных свойств дитиофосфатов / И.А. Каковский В.Д .Комков //Известия Вузов. Горный журнал. -1970. -№11. –С.181-186.
76. Классен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации / В.И. Классен, В.А Мокроусов - М.: Госгортехиздат, 1959. 636 с.
77. Карапентянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапентянц, М.Л.Карапентьянц -М.:Химия ,1968.-236 с .
78. Конев В.А. Флотация сульфидов / В.А .Конев- М.: Недра, 1985. - 262 с.
79. Кисляков Л.Д. Флотация медно-цинковых и медных руд Урала –Л.Д. Кисляков, Г.В. Козлов, Ф.И. Нагирняк и др- М.: Недра, 1966. 336 с.б
80. Кумокв В.Н. Произведение растворимости / В.Н .Кумоков., О.М. Куляшев, Л. А .Карабин –Новосибирск: Наука. -1983. -247 С.
81. Комков В.Д. Исследование «нулевым методом» флотационных свойств некоторых дитиофосфатов / В.Н .Кумоков , И.А. Каковский //Известия Вузов. Горный журнал. -1970. - №3. –С.151-155.
82. Леонов С.Б . Некоторые вопросы оценки процессов, протекающих во флотационной пульпе .- Обогащение руд / С.Б .Леонов- Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, вып.4, с 71-94.
83. Леонов С.Б. Окислительно-восстановительные процессы и их роль при решении научных и практических проблем интенсификации процесса флотации / С.Б .Леонов // Диссертация на соискание учебной степени доктора технических наук.:Иркутск ,1977.

84. Леонов С.Б. Термодинамическая оценка состояния ксантогенатов в технической воде в присутствии сульфида натрия. / С.Б. Леонов, О.Н. Белькова - Обогащение руд. Межвузовский сборник, Иркутск, 1974, вып. 42, с 55-77.
85. Леонов С.Б., О термодинамической оценке устойчивости ксантогенатов в водных растворах / С.Б. Леонов, А.Н. Баранов - В кн.: Физико-химические и технологические исследования процессов переработки полезных ископаемых. Иркутск, 1973, с. 15-21
86. Латимер В.М. Окисление состояния элементов и их потенциалы в водных растворах В.М. Латимер - М.: Издательство иностранной литературы, 1954 - 440 с.
87. Лобощ Д. Электрохимические константы / Д. Лобощ - Справочник для электрохимиков. М.: Мир 1980. - 365 с.
88. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Ю.Ю. Лурье - М.: Химия. - 1989. - 448 с.
89. Машковец Г.А. Современное состояние минерально-сырьевой базы отечественной металлургии / Г.А. Машковец // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. - 2007. - №5.
90. Машевский Г.Н. Об одном подходе к построению ионной модели процесса флотации / Г.Н. Машевский // Теоретические основы и контроль процессов флотации. М.: Наука. - 1980. - С. 189 - 198.
91. Морозов В.В. Оптимизация обогащения полиметаллических руд на основе контроля и регулирования ионного состава пульпы и оборотных вод / В.В. Морозов, В.М. Авдохин // Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГГУ. - 1998. - №1. - С. 27 - 32
92. Мелик-Гайказян В.И. Направленный подбор флотационных реагентов / В.И. Мелик-Гайказян, Н.П. Емельянова // Комплексная переработка минерального сырья. М.: Наука, 1992, с. 31.
- с.
93. Митрофанов С.И. Обогащение медно-цинково-пиритных руд Урала / С.И. Митрофанов // Цветные металлы. - 1977. - №1 1-с. 53-56.
94. Митрофанов С.И. Селективная флотация. / С.И. Митрофанов - М.: Недра, 1967. 584 с.
95. Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость / С.И. Митрофанов, Л.А. Барский, В.Д. Самыгин - М.: Недра, 1974. - 352 с.
96. Митрофанов С.И. Флотация медно-цинковых руд Гайского месторождения / С.И. Митрофанов, Г.А. Бехтле, В.А. Бочаров // Цветные металлы. - 1973. - №12-с. 64-67.
97. Николаев А.А. Халькопирит / А.А. Николаев, Б.Е. Горячев
98. Неваева Л.М. Реагентные режимы флотации медных, медно-молибденовых и медно-цинковых руд за рубежом / Л.М. Неваева // Цветные металлы. - 1982. - №3 - с. 112-116.

99. Патент на изобретение № 2294244 / Способ обогащения сульфидных медно-цинковых руд / Р.Л.Габдулхаев, В.А. Мальцев, И.И. Ручкин, К.А. Плеханов, К.Е. Старков, М.Г. Видуецкий.
100. Плаксин И.Н. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых / И.Н. Плаксин - М.: Наука, 1970.-312 с.
111. Плаксин И.Н. Исследование возможности интенсификации флотационного процесса применением сочетания реагентов-собирателей / И.Н. Плаксин, В.А. Глембоцкий, А.М. Околович // Труды Института Горного дела, 1954. т.1. с.213.
112. Плаксин И.Н. К вопросу о механизме возникновения электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев // Доклады АН СССР. -1959 -Т. 125. -№3 -С.588 -600.
113. Плаксин И.Н. О влиянии поверхностных свойств сульфидных минералов на адсорбцию флотационных реагентов. / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев - В кн.: Обогащение руд и углей. М. Издательство АН СССР -1963. -С 81-90.
114. Полькин С.И. Обогащение руд цветных металлов / И.Н. Плаксин, Э.В. Адамов -М.: Недра, 1983.-400 с.
115. Применение селективного собирателя при флотации медно-цинковых руд / В.И. Рябой, К.М. Асончик, В.Н. Полькин и др.// Обогащение руд. 2008.-№> 3-е. 20-22.
116. Рубинштейн Ю.Б. Кинетика флотации. Ю.Б. Рубинштейн, Ю.А. Филиппов -М.: Недра, 1980.
117. Рябой В.И. Применение аэрофлотов при флотации руд / В.И. Рябой, В.А. Шендерович, В. П. Крепетов // Обогащение руд. 2005.-№ б-с.43-44.
118. Рябой В.И. Использование диалкилдитиофосфатов при флотации сульфидных руд / В.И. Рябой, В. П. Крепетов, В.Ю. Смирнова // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Том II –М.: МИСиС, 2013. -С. 496 – 497.
119. Сабанова М.Н. Технология обогащения медно-цинковой руды месторождения «Юбилейное» в условиях Сибайской обогатительной фабрики / М.Н. Сабанова // Тезисы Международного совещания «Плаксинские чтения-2010». -с.270-272.
110. Сазерленд К.Л. Принципы флотации / К.Л. Сазерленд, И.В. Уорк -Пер с англ. М.: Metallurgizdat, 1958. - 412 с.
111. Самыгин В.Д. Основы обогащения руд / В.Д. Самыгин, Л.О. Филлипов, Д.В. Шехириев -М.: «Альтекс», 2003. - 303 с.
112. Самыгин В.Д. Основы обогащения руд / В.Д. Самыгин, Л.О. Филлипов, Д.В. Шехириев -М. Учебное пособие для вузов. –М.: «Альтекс» 2003. 304 с.

113. Сорокин М.М. Методы конструирования реагентов-собираелей для сульфидных руд / М.М. Сорокин // Переработка минерального сырья. М.: Наука. -1976.-с.99-108.
114. Сорокин М.М. Флотация. Раздел: Химические основы флотации / М.М. Сорокин // курс лекций. М.: МИСиС, 1998. - 140 с.
- 115.Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации/ М.М. Сорокин //: учебн. пособие. –М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. -411 с.
- 116.Сорокин М.М. Химия флотационных реагентов Раздел: Оксигидрильные и сульфгидрильные собиратели / М.М. Сорокин // Учебное пособие –М.: МИСиС, -1977. – 134 С.
- 117.Сорокин М.М. Химия флотационных реагентов Раздел: Собиратели. Физико-химические и флотационные свойства / М.М. Сорокин // Учебное пособие –М.: МИСиС, -1978. –127 С.
118. Селективность действия диалкилтионокарбаматов в качестве реагентов-собираелей при флотации сульфидов / А.В. Глембоцкий , А.К. Лившиц, С.М. Гурвич и др.// Цветная металлургия. -1969. -№ 1-с.14-16.
119. Справочник по обогащению руд. Т. 2, ч. 1. М.: Недра, 1974. - 448 с
120. Стрижко В.С. Основные кинетические параметры процесса электрохимического окисления пирита в щелочных растворах / В.С. Стрижко, Б.Е. Горячев, С.М .Уласюк // Повышение полноты и комплексности извлечения ценных компонентов при переработке минерального сырья -М.: ИПКОН АН СССР – 1986. – С.34 – 40.
121. Совершенствование технологии обогащения тонковрапленных медно-цинковых руд / В.И. Ревнивцев, Б.М. Корюкин, С.Ю. Семидалов и др.: Академия наук СССР Обогащение тонковкрапленных руд, Апатиты. -1985.-С.20-23.
122. Технология селективной флотации труднообогатимых тонковкрапленных медно-цинковых руд Гайского месторождения / В.А. Бочаров, Г.С. Агафонова, М.А. Шевелевич и др. / Академия наук СССР Обогащение тонковкрапленных руд, Апатиты. -1985.-С.48-52.
121. Тарасов А.В. Комбинированные технологии цветной металлургии / А.В. Тарасов, В.А. Бочаров -М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2001. - 304 с.
122. Тропман Э.П. Создание эффективных флотационных реагентов и реагентных режимов, перспективы их промышленного использования / Э.П. Тропман, Н.В .Сулаквелидзе // Тезисы докладов IV Конгресса обогатителей стран СНГ, 2003.
123. Тюрин Н.Г. Механизм взаимодействия анионных собирателей с сульфидным минералами / Н.Г. Тюрин - Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, с 130-138.

124. Тюрин Н.Г . Термодинамика взаимодействия анионных собирателей с поверхностью сульфидного минерала / Н.Г. Тюрин - Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, с 139-151.
125. Фатьянов А.В. Интенсификации флотации медных руд / А.В. Фатьянов, К.А. Никифоров // Новосибирск: Наука, 1993. - 152 с.
126. Хан Г.А. Флотационные реагенты и их применение. Г.А. Хан Л.И. , Габриелова, Н.С. Власова - М.: Недра, 1986. - 271 с.
127. Чантурия В.А. Электрохимия сульфидов. Теория и практика. / В.А. Чантурия, В.Е . Вигдергауз -М.: Руда и Металлы, 2008.
- 128.Чантурия В.А. Электрохимия сульфидов / В.А. Чантурия, В.Е . Вигдергауз –М.: Наука. - 1993. - 206 с.
- 129.Чантурия В.А. Влияние типа проводимости пирита на сопряженные редокс-процессы восстановления растворенного кислорода и окисления ксантогената / В.А. Чантурия, В.Е . Вигдергауз, С.А.Воробьев // Обогащение руд. -2009. -№2.
- 130.Чантурия Е.Л. Минералого-технологические разновидности пирита Гайского месторождения / В.А. Чантурия // ГИАБ. -2005. -№12. –С.263-273.
131. Чантурия Е.Л. К вопросу о взаимосвязи электрохимических и флотационных свойств пирита золотосодержащих колчеданных руд с его составом и внутренней структурой /.Л. Чантурия Е, А.А. Вишкова, Г.А. Лапшина, Е.Е Амплиева.// Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 14. 2009, с. 215-228.
132. Шведов Д.А. Гипотеза о причинах лёгкой флотуемости сульфидных минералов и трудной флотуемости окисленных / Д.А.Шведов // Горно-обогатительный журнал. -1936 - № 6. -С.24-34.
133. Шведов Д.А.,. Влияние окисления на флотацию сульфидных минералов / Д.А.Шведов, И.Н.Шоршер, Иванков С.И // Сборник научно-исследовательских работ по теории и практике флотации. -Л.:Механобр. -1937. -вып.2-..5-26.
134. Шубов Л.Я., Запатентованные флотационные реагенты: Справочное пособие / Л.Я. Шубов – М. : Недра, 1992 . – 362 с.
- 135.Яцимский К.Б Термохимия комплексных соединений.М.:Издательство АН СССР,1951-250 с.
- 128.Яцимский К.Б. Константы нестойкости комплексных соединений. К.Б. Яцимский В.П. Васильев- М.: Издательство АН СССР,1959-206 с.
136. Яшина Г.М. Исследование электрохимического поведения пирита по кривым спада потенциала / Г.М.Яшина, Н.Л.Олерская //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -1979.-№ 6, -С.92-96 .

137. Яшина Г.М. Влияние скорости изменения потенциала на форму потенциодинамической кривой при поляризации пирита в растворах щелочей / Г.М.Яшина , Н.П., Воробьева А.И. Левин - В кн.: Проблемы электрохимии коррозии металлов. Свердловск. -1977. –С.12.
138. Dichmann T.K., Finch J.A. The role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity. // Minerals Engineering. (2001), Vol. 14, Issue 2, pp. 217-225.
139. Wong G., Lascelles D., Finch J.A. Quantifying accidental activation. Part II. Cu activation of pyrite. // Minerals Engineering. (2002), Vol. 15, Issue 8, pp. 573-576.
140. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. // Advances in Colloid and Interface Science 145 (2009) 97–110.
141. Chettibi M., Abramov A.A., Hadjadj A.E. Modelling of pyrite depression process by lime in copper and zinc flotation. // International Research Journal of Geology and Mining (2012), Vol. 2(7) pp. 155-160.
142. Mermillod-Blondin R., Kongolo M., Donato P., Benzaazoua M., Barrès O., Bussière B., Aubertin M. Pyrite Flotation With Xanthate Under Alkaline Conditions — Application to Environmental Desulfurisation. // Centenary of Flotation Symposium Brisbane, QLD, 6 - 9 June 2005, pp. 683-392.
143. He Shuhua, Skinner William, Fornasiero Daniel. Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite. //Int. J. Miner. Process. 2006, Vol. 80, pp 169–176.
144. Finkelstein, N.P., 1997. The activation of sulphide minerals for flotation: a review. // Int. J. Miner. Process, 1997, Vol. 52, pp 81–120.
145. Khmeleva T.N., Chapelet J.K., Skinner W.M., Beattie D.A. Depression mechanisms of sodium bisulphite in the xanthate-induced flotation of copper activated sphalerite. //Int. J. Miner. Process. 2006, Vol. 79, pp 61– 75.
146. Burkin A R., Hazel G.J.E .Rogers M.J. Adsorption and Reaction of xanthate at Galena –liquid interface –preprint to VII international Mineral Processing Congress, London ,1964,p.337.
147. Chander.S, Fuerstenau D.W. Electrochemical reaction control contact angles on copper and chalcocite in aqueous potassium diethylenedithiophosphate solutions –Int. J. of Min Process, 1975 N2, p 333-352.

148. Chander. S., Fuerstenau D.W. On the floatability of sulphide minerals with that collectors: the chalcocite /diethyldithiophosphate system –XI Int.Min.Process.Congr.Congliari,1974,p21.

149. Toperi D., Tolun R. Electrochemical study and thermodynamic equilibria of the galena – xanthate – oxygen system //Trans. Inst. Mining and Met. -1969. -Vol. 78 -P. 191 – 197.

150. Pritzker M.D., Yoon R.H. Thermodynamic calculation on sulfide flotation system. 2. Comparison with electrochemical experiments on galena - ethylxanthate system //Intern. J. Miner. Process. -1987.- Vol. 20,- №3/4. -P. 267 – 290.

151. Nicol M.J. Paul R.L., Diggie J.W. The electrochemical behavior of galena (lead sulphide). 2. Cathodic reduction. Electrochim acta. -1978, -vol. 23,-№7,- 3. 635-639.

152. Poling G.W. Leja J. Infrared study of xanthate adsorption on vacuum deposited films of lead sulphide and metallic copper conditions of controlled oxidation. J.Phys. Chem., 1963. -vol. 67. -P.2121

153. Peters E. The Electrochemistry of sulfide minerals. Trends in electrochemistry. Ed. J.O'M. Bockris et al. –N.Y. :Plenum press. -1977. –P. 267-290.

154. Бери Л. Минерлогия. Теоритические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы / Л. Бери, Б. Мейсон, Р. Дитрих Пер с англ. М: Мир -1987. -59 С.

157. Горячев Б.Е. Принципы использования бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата натрия в разных циклах флотации медно-цинковых колчеданных руд / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У, А.А.Николаев (нау-нау) НИТУ «МИСиС» 11-009-2014 ОИС. 24.04.2014

158. Горячев Б.Е. Исследование флотуемости различных классов крупности одного из месторождений уральского региона бутиловым аэрофлотом натрия / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У, А.А.Николаев // « Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» 3-4 апреля -2013 г. -С. 344-346.

159. Горячев Б.Е. Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и на флотацию мономинеральных фракций пирита флотационной крупности сульфгидрильными собирателями / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У, А.А.Николаев // X Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов Том II.- М :МИСиС.-2015.-С 638-642.

Интернет-издания.

155. Бетехтин А.Г [Группа пирита - Курс минералогии] /А.Г Бетехтин // <http://geoman.ru/>

156 Песриков С.В. Упрощенный термодинамический расчет эффективности гидроксидного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / С.В. Песриков, О.Ю. Исаева, Е.Н. Сапожникова и др //z3950.ksu.ru

## П Р И Л О Ж Е Н И Е 1

### ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО СЛОЯ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРИТА

Таблица П 1.1- Значения стандартной свободной энергии образования веществ

Вещество 1	$\Delta G^0$ , ккал/моль 2	Литература 3
ОН <sup>-</sup>	-37.595	37
H <sup>+</sup>	0	37
H <sub>2</sub> O	-56.69	37
O <sub>2</sub>	0	37
H <sub>2</sub>	0	37
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-126.22	37
H <sub>2</sub> S	-6.54	37
HS <sup>-</sup>	3.01	37
S <sup>2-</sup>	21.96	37
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	19.73	37
S <sup>0</sup>	0	37
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-116.1	37
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-127.2	37
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-177.34	37
Fe	0	37
FeS <sub>2</sub>	-36	37
FeS	-23.32	37
Fe <sup>2+</sup>	-20.3	37
FeOH <sup>+</sup>	-65.2	37
Fe(OH) <sub>2</sub>	-115.57	37
FeCO <sub>3</sub>	-161.06	37
Fe(ButX) <sub>2</sub>	-65.7	37
Fe <sup>3+</sup>	-2.52	37
FeOH <sup>2+</sup>	-55.91	37

$\text{Fe(OH)}_2^+$	-106.2	37
$\text{Fe(OH)}_3$	-166	37
$\text{FeO(OH)}$	-117.2	37
$\text{Fe(ButX)}_3$	-80.34	17
$\text{ButX}^-$	-15.98	17
$\text{ButX}_2$	-27.34	17

Таблица П 1.2 – Термодинамические характеристики реакций и уравнения.

Окисление сульфидной серы пирита до элементной серы

NN	Полуреакции и уравнения	$\Delta G^0$ ккал	$E^0$	LgK
1	$\text{H}_2\text{S}=\text{S}^0+2\text{H}^++2\text{e}$	6.54	0.141804	
2	$\text{HS}^-=\text{S}^0+1\text{H}^++2\text{e}$	-3.01	-0.06526	
3	$\text{S}^{2-}=\text{S}^0+2\text{e}$	-21.96	-0.47615	
4	$2\text{H}_2\text{O}=\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}$	113.38	1.229185	
5	$\text{H}_2=2\text{H}^++2\text{e}$	0	0	
6	$\text{Fe}+\text{S}_2^-=\text{FeS}+2\text{e}$	-45.28	-0.98179	
7	$\text{FeS}+\text{S}_2^-=1\text{FeS}_2+2\text{e}$	-34.64	-0.75108	
8	$\text{FeS}_2=\text{Fe}^{2+}+2\text{S}^0+2\text{e}$	15.7	0.340416	
9	$\text{FeS}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{Fe(OH)}^{2+}+2\text{S}^0+2\text{H}^++2\text{e}$	27.49	0.596054	
10	$\text{FeS}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{FeOH}^++2\text{S}^0+\text{H}^++2\text{e}$	33.81	0.733081	
11	$\text{FeS}_2+\text{CO}_3^{2-}=\text{FeCO}_3+2\text{S}^0+2\text{e}$	1.16	0.025152	
12	$\text{FeS}_2+2\text{X}^-=\text{FeX}_2+2\text{S}^0+2\text{e}$	2.26	0.049003	
13	$\text{FeS}_2=\text{Fe}^{3+}+2\text{S}^0+3\text{e}$	33.48	0.493955	
14	$\text{FeS}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{FeOH}^{2+}+2\text{S}^0+\text{H}^++3\text{e}$	36.78	0.5531657	
15	$\text{FeS}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{Fe(OH)}_2^++2\text{S}^0+2\text{H}^++3\text{e}$	43.18	0.624169	
16	$\text{FeS}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{Fe(OH)}_3+2\text{S}^0+3\text{H}^++3\text{e}$	40.07	0.597214	
17	$\text{FeS}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{FeO(OH)}+2\text{S}^0+3\text{H}^++3\text{e}$	32.18	0.465163	
18	$\text{FeS}_2+3\text{X}^-=\text{FeX}_3+2\text{S}^0+3\text{e}$	3.6	0.052038	
19	$\text{Fe}^{2+}=\text{Fe}^{3+}+\text{e}$	17.78	0,771032	
20	$\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}=\text{FeOH}^{2+}+\text{H}^++\text{e}$	21.08	0,914137	
21	$\text{Fe}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}=\text{Fe(OH)}_2^++2\text{H}^++\text{e}$	27.48	1.191674	
22	$\text{Fe}^{2+}+3\text{H}_2\text{O}=\text{Fe(OH)}_3+3\text{H}^++\text{e}$	24.37	1.056808	

23	$2X^- = X_2 + 2e$	4.62	0.100173	
24	$FeButX_2 = Fe^{2+} + 2ButX^-$	13.44	-9.85337	
25	$Fe^{2+} + 2X^- = FeX_2$	-13.44	9.853372	
26	$FeOH^+ + 2X^- = FeX_2 + OH^-$	-6.135	4.497801	
27	$Fe^{3+} + 3X^- = FeX_3$	-29.88	21.90616	
28	$Fe(OH)_3 + 3X^- = FeX_3 + 3OH^-$	20.815	-15.2603	
29	$FeX_2 + X^- = FeX_3 + e$	1.34	0.058109	
30	$FeX_2 = Fe^{2+} + X_2 + 2e$	18.06	0.391587	
31	$FeX_2 + H_2O = FeOH^+ + X_2 + H^+ + 2e$	29.85	0.6447225	
32	$FeX_2 + H_2O = Fe(OH)_2 + X_2 + 2H^+ + 2e$			
33	$2FeX_3 = 2Fe^{3+} + 3X_2 + 6e$	73.62	0.53209	
34	$2FeX_3 + 2H_2O = 2FeOH^{2+} + 3X_2 + 2H^+ + 6e$			
35	$2FeX_2 + 4H_2O = 2Fe(OH)_2^+ + 3X_2 + 4H^+ + 6e$			
36	$2FeX_2 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3^+ + 3X_2 + 6H^+ + 6e$	86.8	0.627049	
37	$2But Af^- = 1But Af_2 + 2e$	11.7606	0.255	

Таблица П 1.3 – Термодинамические характеристики реакций и уравнения.

Окисление сульфидной серы пирита до тиосульфатной

NN	Полуреакции и уравнения	$\Delta G^0$ ккал	$E^0$	LgK
38	$2S^{2-} + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e$	-1.05	0.00569	
39	$2S^0 + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e$	42.83	0.464766	
40	$FeS_2 + 3H_2O = Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e$	58.57	0.423316	
41	$FeS_2 + 4H_2O = FeOH^+ + S_2O_3^{2-} + 7H^+ + 6e$	70.36	0.508528	
42	$FeS_2 + 5H_2O = Fe(OH)_2 + S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 6e$	76.68	0.554206	
43	$FeS_2 + CO_3^{2-} + 3H_2O = FeCO_3 + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e$	44.03	0.318228	
44	$FeS_2 + 2X^- + 3H_2O = FeX_2 + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6e$	45.13	0.326178	
45	$FeS_2 + 3H_2O = Fe^{3+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 7e$	76.35	0.47299	
46	$FeS_2 + 4H_2O = FeOH^{2+} + S_2O_3^{2-} + 7H^+ + 7e$	79.65	0.493433	
47	$FeS_2 + 5H_2O = FeOH_2^+ + S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 7e$	86.05	0,533081	
48	$FeS_2 + 6H_2O = FeOH_3^+ + S_2O_3^{2-} + 9H^+ + 7e$	82.94	0,513815	
49	$FeS_2 + 5H_2O = FeO(OH) + S_2O_3^{2-} + 9H^+ + 7e$	75.05	0.464936	
50	$FeS_2 + 3(X^-) + 3H_2O = FeX_3 + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 7e$	46.47	0.287883	

## **ПРИЛОЖЕНИЕ 2**

«Утверждаю»

Проректор по науке и  
НИТУ МИСиС,  
д.т.н.



«Утверждаю»

Генеральный директор  
ЗАО «НТЦ «Бакор»  
д.т.н.



Крестный Б.Л.

### АКТ

#### По результатам укрупненных лабораторных испытаний реагентного режима медной флотации колчеданной медно-цинковой руды Гайского месторождения

В НИТУ «МИСиС» выполняются работы по совершенствованию реагентного режима медно-цинкового цикла флотации труднообогатимой руды Гайского месторождения с использованием модификаторов флотации пирита на основе соединений железа (II), в том числе, с 20 октября 2014 года – прикладные научные исследования в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», по теме «Комбинированная технология комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья цветных и благородных металлов». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEF157514X0085. Согласно Соглашению о предоставлении субсидии № 14.575.21.0085 от 20.10.2014 результаты научно-технической деятельности, полученные в рамках данного проекта, передаются Индустриальному партнеру – ЗАО «Научно-технический центр «Бакор» для коммерциализации результатов работы на территории Российской Федерации

Основными причинами потерь меди и цинка в указанном цикле флотации является недостаточная флотиремость минералов меди и цинка по существующему реагентному режиму, пониженное качество медного концентрата обусловлено повышенной флотационной активностью пирита.

С целью повышения качества медного концентрата в НИТУ «МИСиС» предложены модификаторы флотации пирита на основе соединений железа (II) и их смеси с сернистым натрием, применение которых в лабораторных условиях дает значительный технологический эффект.

На основании предварительных результатов, в 2014 г. были проведены укрупненные лабораторные испытания модификаторов флотации пирита в медной флотации колчеданной медно-цинковой руды Гайского месторождения.

На испытания предъявлены представительные пробы колчеданной медно-цинковой руды Гайского месторождения, измельченные до крупности 80 % класса минус 0,074 мм, обогащение которой в медной флотации проводилось в открытом цикле с использованием следующих реагентных режимов:

Базовый:

- собиратель - бутиловый ксантогенат калия, 10 г/т.
- пенообразователь - Т-80 - 10г/т.

Предъявленный на испытания:

- модификатор флотации пирита - смесь железного кунюроса и сернистого натрия 20 г/т + 20 г/т - 1600 + 1600 г/т
- собиратель - бутиловый ксантогенат калия, 10 г/т,
- пенообразователь - Т-80 - 10 г/т.

В ходе испытаний установлено, что введение в медную флотацию смеси железного кунюроса и сернистого натрия не только уменьшает флотацию сфалерита в данной операции, но и приводит к росту извлечения меди в концентрат операции и качества концентрата.

Наилучшие результаты были достигнуты при применении смеси железного кунюроса и сернистого натрия при расходе каждого реагента 20 г/т. Введение данного расхода смеси в операцию медной флотации привело к повышению извлечения меди на 19 % и качества концентрата по меди на 3,5 %

Балансы металлов по операции медной флотации в базовом и испытуемом реагентных режимах приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Баланс металлов медной флотации, базовый режим

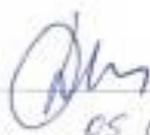
Расход г/т		Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
FeSO4	Na2S			Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
0	0	Сп концентрат	4,57	<b>8,48</b>	1,66	31,82	<b>40,33</b>	59,33	6,22
		Хвосты Сп флотации	95,43	0,60	0,21	22,93	59,67	41,4	93,78
		Руда	100	0,96	0,49	23,34	100	100	100

Таблица 2 - Баланс металлов медной флотации, испытуемый режим.

Расход г/т		Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
FeSO4	Na2S			Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
20	20	Сп концентрат	5,05	<b>11,8</b>	2,99	31,54	<b>59,33</b>	30,61	7,19
		Хвосты Сп флотации	94,95	0,43	0,37	21,70	40,67	69,39	92,81
		Руда	100	1,00	0,49		100	100	100

Полученные показатели медной флотации колчеданной медно-цинковой руды Гайского месторождения показали перспективность применения смеси железного кунюроса с сернистым натрием в технологической схеме флотации руды Гайского месторождения и могут быть использованы на обогатительной фабрике ОАО «Гайский ГОК» и других обогатительных фабриках, перерабатывающих труднообогатимые медно-цинковые руды.

От НИТУ МИСыС  
профессор кафедры ОНИ,  
к.т.н.

 Шехирев Д.В.  
05.03.2015

От ЗАО «ГПЦ «Бакор»  
Заведующий лабораторией  
фильтрации и агриции,  
к.т.н.

 Кулик И.А.  
04.03.15