

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Хтет Зо У

ДЕЙСТВИЕ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ С
СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕДИ И
ЦИНКА ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
Доктор технических наук, профессор
Горячев Борис Евгеньевич

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАНЫХ РУД	10
1.1 Состояние и использование минерально-сырьевой базы	10
1.2 Минеральный состав и технологические особенности медно-цинковых руд	19
1.3 Реагенты, применяемые при обогащении медно-цинковых колчеданных руд	23
1.4 Технологические схемы и реагентные режимы обогащения медно-цинковых руд	25
Выводы к главе 1	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	32
2.1 Исследование пробы медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала	32
2.2 Методы исследования процессов осаждения и гидролиза металлосодержащих реагентов-модификаторов в водных и известковых средах	35
2.3 Методы изучения сорбции ионов железа, цинка и серы на поверхности сфалерита и пирита с использованием рентгенофлуоресцентной спектроскопии	36
2.4 Методы измерения поверхностного и межфазного натяжений капли жидкостей	37
2.5 Методы прессования таблеток минеральных порошков пирита и сфалерита	38
2.6 Методы измерения краевого угла смачивания поверхности таблеток сфалерита и пирита в воде и растворе бутилового ксантогената калия	39
2.7 Методы измерения электрокинетического потенциала сфалерита и пирита	41
2.8 Методы потенциометрического анализа	42
2.9 Метод симплексного планирования экспериментов	43
2.10 Методика проведения коллективной флотации медно-цинковой руды	44
2.11 Методика проведения селективной флотации коллективного концентрата	45
Выводы к главе 2	46
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ С СЕРНИСТЫМ НАТРИЕМ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ СФЛЕРИТА И ПИРИТА	48
3.1 Исследование процесса осаждения и гидролиза металлосодержащих реагентов-модификаторов при их растворении в водных и известковых средах	49
3.1.1 Исследование влияния растворов металлосодержащих модификаторов и их композиций с сульфидом натрия на состав и свойства жидкой фазы в водной среде	49

3.1.2 Исследование влияния растворов металлосодержащих модификаторов и их композиций с сульфидом натрия на состав и свойства жидкой фазы в известковой среде	53
3.2 Исследование сорбции соединений железа, цинка и серы на поверхности сфалерита и пирита методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии	58
3.2.1 Исследование взаимодействия поверхности сфалерита с катионами железа(II), цинка и анионами серы.....	59
3.2.2 Исследование взаимодействия поверхности пирита с катионами железа(II), цинка и анионами серы	64
3.3 Исследование поверхностного и межфазного натяжения висящей капли жидкостей....	70
3.4 Исследование смачиваемости поверхности сфалерита и пирита методом измерения краевого угла смачивания.....	73
3.4.1 Определение краевого угла смачивания ТГКК на поверхности сфалерита, обработанного металлосодержащими модификаторами с сернистым натрием	74
3.4.2 Определение краевого угла смачивания ТГКК на поверхности пирита, обработанного металлосодержащими модификаторами с сернистым натрием	81
3.5 Экспериментальное исследование электрокинетического потенциала мономинеральных порошков сульфидов методом электроосмоса	83
Выводы к главе 3	87
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ С СЕРНИСТЫМ НАТРИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ	90
4.1 Исследование флотации I медно-цинковой руды без добавления композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием во флотацию	91
4.2 Исследование действия композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием на поверхности сульфидных минералов при флотации II медно-цинковой руды.....	92
4.3. Моделирование прогнозирования состава металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием и оптимизация процесса флотации медно-цинковой руды	101
4.4 Кинетика флотации минералов меди, цинка и железа при использовании композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием во флотации II	108
Выводы к главе 4	112
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИЙ	

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ С СЕРНИСТЫМ НАТРИЕМ В КОЛЛЕКТИВНОМ ЦИКЛЕ ФЛОТАЦИИ	114
5.1. Исследование селективной флотации коллективного концентрата с использованием композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием в коллективном цикле флотации	114
5.2 Исследование кинетики селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата.....	119
Выводы к главе 5	123
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	138
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	139
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Колчеданные медно-цинковые руды, широко распространенные на Урале, характеризуются повышенной сложностью обогащения. Данная особенность обусловлена двумя ключевыми факторами: во-первых, крайне высоким процентным содержанием пирита (до 85–90 %), а во-вторых, тонкодисперсным и неоднородным взаимным срастанием сульфидных минералов между собой и с породой.

Наиболее эффективным технологическим процессом разделения минералов из тонковкрапленных руд цветных металлов, таких как медно-цинковые колчеданные руды, является флотация. Для переработки больших объемов труднообогатимого сырья необходимы разработка и внедрение новых методов и технологий. Внедрение селективно действующих реагентов-модификаторов флотации сульфидных минералов, составляющих минеральный комплекс колчеданных медно-цинковых руд, могут повысить контрастность поверхностных свойств минералов с близкими технологическими характеристиками.

В данный момент на обогатительных фабриках наиболее распространена коллективно-селективная схема флотации, при которой из коллективного медно-цинкового концентрата выделяются минералы меди и цинка, с подавлением флотации пирита. Эта технология обеспечивает высококачественное извлечение металлов из тонковкрапленных труднообогатимых руд с последующим получением концентратов меди и цинка.

Селективная флотация сульфидных руд цветных металлов, в частности медно-цинковых колчеданных руд, представляет собой сложную технологическую проблему. Совершенствование реагентных режимов в цикле коллективной медно-цинковой флотации колчеданных медно-цинковых руд позволит минимизировать потери меди и цинка с отвальными хвостами. Эта проблема может быть решена посредством совершенствования существующих технологий за счет расширения номенклатуры используемых флотационных реагентов.

Таким образом, совершенствование реагентных режимов флотации медно-цинковых колчеданных руд с использованием композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов с сернистым натрием является актуальной задачей.

Идея работы заключалась в применении в коллективном цикле флотации колчеданных медно-цинковых руд композиций реагентов разнонаправленного действия на флотируемость минералов меди, цинка и пирита, что позволило стабилизировать ионный состав жидкой фазы в операциях коллективного цикла флотации и создало условия селективного отделения минералов меди и цинка от пирита. Примером таких композиций может быть смесь медного купороса с цинковым купоросом и сернистым натрием.

Цель работы – повышение эффективности флотации за счет действия композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на поверхность зерен сульфидных минералов меди, цинка и пирита при флотации медно-цинковых колчеданных руд.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. разработка методики определения рН, окислительно-восстановительного потенциала и удельной проводимости жидкой фазы и суспензий растворов железного, цинкового и медного купоросов и сернистого натрия при их введении в реактор с водой и с суспензией гидроксида кальция;
2. исследование поверхности сфалерита и пирита после обработки металлосодержащими модификаторами в сочетании с сернистым натрием методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на предмет наличия катионов железа, цинка и серы;
3. исследование взаимодействия поверхности минералов сфалерита и пирита с продуктами гидролиза и диссоциации металлосодержащих реагентов-модификаторов методом электроосмоса;
4. изучение изменения гидрофобности поверхности сфалерита и пирита под действием металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием методами лежащей и висящей капли в воде и в растворе бутилового ксантогената калия;
5. изучение влияния композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на флотацию медно-цинковой руды; оптимизация и моделирование зависимостей извлечения меди, цинка и железа в пенный продукт медно-цинковой флотации с использованием симплекс-метода планирования эксперимента;
6. разработка реагентного режима флотации медно-цинковой руды с использованием композиции металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на основе установленных закономерностей.

Методы исследований: В данном исследовании применены следующие методы: осадительное титрование для анализа состава и состояния продуктов гидролиза сульфатов железа, цинка, меди и сернистого натрия; рентгенофлуоресцентный анализ и измерение дзета-потенциала для изучения взаимодействия продуктов гидролиза реагентов с поверхностью сфалерита и пирита; определение поверхностного натяжения, как характеристики межфазных свойств жидкостей и растворов; измерение краевого угла смачивания и расчет работы адгезии для оценки смачиваемости поверхности минералов в воде и растворе бутилового ксантогената калия; симплексное планирование эксперимента типа «состав – свойство» при проведении флотационных опытов; флотационные испытания разработанных реагентных режимов; анализ кинетических кривых флотации с расчетами спектров флотируемости меди, цинка и пирита.

Научная новизна:

1. Установлено, что обработка сфалерита раствором, содержащим смесь железного купороса и сернистого натрия в соотношении 50 % : 50 %, приводит к уменьшению отрицательного значения дзета-потенциала минерала, что свидетельствует о формировании положительного заряда на поверхности зерен сфалерита, и, в свою очередь, способствует электростатической адсорбции анионных сульфгидрильных собирателей и улучшает флотируемость сфалерита;
2. Установлен ряд адгезии аполярной органической жидкости (тяжелый газойль каталитического крекинга) к поверхности сфалерита, предварительно обработанного растворами реагентов модификаторов на основании рассчитанных величин работы адгезии на границе раздела фаз «минеральная поверхность – вода, органическая жидкость и раствор бутилового ксантогената калия;
3. С использованием симплекс-плана Шеффе 4-го разработаны статистические модели, устанавливающие зависимость показателей флотации меди, цинка и железа в коллективный концентрат от состава использованных в работе тройных смесей реагентов-модификаторов на основании результатов медно-цинковой флотации;
4. С использованием метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлена адсорбция серы при взаимодействии поверхности сфалерита с водными растворами сернистого натрия, особенно с раствором смеси железного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия в соотношении 50 % : 25 % : 25 %.

Практическая значимость работы:

1. Разработан реагентный режим для коллективно-селективной флотации медно-цинковой колчеданной руды одного из Уральских месторождений на основе использования композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов с сернистым натрием в коллективном цикле флотации. Зафиксировано повышение эффективности извлечения меди и цинка и снижение флотоактивности пирита, что открывает возможности для внедрения данных решений в промышленную практику обогатительных фабрик.
2. Экспериментально установлено, что смесь железного купороса и сернистого натрия в соотношении 50 % : 50 % приводит к повышению извлечения меди в медно-пиритный концентрат до 86,74 %, а цинка в цинковый концентрат – до 73,86 %.
3. Показано, что при применении смеси железного купороса с сернистым натрием при их расходах в смеси 50 г/т каждого реагента наблюдается наилучшая кинетика флотации меди в операции медно-пиритной флотации. Применение реагентов-модификаторов с сернистым натрием не ухудшает кинетику флотации медно-цинковых колчеданных руд.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Установленное наличие продуктов гидролиза и диссоциации железного, цинкового купоросов и сернистого натрия на поверхности зерен сфалерита и пирита методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии;
2. Закономерности взаимодействия поверхности сфалерита и пирита с ионами железа, цинка и серы, возникающими в растворах железного, цинкового купоросов, сернистого натрия и их смесей методом измерения дзета-потенциала;
3. Установленная стабилизация ионного состава жидкой фазы в результате дозирования реагентов модификаторов, приводящая к формированию гидрофобной поверхности сфалерита и частичной гидрофильности пирита методом измерения краевого угла смачивания в водной и ксантогенат содержащих средах;
4. Закономерности влияния композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на флотацию медно-цинковой руды в коллективном цикле флотации и в цикле селекции коллективного медно-цинкового концентрата.

Апробация работы:

Основные положения и результаты исследований представлены и обсуждены на следующих научных конференциях и симпозиумах: 81-я Международная научно-техническая конференция (2023 г., Магнитогорск); XXXI и XXXII Международные научные симпозиумы «Неделя Горняка» (2023, 2024 г., Москва); Международные конференции «Плаксинские чтения» (2023 г., Москва; 2024 г., Апатиты; 2025 г., Екатеринбург); XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (2023 г., Санкт-Петербург); XVIII Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Проблемы недропользования» (2024 г., Екатеринбург); Международная научно-практическая конференция «Леоновские чтения» (2024 г., Иркутск).

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 13 работ, из которых 3 статьи в рецензируемых журналах ВАК, 3 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и РИНЦ, 1 свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ и 6 тезисов докладов в сборниках материалов научных конференций и форумов.

Достоверность результатов:

Достоверность результатов исследования диссертации была подтверждена современными физико-химическими методами, включая рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), измерение краевого угла смачивания, анализ дзета-потенциала, осаждение и соосаждение гидроксидов и сульфидов цинка и железа; экспериментальные данные, проанализированы с помощью математической статистики, и расчетом моделей типа «состав – свойство».

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 143 наименований. Общий объем работы составляет 150 страниц, включает 85 рисунков, 17 таблиц и 3 приложения.

Личное участие автора состоит в анализе современного состояния вопроса флотации медно-цинковых руд; планировании и проведении лабораторных экспериментов по изучению влияния композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на поверхность сульфидов, их дзета-потенциал, степень гидрофобизации и состав жидкой фазы при различных значениях pH; обработке и анализе экспериментальных данных; обобщении результатов исследований и формулировании научных выводов; подготовке научных статей, докладов и написании диссертации.

Автор глубоко признателен научному руководителю – профессору кафедры обогащения полезных ископаемых НИТУ «МИСИС», д.т.н., Б.Е. Горячеву за постоянную поддержку и ценные консультации на протяжении всей работы. Выражает искреннюю благодарность профессору, заведующему кафедрой ОПИ НИТУ «МИСИС», д.т.н., Ю.В. Конюхову; доценту, заместителю заведующего кафедрой ОПИ НИТУ «МИСИС», к.т.н., А.А. Николаеву; стажеру-докторанту кафедры ОПИ НИТУ «МИСИС», к.т.н., Чжо Зай Яа; профессору, заведующему кафедрой ОиНХ НИТУ «МИСИС», д.т.н., И.В. Пестряк; заведующей учебной лабораторией ОиНХ НИТУ «МИСИС» О.В. Яковлевой; доценту кафедры ПМиФП НИТУ «МИСИС», к.т.н., В.Ю. Лопатину; а также ведущему научному сотруднику отдела №4 ИПКОН РАН, д.т.н., В.Г. Миненко. Особая благодарность сотрудникам научно-исследовательской лаборатории НИТУ «МИСИС» за практическую помощь в проведении экспериментальных работ, составивших основу данного исследования.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАНЫХ РУД

1.1 Состояние и использование минерально-сырьевой базы

Медь является одним из главных цветных металлов и выступает стратегическим сырьем, потребление которого отражает промышленный и технический потенциал страны. Согласно стратегии развития минерально-сырьевых ресурсов, медь отнесена к первой категории полезных ископаемых, запасы которых вполне способны удовлетворять потребности экономики в течение длительного времени, вне зависимости от различных направлений развития, и не требуют интенсивных геологоразведочных работ для пополнения сырьевой базы [1, 2].

В сфере промышленности медь выступает в роли одного из наиболее основных металлов. Она применяется в производстве электрооборудования, электронной техники и телекоммуникационных устройств, а также в строительстве и инженерных системах. Кроме того, в сфере транспортного машиностроения медь также находит значительное применение, включая создание двигателей и их составных частей.

В России комплексная переработка медных руд выполняется от начала до конца. Горно-обогатительные предприятия производят медные концентраты различных марок, которые далее перерабатываются металлургическим комплексом для получения рафинированной меди. Впоследствии, на предприятиях по обработке металлов изготавливаются изделия из меди и ее сплавов, предлагая широкий ассортимент продукции.

Россия обладает значительными запасами меди и занимает место среди десяти ведущих стран по производству ее руд. Промышленная добыча ведется преимущественно из нескольких типов руд: сульфидных медно-никелевых, медистых песчаников и сланцев, а также медно-порфировых и медно-колчеданных. Наибольшая часть добычи сосредоточена на месторождениях сульфидных, медно-колчеданных и медно-порфировых руд [1, 2].

В мировом рейтинге производителей рафинированной меди Россия, имея долю в 4,8%, располагается на месте, следуя Китаем, Чили, Японией и ДР Конго. В 99 странах мира общие запасы меди составляют 838 млн тонн (табл. 1.1), а ресурсы превышают 2000 млн тонн. Около 19,5% мирового объема меди производится за счет двух разных процессов: переработки руды с получением концентратов и гидрометаллургического получения катодной меди по схеме выщелачивание-экстракция-электролиз (SX–EW) [1, 2].

Согласно оценкам International Copper Study Group (ICSG), производство рафинированной меди в 2022 году составило 25,6 млн тонн, включая 21,5 млн тонн первичного сырья и 4,1 млн тонн вторичного. Это на 0,7 млн тонн больше, чем в 2021 году,

когда выпуск составил 24,9 млн тонн. Первичный металл показал рост на 3,4%, в то время как производство вторичного не изменилось. В мировом производстве рафинированного металла доля вторичного сырья составляет около 16,4%.

Таблица 1.1 Мировые запасы меди и объемы ее добычи [1, 2]

Страна	Запасы, млн т	Доля в мировых запасах, % (место в мире)	Производство в 2022 г., тыс. т	Доля в мировом производстве, % (место в мире)
Чили	190 ¹	23 (1)	5 377 ³	24 (1)
Перу	81 ¹	10 (2)	2 445 ⁴	11 (2)
ДР Конго	31 ¹	4 (6)	2 295 ⁷	10 (3)
Китай	35 ⁵	4 (5)	1 938 ⁷	9 (4)
США	44 ¹	5 (4)	1 230 ¹	6 (5)
Россия	80 ²	9 (3)	918 ²	4 (6)
Прочие	377	45	7 781	36
Мир	838	100	21 984	100

Источники: 1 – U.S. Geological Survey, 2 – ГБЗ РФ, 3 – Servicio Nacional de Geología y Minería (Чили), 4 – Ministerio de Energía y Minas (Перу), 5 – Ministry of Natural Resources, PRC, 6 – National Bureau of Statistics of China, 7 – International Copper Study Group

На 1 января 2023 года в России запасы меди, находящиеся в недрах 168 месторождений, составляют 102,5 миллиона тонн. В 17 месторождениях имеются только забалансовые запасы, общая величина которых составляет 19,9 миллиона тонн. Дополнительно учтены 7 техногенных месторождений, образованных в результате работы с отходами медных руд и их переработки; их балансовые запасы составляют 0,26 миллиона тонн, а забалансовые — 0,05 миллиона тонн.

В стране наблюдается обширная медная сырьевая база, которая достигла высокой степени освоения — 95,3%. Содержание меди в месторождениях варьируется от 0,4% до 7,2% для богатых руд, а средний уровень по всем заметным месторождениям составляет 0,81%. Наличие в рудах наряду с медью целого ряда ценных элементов (никель, кобальт, платиноиды, золото) определяет рентабельность добычи на некоторых месторождениях.

Таблица 1.2 Характеристика основных медноколчеданных месторождений меди на основе данных ГБЗ РФ [1, 2]

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы на 01.01.2023 категорий, тыс. т		Доля в запасах РФ, %	Содержание Cu в рудах, %	Добыча в 2022 г., тыс. т
		A+B+C ₁	C ₂			
ООО «Башкирская медь» (ОАО «УГМК»)						
Юбилейное (Респ. Башкортостан)	Медноколчеданный	1183,1	37	1,2	1,65	21,7
ПАО «Гайский ГОК» (ОАО «УГМК»)						
Гайское (Оренбургская обл.)	Медноколчеданный	3810,2	478,5	4,2	1,33	84
АО «Учалинский ГОК» (ОАО «УГМК»)						
Ново-Учалинское (Респ. Башкортостан)	Медноколчеданный	433,8	680,5	1,1	1,02	16,7
ООО «Башкирская медь» (ОАО «УГМК»)						
Подольское (Респ. Башкортостан)	Медноколчеданный	1701,3	16,7	1,7	2,11	—
Нераспределенный фонд недр						
Кизил-Дере (Респ. Дагестан)	Медноколчеданный	1038,5	135,5	1,1	2,14	—

В России 95,7 % запасов меди сосредоточено в месторождениях, где преобладают медные руды, составляющие основу сырьевой базы страны. Среди них выделяются следующие типы месторождений: медно-никелевые (34,1 %), медно-порфировые (24,3 %), медистые песчаники и сланцы (19,6 %), медно-колчеданные (14,4 %), ванадий-железо-медные (0,8 %), скарновые (2,6 %) и медистые глины (0,04 %) [1, 2]. Все перечисленные типы медных руд активно разрабатываются для извлечения меди.

Комплексные медьсодержащие месторождения, где медь выступает в роли сопутствующего элемента, составляют 4,3% от общих балансовых запасов страны. Основные добычи и переработки комплексных медьсодержащих сульфидных руд сосредоточены в десяти крупных предприятиях, расположенных в Уральском регионе [1, 2]. Главными регионами добычи меди на Урале являются Челябинская, Оренбургская и Свердловская области и Республика Башкортостан.



Рисунок 1.1. Распределение запасов меди между субъектами и ее основные месторождения (Источник: ГБЗ РФ)

На Среднем и Южном Урале медноколчеданные руды имеют широкое распространение, среди которых Гайское месторождение в Оренбургской области является крупнейшим. Руды этого типа, как правило, имеют средние показатели содержания меди. В Республике Башкортостан (в частности, Юбилейное, Подольское и

Ново-Учалинское) и в Республике Дагестан (Кизил-Дере) также расположены крупные запасы этих руд. (табл. 1.2, рис. 1).

В 2022 году было выявлено 49 месторождений меди, из которых 41 месторождение относится к существенно медным, а 8 — к комплексным медьсодержащим. Медь также добывалась на трех техногенных месторождениях. Кроме того, медь извлекалась на 14 комплексных рудниках, однако в процессе переработки весь металл терялся; такие месторождения составляют 1% от общей структуры добычи в стране.

Таким образом, Россия обладает значительными запасами меди, что делает ее одним из ведущих мировых производителей этого металла.

Цинк также является одним из ключевых видов стратегического сырья, играющих важную роль в металлургической промышленности России. Цинк считается полезным ископаемым второй категории, для которого объемы добычи не поддерживаются достаточным уровнем запасов разрабатываемых месторождений [2].

Цинк является важным элементом, широко применяемым в различных сферах. Особенно выделяется его роль в защите металлических поверхностей от коррозии, что касается как стальных деталей, так и конструктивных элементов. Также цинк используется для производства сплавов, таких как латунь и бронза, а также сплавов, предназначенных для литья под давлением. Полуфабрикаты на основе цинка находят применение в таких отраслях, как строительство, автомобилестроение и производство бытовой техники. Среди цветных металлов по уровню мирового спроса цинк находится на третьем месте после алюминия и меди.

В России реализован комплексный производственный цикл цинка: добыча руды, получение концентрата на горно-обогажительных фабриках и его металлургический передел. Цинковые концентраты различных марок впоследствии перерабатываются на Челябинском заводе, специализирующемся на производстве металлического цинка и цинковых сплавов.

В мировом рейтинге стран по запасам ресурсов Россия занимает вторую позицию, следуя за Китаем (табл. 1.3). Качество руд, добываемых в отечественных месторождениях, можно сопоставить с зарубежными образцами, однако основным поставщиком цинка в стране являются медно-колчеданные месторождения, которые характеризуются низким содержанием данного металла в своих рудах. В российской сырьевой базе цинка, традиционно представленной колчеданно-полиметаллическими месторождениями, резко возросла роль стратиформных свинцово-цинковых запасов. В сфере производства цинковых концентратов и металлического цинка Россия занимает одно из ведущих мест в мире, входя в первую десятку стран-производителей [2].

Оценка запасов цинка проведена в 46 странах, составив 186,2 млн тонн, в то время как ресурсы, находящиеся в недрах 84 стран, составляют 509 млн тонн. По предварительным данным, в 2022 году мировое производство цинка в концентратах снизилось на 1,9% по сравнению с предыдущим годом, достигнув 12,5 млн тонн, что в основном обусловлено сокращением объемов в Китае, Перу и Австралии. International Lead and Zinc Study Group (ILZSG) сообщает, что в 2022 году производство металлического цинка сократилось на 3,8% относительно 2021 года и составило 13,3 млн тонн.

Таблица 1.3. Мировые запасы цинка и объемы ее добычи [2]

Страна	Запасы, млн т	Доля в мировых запасах, % (место в мире)	Производство в 2022 г., тыс. т	Доля в мировом производстве, % (место в мире)
Китай	44,2 ¹	23,8 (1)	4 041 ³	32,4 (1)
Перу	17 ²	9,1 (4)	1 369,6 ⁴	11 (2)
Австралия	19,3 ⁵	10,4 (3)	1 244 ⁵	10 (3)
Индия	9,6 ²	5,2 (6)	836 ³	6,7 (4)
США	7,3 ²	3,9 (7)	761 ²	6,1 (5)
Мексика	12 ²	6,4 (5)	744 ³	6,0 (6)
Боливия	4,8 ²	2,6 (8)	520 ²	4,2 (7)
Россия	28,8 ⁶	15,5 (2)	304,3 ⁷	2,4 (8)
Прочие	43,2 ²	23,2	2 648,1 ²	21,2
Мир	186,2	100	12 468	100

Источники: 1 – National Bureau of Statistics of China, 2 – U.S. Geological Survey, 3 – International Lead and Zinc Study Group, 4 – Ministerio de Energía y Minas, 5 – Australian Government, 6 – экспертная оценка ФГБУ «ЦНИГРИ» по данным ГБЗ РФ (предварительные (сводные) данные), 7 – данные ФГБУ «Росгеолфонд»

В таблице 1.3 видно, что значительная часть по добыче и обогащению цинкосодержащего сырья сосредоточена в Китае, Перу, Австралии, Индии, США, Мексике и Боливии. Эти семь стран вместе обеспечивают более 76% мирового производства цинка в виде концентратов.

На начало 2023 года в России балансовые запасы цинка, обнаруженные в 137 месторождениях, составляют 58,76 млн тонн. В 24 месторождениях зафиксированы только забалансовые запасы, общей массой 6,55 млн тонн.

Основными типами цинковых руд являются полиметаллические, свинцово-цинковые и медно-цинковые колчеданные месторождения. Помимо цинка, эти руды содержат медь, свинец и ценные примеси, такие как золото, серебро, индий и теллур. Также цинк может входить в состав иных рудных образований. Полиметаллические руды (48,1%), свинцово-цинковые (29,3%) и медно-цинковые колчеданные (20%) составляют основную часть сырьевой базы цинка.

Примерно четверти запасов цинка содержится в медно-цинковых колчеданных рудах, основным элементом которых является медь. Попутными компонентами руд рассматриваемого типа являются золото и серебро. Для месторождений характерны небольшие запасы цинка (менее 2,5 млн т) при его среднем содержании 1,4% (с колебаниями от 0,1 до 6,6%). На долю этого типа приходится примерно 37,6% от всей добычи в России и до 49% в производстве цинковых концентратов.

Ключевая минерально-сырьевая база цинка России сосредоточена на Урале и в восточных регионах страны. На Урале (Челябинская, Свердловская, Оренбургская области, Башкортостан) разрабатываются крупные колчеданно-медно-цинковые месторождения, такие как Узельгинское и Гайское. В Сибири и на Дальнем Востоке расположены свинцово-цинковые (Горевское) и полиметаллические объекты (Нойон-Тологой, Кызыл-Таштыгское и др.).

В 2022 году вертикально интегрированный холдинг ОАО «Уральская горно-металлургическая компания» (ОАО «УГМК») обеспечил 37% от общего объема добычи цинка.

Таблица 1.4. Основные медно-цинковые колчеданные месторождения цинка (по данным ФГБУ «Росгеолфонд») [2]

Месторождение	Геолого-промышленный тип	Запасы на 01.01.2023 категорий, тыс. т		Доля в запасах РФ, %	Содержание Zn в рудах, %	Добыча в 2022 г., тыс. т
		A+B+C ₁	C ₂			
АО «Учалинский ГОК» (ОАО «УГМК»)						
Узельгинское (Челябинская область)	Медноколчеданный	668,1	48,7	1,2	2,52	46,9
ЗАО «Шемур» (ОАО «УГМК»)						
Ново-Шемурское (Свердловская область)	Медноколчеданный	318,5	13,5	3,8	2,02	18,5
ПАО «Гайский ГОК» (ОАО «УГМК»)						
Гайское (Оренбургская область)	Медноколчеданный	1 213,8	192,6	2,4	0,57	17,6
ООО «Башкирская медь» (ОАО «УГМК»)						
Юбилейное (Респ. Башкортостан)	Медноколчеданный	904,5	31,8	1,6	2,22	13,6
АО «Учалинский ГОК» (ОАО «УГМК»)						
Ново-Учалинское (Респ. Башкортостан)	Медноколчеданный	1 276,4	1 591,5	4,9	3	30,4
ООО «Башкирская медь» (ОАО «УГМК»)						
Подольское (Респ. Башкортостан)	Медноколчеданный	1 079,1	13,1	1,9	1,34	—



Рисунок 1.2. Распределение запасов цинка между субъектами и его основные месторождения
(Источник: ГБЗ РФ)

Крупнейшие полиметаллические месторождения сосредоточены в Бурятии (Холоднинское), Туве (Кызыл-Таштыгское) и на Алтае (Корбалихинское). Руды этих месторождений в целом отличаются высоким и средним содержанием цинка, которое составляет от 1,8 до 4,9% и от 6,4 до 11,5%. Эти руды обладают легкообогатимостью и содержат свинец, медь, золото и серебро в значительных количествах. Извлечение полезных ископаемых из таких месторождений обеспечивает до одной трети общего объема добычи в стране и около 50% производства цинкового концентрата.

По предварительным данным, в 2022 году добыча цинка в России выросла на 3,3%, составив 514,1 тыс. тонн, с увеличением добычи из недр на 9,6% до 505,1 тыс. тонн, в то время как количество извлеченного из техногенных образований уменьшилось в 4,1 раза до 9 тыс. тонн. Обоганительные фабрики произвели 637,7 тыс. т цинковых концентратов, из которых извлечено 304,25 тыс. т металла, что на 5,7% больше, чем в 2021 году. Производство металлического цинка снизилось на 0,5%, составив 194,7 тыс. т [2].

Запасы цинка в России велики, однако, с уменьшением доступных ресурсов на многих месторождениях наблюдается значительно увеличенная скорость их истощения.

Таким образом, в условиях мирового уменьшения объемов добычи и увеличения производства и потребления цинка важным направлением является разработка инновационных

технологических схем и режимов флотации, а также внедрение новых технических решений для повышения качественных и количественных характеристик цинксодержащих продуктов.

1.2 Минеральный состав и технологические особенности медно-цинковых руд

Медно-цинковые колчеданные месторождения являются важнейшим источником для промышленного получения тяжелых цветных металлов. Руда данных месторождений характеризуется поликомпонентным составом, включая, помимо основных сульфидов меди и цинка, ряд рассеянных элементов (теллур, кадмий, индий) и благородных металлов (золото, серебро). Основу руд составляют сплошные (более 50%) и вкрапленные (менее 25%) сульфидные массы, где содержание железа может достигать 90%. Ключевыми технологическими проблемами при обогащении данного сырья являются интенсивное окисление медных минералов, а также тесное срастание полезных компонентов с минералами пустой породы, что существенно осложняет их комплексное извлечение и снижает общую эффективность переработки [3–5, 142].

Минеральный состав медно-цинковых руд представлен следующими:

Пирит (FeS_2). В составе медно-цинковых колчеданных руд преобладающим сульфидом является пирит. Свойства последнего определяются кристаллографическими особенностями. Крупные идиоморфные кристаллы обладают стабильными флотационными свойствами. Мелкокристаллические агрегаты отличаются повышенной скоростью окисления и гидратации, что приводит к снижению их флотируемости. Экспериментально установлено, что создание новых поверхностей при измельчении пирита интенсифицирует их смачивание углеводородами, подтверждая рост гидрофобности [6, 7, 142].

Характеристика основных сульфидных минералов железа представлена в таблице 1.5.

Таблица 1.5 - Характеристика основных сульфидных минералов железа

Минерал	Формула	Массовая доля, %		Плотность, г/см ³	Твердость
		железа	серы		
Пирит	FeS_2	46,5	53,5	4,9–5,2	6–6,5
Марказит	FeS_2	46,5	53,5	4,85–4,9	6–6,5
Пирротин	Fe_{1-x}S	58,8–61,8	До 41	4,6–4,7	4

Халькопирит (CuFeS_2), основной минерал меди, обладает природной гидрофобностью, усиливающейся при адсорбции углеводородных реагентов-собирателей. Ключевым условием его флотации является предварительная аэрация, обеспечивающая формирование на поверхности газовой плёнки и окисление. Умеренное окисление повышает активность собирателей, тогда как интенсивное, особенно в щелочной среде ($\text{pH} > 7$), приводит к

образованию гидратированных оксидов железа (лимонит, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Эти соединения пассивируют поверхность, препятствуя адсорбцию реагентов и подавляя флотуемость. Селективность флотации халькопирита определяется специфическим взаимодействием собирателей с катионами меди, присутствующими на поверхности минерала [142].

Почти все медьсодержащие руды, наряду с полиметаллическими, содержат сульфиды железа (таблица 1.6).

Таблица 1.6 - Характеристика основных медных минералов

Минерал	Формула	Массовая доля меди, %	Плотность, г/см ³	Твердость
<i>Первичные сульфиды:</i>				
Халькопирит	CuFeS_2	34,6	4,1–4,2	3–4
<i>Вторичные сульфиды:</i>				
Халькозин	Cu_2S	79,9	5,5–5,8	2,5–3,0
Ковеллин	CuS	64,5	4,6–4,7	1,5–2,0
Борнит	Cu_5FeS_4	63,3	4,5–5,3	3,0
<i>Блеклые руды:</i>				
Тетраэдрит	$\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_2$	45–51	4,4–5,1	3–4
Теннантит	$\text{Cu}_2\text{As}_4\text{Si}_2$	45–51	4,4–5,1	3,5
<i>Оксиды:</i>				
Куприт	Cu_2O	88,8	5,8–6,2	3,5–4,0
Тенорит	CuO	79,9	5,8–6,4	3,5–4,0
<i>Карбонаты:</i>				
Малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	57,4	3,9–4,1	3,5–4,0
Азурит	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55,3	3,7–3,9	3,5–4,0
<i>Силикаты:</i>				
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	До 45	2,0–2,3	2–4
<i>Сульфаты:</i>				
Халькантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,4	2,2	2,5
Брошантит	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	34,8	3,8–3,9	3,5–4,0

Из общего числа 170 известных медьсодержащих минералов лишь 17 находят применение в промышленности. Основными минералами, содержащими медь, выступают сульфиды — такие как халькопирит, борнит и халькозин, — а также продукты их окисления, включая куприт, малахит и азурит.

Сфалерит (ZnS) представлен в природе в различных полиморфных и изоморфных разновидностях, среди которых наиболее распространены марматит, вюрцит, пшибрамит и клеофан. Тип минерала и его химический состав оказывают существенное влияние на флотационные свойства и, как следствие, на качество получаемых цинковых концентратов.

При окислении сфалерита на его поверхности образуются ионы Zn^{2+} и SO_4^{2-} , что приводит к снижению гидрофобности и, соответственно, ухудшению флотуемости минерала. Повышение pH среды способствует усилению гидрофильных свойств поверхности за счёт формирования гидратированных оксидов цинка. В щелочной среде сфалерит может быть эффективно разделен с пиритом и халькопиритом благодаря различиям в их поверхностных свойствах. В процессе флотации сфалерит активируется катионами тяжёлых металлов, такими как Cu^{2+} и Pb^{2+} , которые взаимодействуют с поверхностью минерала, образуя малорастворимые соединения с сульфид-ионами (S^{2-}) и собирателями (например, ксантогенатами), что повышает его флотуемость [7, 142].

Таблица 1.7 - Характеристика основных цинковых минералов

Минерал	Формула	Содержание цинка, %	Плотность, г/см ³	Твердость
Сфалерит	ZnS	67,1	3,5–4,2	3–4
Смитсонит	ZnCO ₃	59,5	3,58–3,80	2,5
Каламин	2ZnO ₄ ·SiO ₂ ·H ₂ O	53	3,4–3,5	4–5
Цинкит	ZnO	80,3	5,7	5–6
Виллемит	2ZnO·SiO ₂	59,1	4,1	4
Франкилит	(Zn, Mn) O·Fe ₂ O ₃	–	5,0–5,2	6

Среди известных в природе 66 минералов, содержащих цинк, основными промышленными источниками этого элемента считаются сульфиды - сфалерит, а также окисленные минералы – смитсонит и каламин (табл. 1.7).

Медно-цинковые руды, помимо основных минералов, содержат примеси галенита, арсенопирита, стибнита и касситерита. Характерной особенностью является присутствие благородных (золото, серебро) и редких (кадмий, германий, индий) металлов. Их концентрация часто ассоциирована с пиритом, где элементы находятся в форме механических и изоморфных примесей. Вмещающие породы представлены кварцем, карбонатами, хлоритом, серицитом, тальком, гранатом, флюоритом и апатитом [8-14].

Факторы, осложняющие флотационное обогащение медно-цинковых руд, являются:

– особенности вещественного состава и необходимость тонкого измельчения.

Тесные сростания сульфидных минералов требуют тонкого и сверхтонкого измельчения (до 90–

96 % класса –0,074 мм для вкрапленных и 90–94 % класса –0,043 мм для колчеданных руд). Гетерогенность меди по измельчаемости затрудняет подбор эффективных схем измельчения и классификации. В действующих технологиях до 50 % потерь меди и цинка обусловлено нераскрытыми сростками, остальные – переизмельчением. Нестабильный вещественный состав руд усугубляет проблему недостаточного раскрытия на ряде фабрик. Снижение потерь возможно за счёт оптимизации оборудования и режимов измельчения, классификации и флотации [15-19].

– близостью флотационных свойств сульфидов меди и активированного цинка. Сближение флотационных свойств медных минералов и сфалерита, активированного ионами Cu^{2+} , обусловлено образованием на их поверхностях схожих медьсодержащих соединений с собирателем. Для обеспечения селективности флотации требуется строгий контроль реагентного режима.

– неоднородная флотируемость сульфидов. Флотационная активность сульфидов меди различается: вторичные минералы (ковеллин, борнит) флотируются лучше халькопирита, который, в свою очередь, превосходит теннантит и тетраэдрит. Эти различия обусловлены особенностями поверхностных свойств, склонностью к окислению и оптимальными дозами коллектора. Флотируемость сфалерита зависит от содержания изоморфных примесей (Fe, Cd, In, Ga): повышенное содержание железа повышает его чувствительность к подавлению известью. Селективность разделения ухудшается в рудах зоны вторичного сульфидного обогащения из-за интенсивной природной активации сфалерита ионами меди, выделяющимися при окислении вторичных сульфидов [20-22].

– нестабильность химического состава руд. Значительные колебания содержаний основных металлов, сульфидной серы и, что особенно важно, форм нахождения меди (вторичная медь) дестабилизируют технологический процесс в условиях отсутствия усреднения сырья и систем автоматического контроля [16].

Сложности, возникающие при обогащении медно-цинковых руд и обуславливающие низкие технологические показатели, обусловлены особенностями их вещественного состава. Перспективным направлением преодоления данных проблем выступает разработка инновационных флотационных схем, основанных на реагентных режимах селективного разделения минералов. Основными параметрами, определяющими внедрение таких схем, являются: минеральный и общий вещественный состав руды, содержание вторичных сульфидов меди, степень активации сфалерита, а также уровень окисления сульфидов железа. Учёт совокупности указанных факторов при практической реализации предложенных решений создаёт условия для существенного повышения извлечения ценных компонентов [17, 23].

1.3 Реагенты, применяемые при обогащении медно-цинковых колчеданных руд

При селективной флотации медно-цинковых колчеданных руд используют органические и неорганические реагенты — такие как сульфгидрильные собиратели, цианиды, сульфид натрия, сульфоксиды, ферроцианиды, соли цинка и железа, карбонаты, гидроксиды и кислоты. Выбор реагентов зависит от минерального состава руды и направлен на управление флотационными свойствами сфалерита, что в промышленных условиях достигается либо его активацией солями тяжёлых металлов, либо подавлением модифицирующими реагентами.

Ксантогенаты. Ксантогенаты широко применяются в качестве основных собирателей при флотации медно-цинковых сульфидных руд. Органические реагенты со смешанной полярностью, содержащие дивалентную серу (S^{2-}) в полярной группе — такие как ксантогенаты, дитиофосфаты и меркаптаны — эффективно извлекают медь из растворов за счёт образования малорастворимых медных комплексов. Эффективность ксантогенатов возрастает с увеличением длины углеводородной цепи (числа звеньев $-CH_2-$) в их неполярной части [7, 24]. Для меди характерно образование тиокарбанилида и диксантогенида. При низких концентрациях ксантогената осаждение катионов свинца, железа и цинка происходит после меди. Наибольшей активностью в отношении медных минералов и медно-активированного сфалерита обладают аэрофлоты — спиртовые дитиофосфаты, хотя их собирательная способность несколько ниже по сравнению с другими реагентами этого класса [25-28, 36].

Известь (CaO). Негашёная известь применяется на перерабатывающих предприятиях в качестве основного реагента для регулирования pH в процессах флотации и дробления. При взаимодействии с водой она образует щелочную среду, способствующую активации пирита, ускоренному окислению и осаждению гидроксидов железа. Повышение pH до 12 и выше подавляет образование пирита и обеспечивает коагуляцию железосодержащих соединений. Дозировка извести определяется остаточным содержанием свободной щёлочи в целлюлозе. Для руд с низким содержанием пирита и растворимых солей возможно использование более мягких условий (pH 9–10), обеспечивающих селективную флотацию [7, 27].

Железный купорос ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) — это соединение, полученное из серной кислоты и железа, существующее в различных гидратированных формах, наиболее известной из которых является гептагидрат ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Реагент обладает высокой растворимостью в воде и проявляет значительные восстановительные свойства. Этот купорос служит модификатором, подавляющим флотацию пирита и способствующим улучшению селективности разделения медных и цинковых минералов. Механизм его работы заключается в изменении заряда поверхности минералов и подавлении процессов окисления.

При растворении железного купороса в воде образуются ионы Fe^{2+} , которые взаимодействуют с поверхностью минералов, изменяя их заряд и гидрофильные свойства.

Благодаря своей способности подавлять окисление сульфидных минералов, ионы Fe^{2+} препятствуют формированию окисленных пленок, мешающих эффективной флотации.

Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Сульфат меди широко применяется в качестве активатора при флотации сфалерита. Он способствует замещению ионов цинка на поверхности минерала ионами Cu^{2+} , что приводит к образованию тонкого слоя ковеллина (CuS), повышающего электропроводность поверхности. В щелочной среде возможно образование малорастворимых соединений — гидроксида и карбоната меди. Оптимальная доза реагента составляет 0,5–0,8 кг на тонну руды [29–31]. CuSO_4 активизирует флотацию ряда сульфидов тяжёлых металлов, включая молибденит, пирит, халькопирит, галенит, арсенопирит и пирротин. Однако взаимодействие активатора с этими минералами может снижать извлечение целевого металла и концентрацию остаточного ксантогената в пульпе. Высокий расход медного купороса негативно сказывается на флотационных показателях [27, 31].

Цинковый купорос ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Сульфат цинка применяется в качестве депрессора сфалерита в нейтральных и слабощелочных условиях. Его действие обусловлено образованием на поверхности минерала малорастворимых соединений — преимущественно гидроксида и карбоната цинка, что приводит к увеличению гидрофильности поверхности и, как следствие, подавлению флотационной активности. Эксперименты с использованием радиоактивного изотопа ^{65}Zn продемонстрировали избирательную адсорбцию гидроксида цинка именно на сфалерите, в то время как на халькопирите и борните подобного эффекта не наблюдается. Предполагается, что устойчивое закрепление осадка обусловлено внедрением ионов цинка в кристаллическую решётку сфалерита [27, 31].

В сильнощелочной среде эффективность депрессии снижается вследствие образования растворимых цинкатов. Сравнительные исследования показывают, что известь обеспечивает более выраженное подавление флотации сфалерита по сравнению с гидроксидом натрия или кальцинированной содой. Однако её действие уступает по эффективности гидроксиду цинка из-за формирования на поверхности минералов труднорастворимого цинката кальция. Наиболее высокая степень депрессии достигается при обработке неокисленных руд [31].

Сернистый натрий ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Сульфид натрия выполняет разнообразные функции в процессе флотации. При флотации сульфидных и окисленных руд цветных металлов сульфид натрия используется для сульфидизации окисленных минералов, десорбции собирателей и регулирования pH пульпы. В низких концентрациях он подавляет флотацию сульфидов, проявляя селективность, сопоставимую с цианидом, но без необходимости последующей промывки. На ряде обогатительных фабрик Na_2S комбинируют с сульфатом железа для разделения концентратов, а в медно-цинково-колчеданных системах вместо цианида применяют известь. Подавление флотиремости сульфидов носит временный характер и восстанавливается

при последующем окислении. Эффективность селективного подавления определяется концентрацией Na_2S , pH пульпы, минералогическими особенностями измельчённых минералов и другими технологическими параметрами [31, 32].

Таким образом, эффективность извлечения сульфидных минералов при флотации медно-цинковых колчеданных руд обусловлена не столько выбором собирателей, сколько грамотным использованием реагентов-модификаторов. Основную роль в обеспечении селективности играет регулирование поверхностных свойств сфалерита — посредством его активации сульфатом меди либо депрессии с применением сульфата цинка и извести. При этом результативность действия указанных реагентов существенно зависит от таких параметров пульпы, как pH и окислительно-восстановительный потенциал. Выбор оптимального реагентного режима должен основываться на детальном учёте минералогических особенностей исходной руды, в первую очередь — содержания пирита и доли окисленных минеральных форм. Следовательно, достижение высоких технологических показателей возможно лишь при комплексном контроле химического состояния пульпы и адаптивном дозировании реагентов в соответствии с вещественным составом перерабатываемого сырья.

1.4 Технологические схемы и реагентные режимы обогащения медно-цинковых руд

Медно-цинковые колчеданные руды перерабатываются как по схеме прямой селективной флотации, так и по схеме коллективно-селективной флотации. Вещественный состав руды, характер вкрапленности сульфидных минералов, их уровень окисления, наличие пирита и вторичных медных минералов [74], а также степень активации сульфидов цинка существенно влияют на выбор схемы флотации [33-36].

Схема прямой селективной флотации применяется для обогащения первичных вкрапленных и сплошных колчеданных руд с низким содержанием вторичных сульфидов меди, минимальной активацией сульфида цинка и ограниченным тонким измельчением. Метод обеспечивает последовательное выделение медного, цинкового и пиритного концентратов [37, 38], достигая высоких технологических показателей за счёт эффективного разделения медных и цинковых сульфидных минералов.

Наиболее эффективным способом переработки медно-цинковых руд с высоким содержанием вторичных сульфидов меди (распространённых на Урале, в Казахстане и Японии) является коллективная селективная флотация (рис. 1.3). Активное окисление ковеллина и халькозина приводит к активации сульфидов цинка и пирита, что затрудняет их подавление и снижает эффективность прямой селективной флотации меди [17, 36, 38].

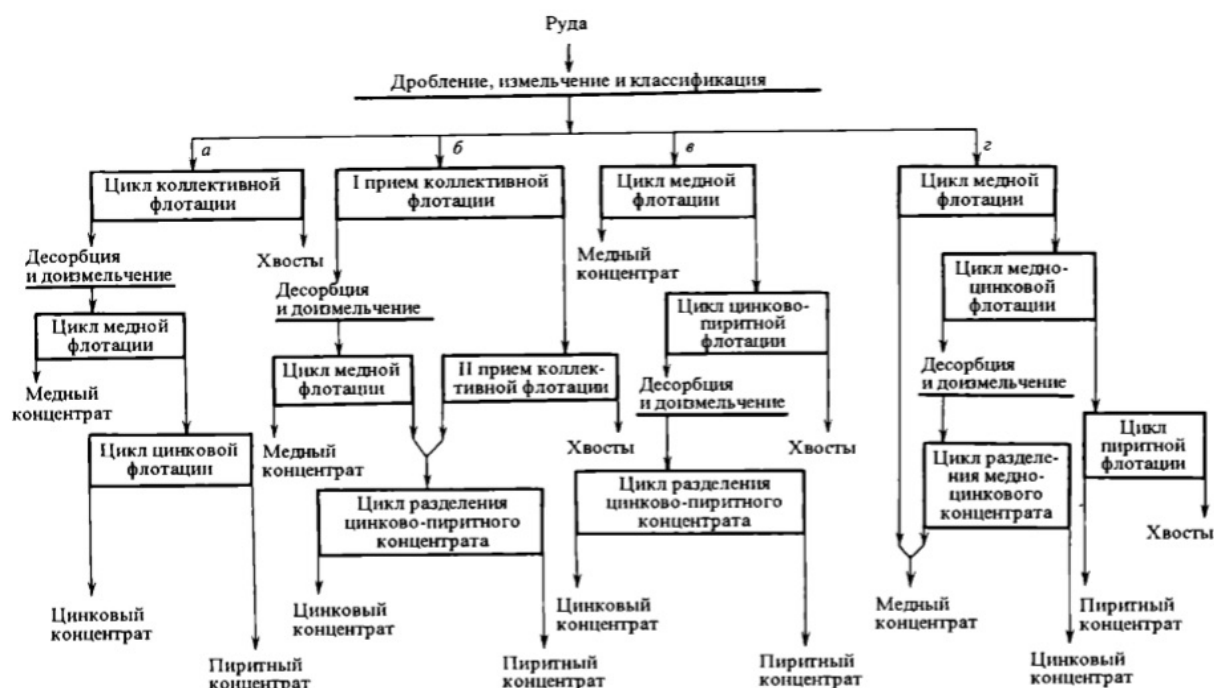


Рисунок 1.3. Принципиальные схемы коллективно-селективной флотации медно-цинково-пиритных руд

Наиболее эффективной технологией обогащения полиметаллических руд признана коллективно-селективная флотация, предусматривающая первоначальное получение общего сульфидного концентрата с последующим его разделением на медный, цинковый и пиритовый продукты [39, 40]. Применение данной схемы особенно целесообразно при повышенном содержании пустой породы, поскольку позволяет сократить объём перерабатываемого материала, а также снизить удельные расходы реагентов, воды и энергии. Основные трудности реализации технологии связаны с необходимостью разделения тесно сростшихся сульфидных минералов, что осложняется естественной активацией сфалерита ионами меди и присутствием в пульпе растворимых солей меди. Для повышения селективности процесса применяется десорбция собирателей с использованием активированного угля или сульфида натрия.

В случае присутствия в руде как легко-, так и труднофлотируемого сфалерита используют двухстадийную коллективную флотацию (рис. 1.3, б). На первой стадии процесс осуществляется без введения активаторов, а на второй — с добавлением сульфата меди для доизвлечения цинка и пирита. Отказ от применения депрессоров на обеих стадиях способствует повышению общего извлечения ценных компонентов [33, 36, 41]. Такой подход позволяет более полно использовать различия в флотационной активности отдельных фракций сфалерита и улучшить технологические показатели обогащения.

При переработке руд, содержащих вторичные медные сульфиды, характеризующихся неравномерной вкраплённостью минералов и соотношением Cu:Zn, близким к 2:1,

предпочтительной является схема обогащения (рис. 1.3, г). Часть меди выделяется в готовый концентрат при измельчении до 70 % класса $-0,074$ мм. Из хвостов первой стадии получают медно-цинковый коллективный концентрат, который подвергается доизмельчению до 90 % класса $-0,044$ мм с последующим селективным разделением. При этом более 80 % вторичной меди извлекается без чрезмерного переизмельчения, а снижение соотношения Cu:Zn в коллективном концентрате до уровня 1,5:1 создает благоприятные условия для эффективной селекции, особенно при использовании цианидов или солей железа [17].

В рамках схемы коллективной флотации меди и цинка депрессия пирита известью создает технологические затруднения для последующих операций, что ограничивает ее применение [42]. Для применения этой схемы целесообразно использовать более грубое измельчение — 60–75 % класса $-0,074$ мм, что отличается от традиционных условий измельчения этих сульфидов. Как коллективная флотация, так и промежуточная флотация являются этапами технологической схемы, направленные на депрессию флотоактивного пирита в руде. Данный подход также целесообразен при выделении медно-цинкового концентрата в случаях, когда сфалерит демонстрирует повышенную флотационную активность [17, 38]. Технология флотации медно-цинковых руд основана на стадийной схеме с дофлотацией меди, извлечением неактивированного сфалерита и межцикловой обработкой.

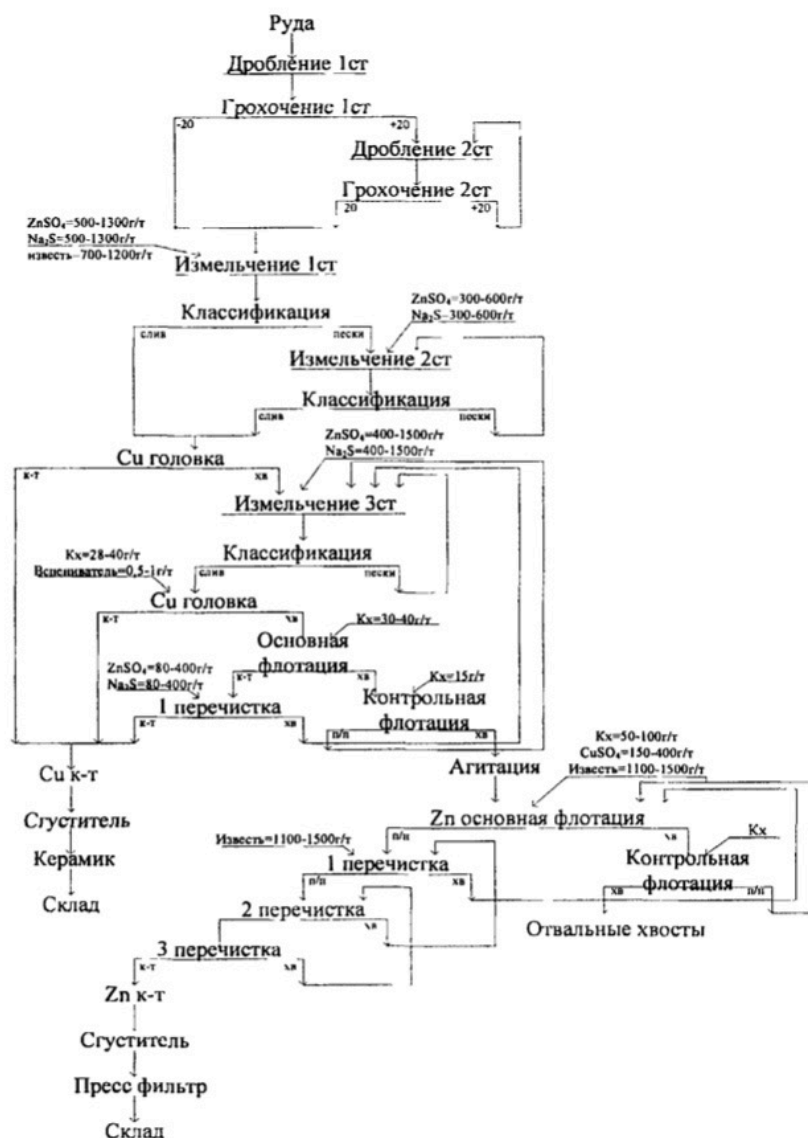
При обогащении медно-цинковых пиритных руд выбор схемы и реагентов флотации определяется активацией сфалерита, соотношением медных минералов и степенью окисления железосодержащих сульфидов [17, 31, 35]. Основная задача — селективное разделение Cu- и Zn-сульфидов, требующее подавления активации или деактивации сфалерита.

В промышленности применяют цианидные (с цинковым купоросом, сульфитом натрия или SO_2) и безцианидные режимы депрессии цинковых сульфидов [7, 17, 33, 34, 44–47]. За рубежом распространена комбинация цианида и цинкового купороса при pH 7,4–7,9 [17, 33, 34, 38, 48]. Известь, используемая в флотации, усиливает депрессию железных сульфидов и снижает расход цианида.

Бесцианидная депрессия сульфидов цинка осуществляется с использованием цинкового купороса в сочетании с сульфидом натрия и сульфоксидами или с железным купоросом и сульфоксидными соединениями [31, 44]. Эта технология применяется на большинстве российских обогатительных фабрик, однако лишь Сибайская фабрика использует прямую селективную флотацию для извлечения меди, цинка и пирита. В остальных случаях разделяют коллективные концентраты из-за высокой чувствительности прямой флотации к составу руды, растворимым солям и большому расходу реагентов.

Для первичных колчеданных руд с низким содержанием вторичных сульфидов меди и слабой активацией цинковых сульфидов применяется прямая селективная флотация,

позволяющая без чрезмерного измельчения последовательно получать медный, цинковый и пиритный концентраты. Этот метод обеспечивает высокие показатели обогащения, так как разделение сульфидов меди и цинка проще до активации последних. Схема широко используется на фабриках Канады («Фокс», «Экстол»), Японии («Каваяма»), Финляндии («Керетти»), Норвегии («Сулителма Грубер») и Александрийской фабрике [16, 49, 50, 52].



На Александрийской ОФ медно-цинково-пиритные руды колчеданного и вкрапленного типов обогащаются по схеме стадийного измельчения (77 % и 95 % класса $-0,074$ мм) с прямой селективной флотацией. Основные минералы — пирит, халькопирит, сфалерит, борнит; второстепенные — галенит, блеклая руда, халькозин, рутил. Селективность обеспечивается

депрессией сфалерита и пирита смесью Na_2S и ZnSO_4 в известковой среде. Низкое соотношение Cu/Zn (1:2–2,5), тонкое взаимное прораствание сульфидов и активация сфалерита вторичными медными сульфидами в руде и при измельчении вызывают значительные взаимные потери металлов и затрудняют получение чистых концентратов.

В России коллективно-селективная схема флотации для переработки медно-цинковых руд нашла применение на ряде обогатительных фабрик, таких как Гайская и Учалинская. Примером данной технологии применительно к медно-цинково-пиритным рудам является схема, реализованная на Гайской обогатительной фабрике (рис. 1.5).

На Гайской обогатительной фабрике переработка вкрапленных и сплошных медно-цинковых руд осуществляется по схеме коллективно-селективной флотации. Вещественный состав руд характеризуется непостоянным содержанием меди, цинка и пирита, а также присутствием вторичных сульфидов меди (10–30%) и сульфатов (0,5–15%). Наличие растворимых солей меди и железа приводит к самопроизвольной активации сфалерита. Раскрытие сростков для вкрапленных руд требует более грубого измельчения (65–70% класса - 0,074 мм) с последующим доизмельчением концентрата (98–100% класса - 0,074 мм).

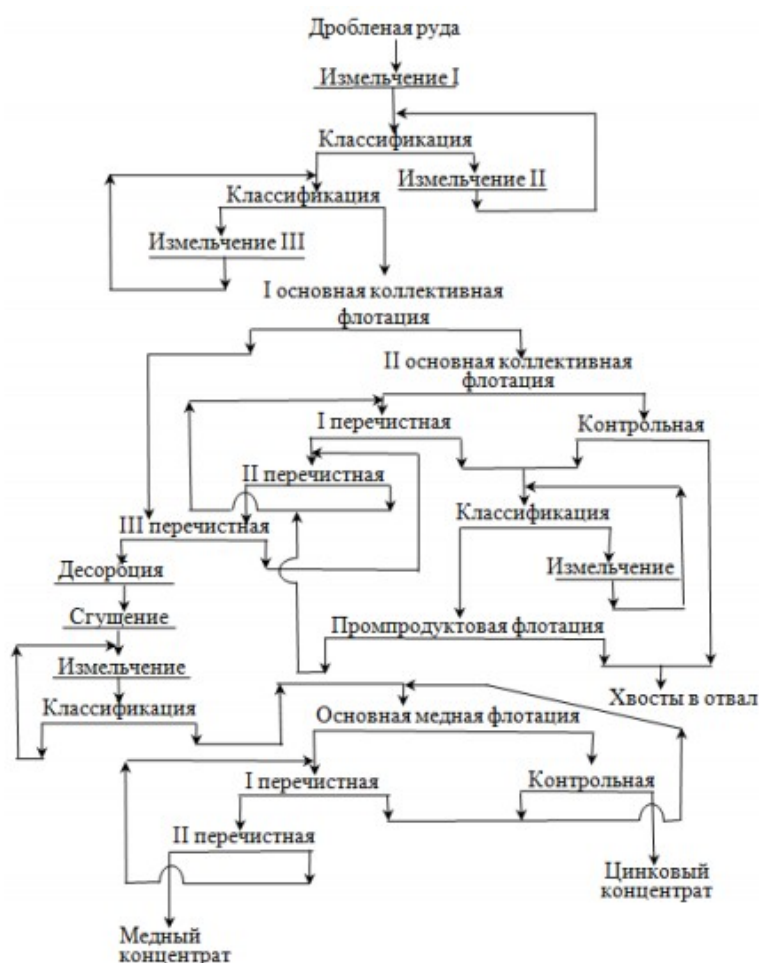


Рисунок 1.5. Схема коллективно-селективной флотации колчеданных медно-цинковых руд на Гайской фабрике [6]

Коллективная медно-цинковая флотация сплошных руд ведётся при измельчении до 85–90 %, а вкрапленных — до 60–70 % класса –0,074 мм. Процесс проводят при щелочности 150–800 г/м³ СаО с медным купоросом (200–300 г/т), смесью ксантогенатов (120–170 г/т изопропилового и 45–55 % бутилового) и вспенивателем Т-66/Т-80 (30–60 г/т). Контрольная флотация — с ксантогенатом (15–20 г/т). Коллективный концентрат перечищают, доизмельчают с известью (500 г/м³) и возвращают на флотацию; хвосты — пиритный продукт.

Медно-цинковый концентрат дважды перечищают, десорбируют с Na₂S (500–3000 г/т) и активированным углём (100–300 г/т), затем сгущают и отмывают. Медно-пиритную флотацию ведут при pH 8,5–8,7 с Na₂S и ZnSO₄ (по 150–350 г/т). Медный концентрат содержит 16–18 % Cu при извлечении 87 %. Остаточная концентрация S²⁻ — 100–200 мг/л, обеспечивая депрессию сфалерита. Хвосты медной флотации — цинковый концентрат (содержание 47–52 % Zn, извлечение до 60 %).

До основной флотации выделяют «медную головку» с 25–50 % Cu; потери Zn с ней и медным концентратом — по ~15 %, в сумме достигают ~30 %.

Анализ практики флотации медно-цинковых руд Урала показывает, что вовлечение в процесс флотации труднообогатимых руд новых месторождений приводит к снижению технологических показателей процесса. При флотации руд Александрийского месторождения на Сибайской обогатительной фабрике применяемый реагентный режим не обеспечивает оптимальных условий разделения сульфидов меди и цинка. Основная трудность связана с депрессией сфалерита в медном цикле флотации, что объясняется высокой флотируемостью генерации сфалерита, характерной для руд месторождения. На Уральских обогатительных фабриках при обогащении медно-цинковых руд для депрессии сфалерита в медном цикле флотации используется смесь сернистого натрия с цинковым купоросом. Несмотря на высокие расходы реагентов, эффективность их действия недостаточна. В связи с этим возникает необходимость создания новых способов дезактивации сфалерита, позволяющих более эффективно подавить его при снижении расходов депрессоров.

Анализ литературных данных по совершенствованию технологии флотации медно-цинковых руд с целью повышения селективности флотации и улучшения качества концентратов показывает, что увеличение числа перечисток снижает их эффективность, обуславливая значительное увеличение циркулирующей нагрузки, флотационного фронта, энергоёмкости и потерь ценных компонентов. В большинстве случаев вопрос улучшения селективности флотации решается за счет расширения номенклатуры применяемых реагентов-модификаторов.

Таким образом, для разработки реагентного режима флотации медно-цинковых руд одного из месторождений Урала с применением композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием необходима оценка состояния поверхности основных

сульфидных минералов во флотационной пульпе, изучение свойств реагентов в водном растворе. Необходимо изучение влияния композиций модификаторов с сернистым натрием на флотируемость сульфидных минералов и состав соединений, образующихся на поверхности пирита, халькопирита и сфалерита во флотационной пульпе.

Выводы к главе 1

1. Россия входит в число крупнейших мировых производителей меди, сырьевая база которой представлена преимущественно месторождениями сульфидных, медно-колчеданных и медно-порфировых руд, обеспечивающих потребности различных отраслей промышленности.

2. Российская сырьевая база цинка также значительна, при этом из-за небольших масштабов остаточных запасов большинства разрабатываемых месторождений весьма высока скорость их истощения. Основную роль в структуре сырьевой базы цинка играют полиметаллические, свинцово-цинковые и медно-цинковые колчеданные руды. Однако главным источником цинка в России являются медно-цинковые колчеданные месторождения со сравнительно невысоким содержанием металла в рудах.

3. При обогащении медно-цинковых колчеданных руд существенные технологические трудности обусловлены рядом геолого-технологических особенностей: тонкой вкрапленностью сульфидных минералов, низким содержанием целевых металлов, неблагоприятным соотношением меди и цинка, а также повышенной долей сульфидов железа. Совокупное влияние этих факторов приводит к значительным потерям ценных компонентов в процессе переработки.

4. В России медно-цинковые руды обогащаются по схемам прямой или коллективно-селективной флотации с последующим разделением коллективного концентрата на медный и цинковый. Следует отметить, что на отечественных обогатительных фабриках в качестве основного собирателя применяется бутиловый ксантогенат калия, характеризующийся малой селективностью по отношению к пириту в процессе флотации сульфидных минералов.

5. В настоящее время повышение селективности флотации медно-цинковых руд, в частности, эффективное подавление пирита при выделении медных и цинковых минералов, достигается за счёт оптимизации реагентных режимов.

6. Разработка селективных комплексообразующих реагентов на основе композиций металлосодержащих модификаторов с сульфидом натрия, формирующих соединения с ионами меди, цинка и железа на поверхностях сульфидных минералов, представляет актуальную научно-практическую задачу.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исследование пробы медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала

Объектом исследования в данной работе были пробы медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала. В медно-цинковой колчеданной руде данного месторождения основными целевыми элементами выступают медь и цинк. Средние массовые доли меди, цинка и железа в пробах исходной руды составили $0,65 \pm 0,02\%$, $1,30 \pm 0,08\%$ и $38,48 \pm 1,52\%$ [73].

На рисунке 2.1 представлена дифрактограмма исходной пробы медно-цинковой колчеданной руды.

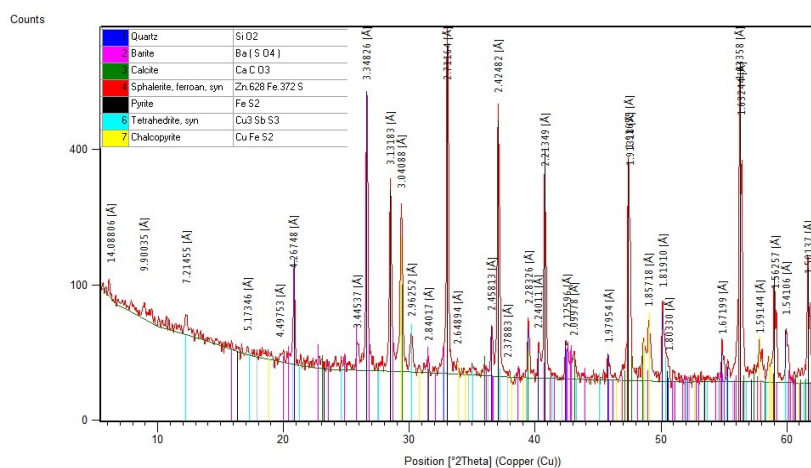


Рисунок 2.1. Дифрактограмма порошковой пробы исходной медно-цинковой руды

На рентгенограмме четко зарегистрированы пики, соответствующие нескольким минералам, присутствующим в исходной пробе руды: кварцу (SiO_2), бариту (BaSO_4), кальциту (CaCO_3), сфалериту (ZnS), пириту (FeS_2), тетраэдриту (Cu_3SbS_3) и халькопириту (CuFeS_2). Основные минеральные фазы, выявленные на дифрактограмме по наиболее интенсивным пикам, представлены кварцем, пиритом, халькопиритом и сфалеритом. Пирит проявляется интенсивными пиками (черные линии), что указывает на его высокое содержание в пробе. Кварц также имеет выраженные пики (синие линии), что свидетельствует о его значительном присутствии. Сфалерит и халькопирит показывают пики средней интенсивности (красные и желтые линии соответственно). Рентгенодифракционный анализ подтвердил сложный минералогический состав пробы исходной медно-цинковой руды. В отличие от образцов с высоким содержанием медных сульфидов, данный образец характеризуется значительным содержанием пирита и кварца, в то время как доля халькопирита и сфалерита является умеренной.

Рентгенографический количественный фазовый анализ и минераграфический анализ пробы исходной руды выполнены с использованием рентгеновского дифрактометра Tongda TD-3700 и оптического микроскопа Olympus BX 51. Результаты данных анализов представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Рентгенографический фазовый анализ пробы исходной руды (порошковой)

№	Минерал	Теоретическая формула	Массовая доля, %
1	Пирит	FeS ₂	61
2	Халькопирит	CuFeS ₂	3
3	Сфалерит	ZnS	5
4	Тетраэдрит	(Cu, Fe, Zn, Ag) ₂₄ (Sb, As) ₈ S ₂₆	0,5
5	Кварц	SiO ₂	21
6	Кальцит	Ca (CO ₃)	3
7	Барит	BaSO ₄	2
8	Хлорит	(Mg, Fe) _{4,75} Al _{1,25} (Si _{2,75} Al _{0,25} O ₁₀)(OH) ₈	2
9	Иллит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀) (OH) ₂	1
Сумма			98,5

В составе пробы преобладают сульфидные минералы, которые составляют 74,5% от общего состава. Наибольшую долю среди них занимает пирит (61%), в меньших количествах присутствуют халькопирит (3%) и сфалерит (5%). Также в пробе содержатся небольшие количества тетраэдрита (0,5%). Оксидные минералы, такие как кварц, составляют 21%, в то время как карбонаты (кальцит) и барит занимают 5%. Вторичные минералы, образовавшиеся вследствие окисления сульфидов, представлены в незначительных количествах (2–3%).

Таблица 2.2 – Минералогический анализ пробы исходной руды (полированный шлиф)

Минералы	Массовая доля минералов в исследуемых образцах, %										Сред. знач.	Довер. инт.
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10		
Пирит	84	75	91	77	92	75	74	73	81	96	81,80	±5,27
Кварц	15	20	6	16	5	22	20	23	14,5	2	14,35	±4,67
Сфалерит	-	-	-	3	-	-	-	2,5	-	-	2,75	±0,72
Халькопирит	-	-	1,5	0,5	1,5	1,5	3	1	2	1	1,50	±0,57
Блеклая руда	-	-	-	-	1	-	1,5	-	1,5	0,5	1,13	±0,40
Карбонат	-	3	1	2	-	-	1,5	-	1	0,5	1,50	±0,63
Прочие	1	2	0,5	1,5	0,5	1,5	-	0,5	-	-	1,07	±0,44

На рисунке 2.2 представлена дифрактограмма исходной пробы медно-цинковой колчеданной руды.

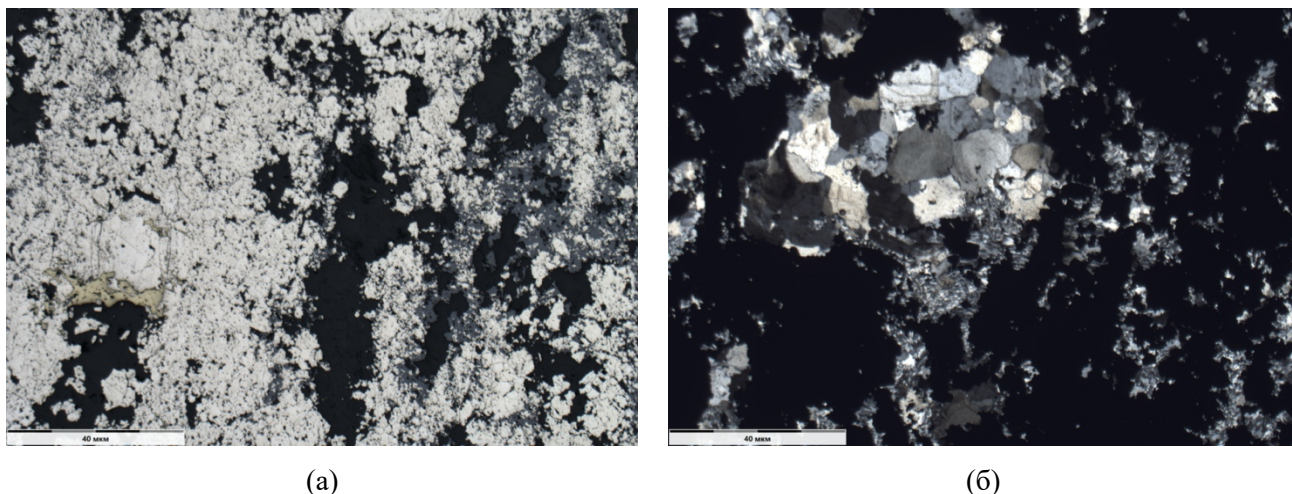


Рисунок 2.2. Структура минеральных выделений медно-цинковой руды: (а) фрагмент массивной катаклазированной пиритовой руды с выполнением трещин нерудными минералами (темное), (б) выполнение пространства между агрегатами пирита кварцем двух разновидностей

Как видно из рисунка 2.2, основная масса массивной руды сложена неравномерно-зернистыми, раздробленными агрегатами, состоящими из пирита. Пространство между агрегатами выполнено кварцем.

Пирит формирует сплошные тонкозернистые агрегаты с переменным содержанием в них других сульфидов (сфалерит, халькопирит) и кварца, который выполняет трещины в агрегатах. Иногда пирит катаклазирован.

Сфалерит отмечается в виде мелких вкрапленников в агрегатах пирита, а также цементирует отдельные агрегаты пирита.

Халькопирит присутствует в виде тонкой вкрапленности в агрегатах пирита размером от сотых долей миллиметра до десятых долей миллиметра.

Кварц представлен двумя разновидностями, выполняющими пространство между агрегатами пирита: первая — гнездовидная вкрапленность ксеноморфных зерен размером 0,1–0,3 мм и вторая — вытянутые, шестоватые зерна кварца, выполняют пространство между агрегатами пирита.

Таким образом, исследуемая в работе проба медно-цинковой руды включает 74,5% сульфидных минералов. Из них пирит составляет 61%, халькопирит — 3%, сфалерит — 5%, а тетраэдрит — 0,5%. Оксидные минералы, включая кварц, составляют 21%, карбонаты и барит — 5%. Вторичные минералы, такие как хлорит и иллит, составляют 2–3%. Основными минеральными фазами являются кварц, пирит, халькопирит и сфалерит, что свидетельствует о сложном составе руды.

2.2 Методы исследования процессов осаждения и гидролиза металлосодержащих реагентов-модификаторов в водных и известковых средах

В работе изучено разделение катионов железа, цинка и меди методом многостадийного осаждения гидроксидов указанных металлов при различных значениях pH. Кроме этого, исследовано осаждение тех же металлов при внесении в рабочие растворы сернистого натрия.

Осаждение — это метод разделения, основанный на переводе целевых компонентов из раствора в твёрдую фазу в виде малорастворимых соединений. Разделение достигается за счёт разницы в растворимости целевых и мешающих компонентов, что приводит к их перераспределению между твёрдой фазой (осадок) и жидкой фазой (раствор). Таким образом, растворимость образующихся соединений является критическим параметром для проведения данной процедуры [54].

С использованием установки, представленной на рис. 2.3, проведено исследование условий осаждения катионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Zn^{2+} и Cu^{2+} гидроксид-ионами. Установка для экспериментов по осаждению включает реактор - стакан объемом 800 мл, в котором происходит процесс осаждения, бюретку с держателем, pH-метр, кондуктометр и магнитную мешалку.

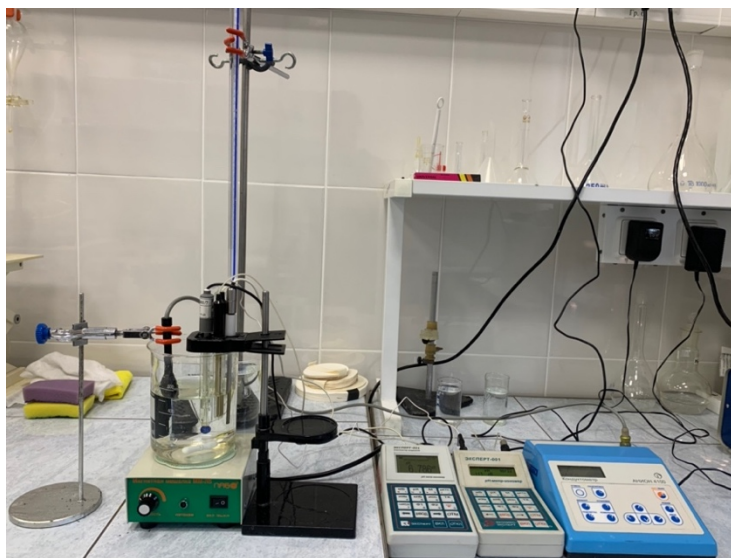


Рисунок 2.3. Экспериментальная установка для осаждения катионов металлов

В процессе осаждения для количественного разделения металлов используют различные химические соединения, содержащие осаждаемые катионы - железный, цинковый и медный купоросы. Осадителями являлись гидроксид- и сульфид ионы, образующиеся при диссоциации гидроксида кальция и сернистого натрия.

Процесс осаждения осуществляется следующим образом: в реактор добавляли водопроводную воду до объема 500 мл, затем в бюретку наливали 10 мл раствора, содержащего осаждаемые ионы, и включали магнитную мешалку. Исходный раствор готовится исходя из расхода каждого реагента 100 г/т. Раствор вводят в реактор из бюретки порциями по 1 мл,

причем всего дозируется 10 порций. После пятиминутного перемешивания раствора в реакторе проводят непосредственное измерение pH, ОВ-потенциала и проводимости жидкой фазы [143].

2.3 Методы изучения сорбции ионов железа, цинка и серы на поверхности сфалерита и пирита с использованием рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Минералы пирита и сфалерита истираются до крупности менее 40 мкм и хранятся бумажных пакетах. Растворы реагентов готовились на дистиллированной воде. Порошок минерала массой 1 г обрабатывали 50 мл 0,1% раствора используемых в работе реагентов-модификаторов или их смеси при постоянном перемешивании в течение 5 минут. После чего измеряют значения pH, окислительно-восстановительного потенциала. Осажденную твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали водой и подсушивали фильтровальной бумагой.

Схема эксперимента, включающая этапы смешивания реагентного раствора с минералом, фильтрования и сушки обработанного порошка, приведена на рисунке 2.4.

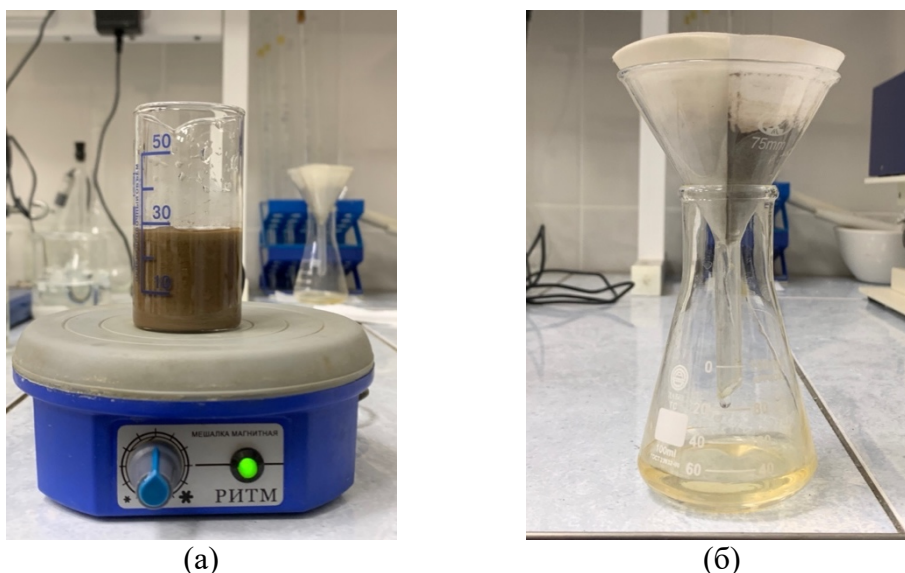


Рисунок 2.4. Схема эксперимента смешивания реагентного раствора с минералом (а), фильтрования и сушки полученного порошка минерала (б)

Для получения спектра рентгенофлуоресценции минеральных порошков пирита и сфалерита, обработанных реагентами-модификаторами, поликристаллический образец (порошок минерала) помещается в кюветы рентгенофлуоресцентного анализатора марки ElvaX и снимается спектрограмма образца при постоянных напряжении и токе трубки и времени облучения образца.

Рентгенофлуоресцентный анализ специально подготовленных проб сфалерита и пирита проводили на спектрометре ElvaX, схема которого представлена на рисунке 2.5.

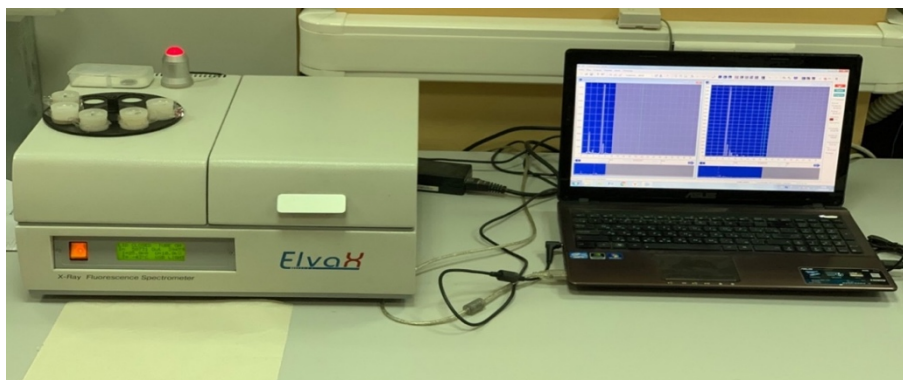


Рисунок 2.5. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ElvaX

Аналізу подвергались пробы исходного необработанного порошка минерала, пробы, обработанные только дистиллированной водой и пробы, обработанные реагентами. При анализе спектров сравнивались интегральные интенсивности К-линий цинка, железа и серы.

2.4 Методы измерения поверхностного и межфазного натяжений капли жидкостей

В работе проведено измерение поверхностного и межфазного натяжений жидкостей методом висящей капли с использованием оптического тензиометра CAM 101 (Финляндия). Поверхностное натяжение жидкости определяют по форме капли, находящейся в равновесии на конце капилляра. В процессе проведения экспериментов фиксировались значения температуры, при этом пределы изменения температуры составили 22–27 °С.

Изображение подсвеченной капли фиксируется цифровой видеокамерой. Поверхностное натяжение измеряли методом анализа формы капли с применением программного комплекса KSV CAM, который обрабатывает изображение, регистрируемое платой видеозахвата. Интервал измерения поверхностного натяжения составляет от 0,01 до 999 мН/м, при этом погрешность не превышает 0,1 мН/м. Схема установки системы CAM 101 для измерения поверхностного натяжения жидкостей представлена на рисунке 2.6.

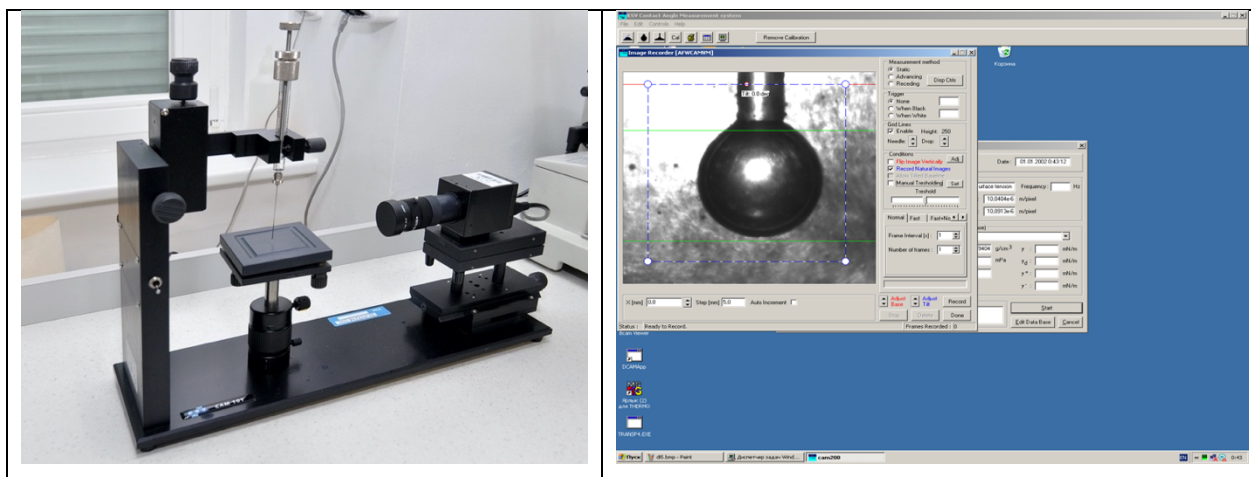


Рисунок 2.6. Схема установки системы CAM 101 для измерения поверхностного натяжения; слева - прибор KSV CAM 101 и справа - вид окна программы KSV CAM

Для начала работы включили прибор KSV CAM 101 и запустили программное обеспечение KSV CAM в персональном компьютере. При измерении поверхностного натяжения висящей капли использовалась специализированная игла с заданным диаметром. Шприц предварительно заполняли исследуемой жидкостью (органическая жидкость ТГКК, дистиллированная вода, раствор бутилового ксантогената калия) и устанавливали в дозирующую систему. С помощью регулирующих винтов дозирующей системы мы выполнили позиционирование иглы, добившись ее точного расположения в центре изображения. Капли жидкости формировались посредством контролируемой подачи, а затем все измерения проводились с использованием программного обеспечения. Изображение капли регистрируется камерой и обрабатывается программным обеспечением, определяющим радиус кривизны и аппроксимацию формы капли. После всего программа вычислила поверхностное натяжение на основе геометрии капли.

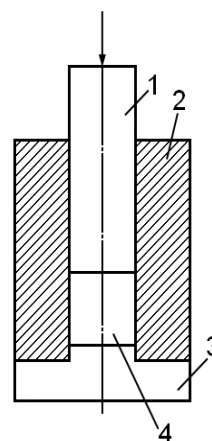
Для исследования межфазного натяжения между полярной фазой (водой или раствором бутилксантогената калия) и органической жидкостью ТГКК, последнюю помещали в стеклянную кювету. Кювету устанавливали на подвижный столик, оснащенный винтом для перемещения его в вертикальном направлении. Затем внутрь органической фазы вводили капли полярной жидкости с помощью микрошприца. Полученные изображения фиксировались и обрабатывались с использованием программного обеспечения для расчета межфазного натяжения.

2.5 Методы прессования таблеток минеральных порошков пирита и сфалерита

В работе был применен метод прессования порошковых материалов пирита и сфалерита, обработанных используемыми реагентами-модификаторами. Методика изготовления таблеток из тонкодисперсных порошков химически чистых веществ изложена в литературе [57-59]. Назначением прессования является формование таблеток из порошковых материалов пирита и сфалерита определенной формы, размеров и прочности [60, 61]. Прессование порошков пирита и сфалерита в виде таблеток проводили методом одностороннего прессования в стальных цилиндрических пресс-формах диаметром 16 мм на гидравлическом прессе при давлении 4 МПа. Для прессования цилиндрических образцов использовался ручной гидравлический пресс ПГ 50Т (СССР). Схема гидравлического пресса ПГ 50Т и одностороннего прессования порошковых образцов приведена на рисунке 2.7 [62].



(а)



(б)

Рисунок 2.7. Схема гидравлического пресса ПГ 50Т (а) и одностороннего прессования порошковых проб (б) (1 – верхний пуансон, 2 – матрица, 3 – нижний пуансон, 4 – порошок)

Простейшая конструкция пресс-формы состоит из матрицы, верхнего и нижнего пуансонов, между которыми засыпается прессуемый порошок пирита и сфалерита. Усилие прессования прикладывается к верхнему пуансону. В этом случае мы имеем дело с так называемым односторонним прессованием. На первом этапе в матрицу вставляли нижний пуансон и регулировали его положение относительно матрицы. На втором этапе в пресс-форму засыпали навеску порошка пирита и сфалерита, вставляли в нее верхний пуансон и осуществляли предварительное подпрессовывание. На третьем этапе к порошку прилагали необходимое давление, контролируя его по манометру рабочего цилиндра. На четвертом этапе спрессованную таблетку извлекали из матрицы с помощью нижнего пуансона.

2.6 Методы измерения краевого угла смачивания поверхности таблеток сфалерита и пирита в воде и растворе бутилового ксантогената калия

Флотационный процесс обогащения руд основан на разделении частиц по их смачиваемости водой: не смачиваемые или слабо смачиваемые частицы прикрепляются к пузырькам воздуха и поднимаются на поверхность пульпы во флотационной машине [63-67]. Для исследования стадии прилипания частиц к пузырькам воздуха и оценки степени гидрофобности минералов обычно используют следующие методы: определение прочности прилипания, измерение времени индукции частиц к пузырькам воздуха, а также измерение краевых углов смачивания. Большинство методов основано на измерении углов смачивания, при этом основное различие между ними заключается в используемом оборудовании [68]. Таким образом, краевой угол смачивания является одним из критериев для оценки смачиваемости поверхности минералов [69].

Для исследования гидрофобных свойств поверхности таблеток пирита и сфалерита, обработанных реагентами-модификаторами, применялась методика измерения краевого угла смачивания. Измерения проводили в дистиллированной воде и растворе бутилового ксантогената калия на установке (рис. 2.8), состоящей из микроскопа с горизонтальной оптической осью, осветителя, предметного столика, микрошприца и цифровой камеры, подключенной к ПК с программным обеспечением Celestron MicroCapture Pro [143].

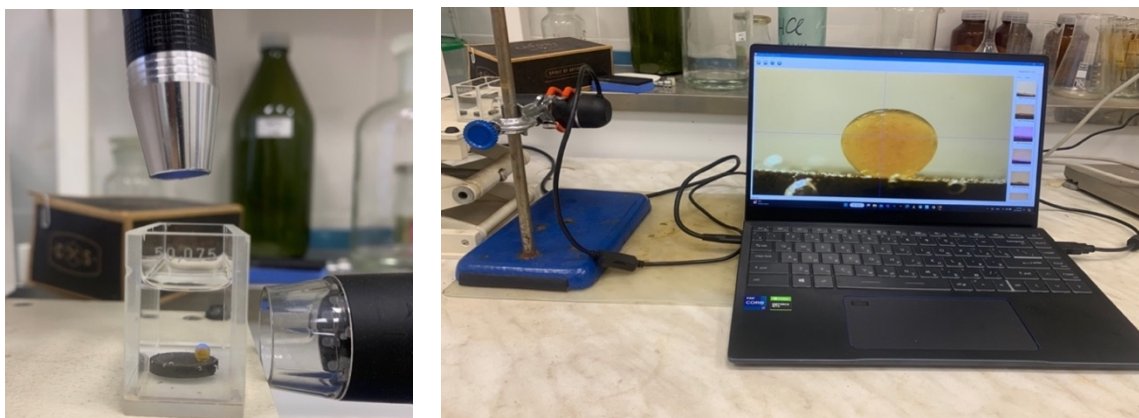


Рисунок 2.8. Схема установки измерения краевого угла смачивания на поверхности таблеток минерала в воде и растворе бутилового ксантогената калия

Согласно методике эксперимента (рис. 2.7), таблетка минерала фиксировалась на держателе внутри кюветы, куда затем вносили заданный постоянный объем жидкости – дистиллированной воды или раствора бутилового ксантогената калия. Спустя 10 минут с момента начала контакта поверхности таблетка с жидкостью, на неё с помощью микрошприца наносили каплю органического вещества [143], которая фотографировалась цифровой видеокамерой. Фотография капли пузырьки подвергалась имидж-анализу с фиксацией краевого угла смачивания, измеренного через воду или раствор бутилового ксантогената калия.

Визуальное наблюдение поверхности таблеток минерала до и после контакта с каплей органической жидкости в воде или в растворе ксантогената калия приведены на рисунке 2.9.

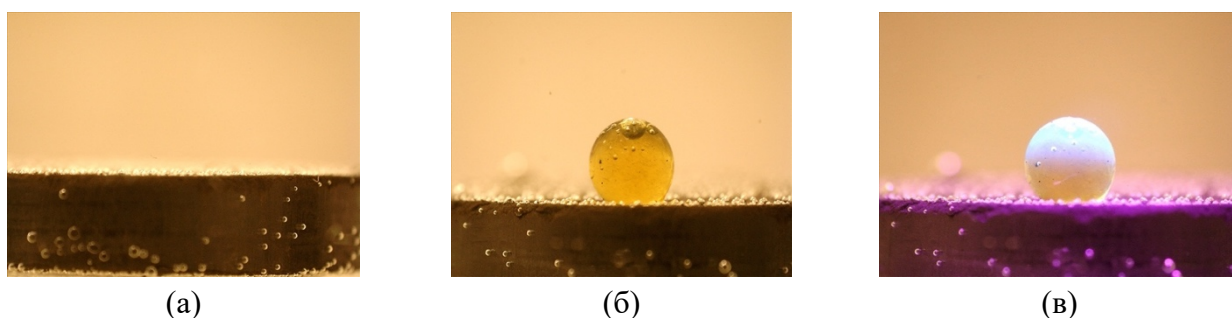


Рисунок 2.9. Фотографии до и после нанесения капли органика на поверхности таблеток минерала в воде или ксантогенатом растворе (а) до нанесения капли органика, (б) после нанесения капли органика и (в) после нанесения капли органики в фиолетовом свете

2.7 Методы измерения электрокинетического потенциала сфалерита и пирита

Для определения электрокинетического потенциала порошков пирита и сфалерита, обработанных реагентами-модификаторами, использован метод «электроосмоса» [55].

Методика измерений заключалась в следующем: на первом этапе порошки сфалерита и пирита массой 1 г помещали в стакан и перемешивали с раствором исследуемых реагентов в течение 5 минут (рис. 2.10). После смешения измеряли значение pH полученной суспензии.



Рисунок 2.10. Схема смешения раствора реагентов с минеральным порошком

Измерения проводили на установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.11. Минеральную суспензию помещали в ячейку (диаметр 13 мм) с градуированным капилляром (0,01 мл). Затем ячейку и внешний стакан заполняли дистиллированной водой. Методика эксперимента предусматривала контакт электродов с минеральной суспензией. Для снижения поляризационных эффектов на электродах применяли агар-агаровый ключ, подключенный к источнику тока через систему, состоящую из двух дополнительных стаканов, содержащих 10%-ый раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При подключении тока к минеральной суспензией фиксировали скорость движения воды в капиллярной трубке, подключенной к ячейке [55, 143].

После определения объема перемещённой жидкости за заданное время измеряли удельную электропроводность использованной дистиллированной воды. В работе использовали основную формулу для расчета дзета-потенциала:

$$\zeta = 2,4 \cdot 10^6 \cdot \frac{V \cdot \kappa}{i} (\text{мВ})$$

где V – объем перемещенной жидкости, мл/мин;

i – сила тока, мА;

κ – удельная электропроводность раствора, $\text{см}^{-1} \cdot \text{Ом}^{-1}$.

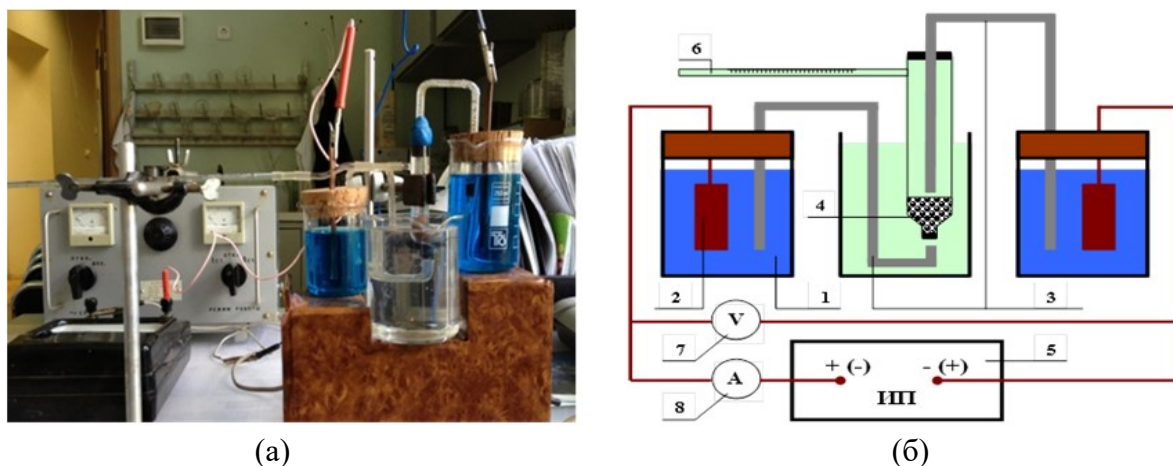


Рисунок 2.11. Фото (а) и принципиальная схема (б) установки для измерения дзета-потенциала минеральных навесок (1 – 10 % раствор CuSO_4 ; 2 – медные электроды; 3 – агар-агаровые ключи; 4 – минеральная навеска; 5 – источник постоянного тока; 6 – ячейка с встроенным градуированным капилляром; 7 – вольтметр; 8 – амперметр) [55, 143]

2.8 Методы потенциометрического анализа

Для измерения pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы при флотации медно-цинковой руды использовался лабораторный иономер модели И-160М, представленный на рисунке 2.12. Для определения pH применялся pH-электрод ЭС-10603 с мембраной сферической формы и хлорсеребряный электрод сравнения ЭСр-10103. Потенциометрические измерения Eh на приборе И-160М проводились с использованием платинового электрода ЭПВ-1 и хлорсеребряного электрода сравнения.



Рисунок 2.12. Иономер И-160М: 1 – блок-преобразователь; 2 – дисплей для визуализации параметров pH и Eh; 3 – измерительный электрод; 4 – стаканчик; 5 – штатив

Для контроля параметров жидкой фазы при введении растворов металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием в водной и известковой средах использовались pH-метр «ЭКСПЕРТ-001» и кондуктометр «Анион- 4100».

2.9 Метод симплексного планирования экспериментов

Симплексное планирование эксперимента, как правило, применяется для исследования многокомпонентных систем, например, для изучения зависимостей свойств различных сплавов от их состава [70, 71]. В данной работе применяется этот метод для нахождения связи технологических показателей флотации с соотношением реагентов-модификаторов в их смеси, дозируемой во флотацию [72, 73]. План Шеффе (рис. 2.13) был применен для установления зависимости между функцией отклика (выход, содержание и извлечение) и тремя переменными (расход первого компонента x_1 , расход второго компонента x_2 и расход третьего компонента x_3) во флотации II [72].

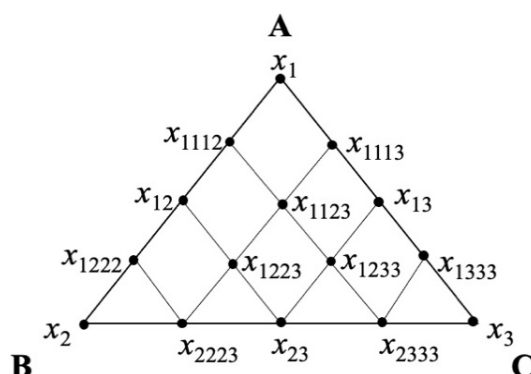


Рисунок 2.13. Симплекс-решётчатый план Шеффе {3,4}

План эксперимента для проведения флотационных опытов представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Симплекс-план эксперимента для проведения флотационных опытов

Номер опыта	Значения факторов			Параметр оптимизации
	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	y_1
2	0	1	0	y_2
3	0	0	1	y_3
4	1/2	1/2	0	y_{12}
5	1/2	0	1/2	y_{13}
6	0	1/2	1/2	y_{23}
7	3/4	1/4	0	y_{1112}
8	1/4	3/4	0	y_{1222}
9	3/4	0	1/4	y_{1113}
10	1/4	0	3/4	y_{1333}
11	0	3/4	1/4	y_{2223}
12	0	1/4	3/4	y_{2333}
13	1/2	1/4	1/4	y_{1123}
14	1/4	1/2	1/4	y_{1223}
15	1/4	1/4	1/2	y_{1233}
16	0	0	0	контрольный

2.10 Методика проведения коллективной флотации медно-цинковой руды

В работе флотация медно-цинковой руды проводилась в лабораторной флотомашине механического типа ФЛ-137 [72]. Исходная проба руды дробилась в щековой дробилке до крупности - 3 мм из которой, после усреднения и сокращения, формировались частные пробы массой 250 г. Частные пробы измельчались до крупности 80 % класса -74 мкм и направлялись на флотацию. Схема проведения флотации медно-цинковой руды представлена на рисунке 2.14.

В лабораторных условиях флотационные опыты медно-цинковой руды проводились по технологической схеме, включающей флотацию I и флотацию II. В схеме флотации требовалось использование реагентов, которые лишь слабо флотировали бы сульфиды железа, а также позволяли селективное разделение минералов меди и цинка [72, 73].

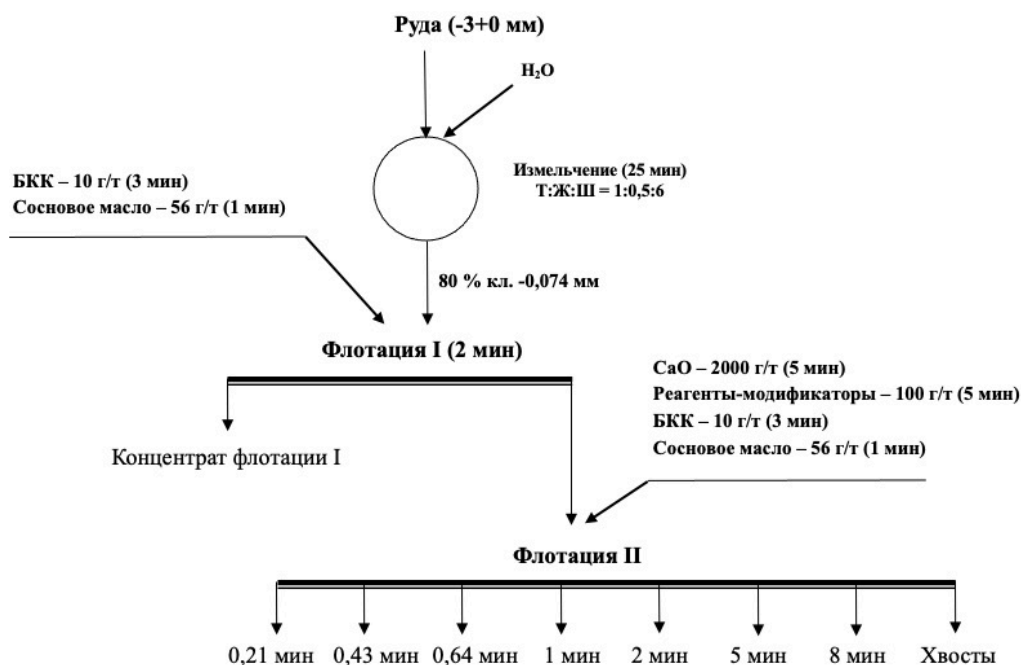


Рисунок 2.14. Схема проведения флотации медно-цинковой руды

Как следует из схемы, во флотацию I дозируются только собиратель и пенообразователь, без добавления регулятора среды. Поэтому данную операцию можно отнести к операции коллективной флотации сульфидов меди, цинка и частично пирита. Голодный режим флотации по собирателю – бутиловому ксантогенату калия (ББК) 10г/т, предполагает флотацию наиболее флотоактивных фракций каждого из сульфидных минералов [72].

Хвосты флотации I служили питанием флотации II, и схема проведения флотационных опытов предполагает флотацию хвостов флотации I во флотации II. Целью данной операции является извлечение меди и цинка в концентрат флотации II из более труднофлотируемых фракций минералов меди и цинка, оставшихся в хвостах флотации I. Данная операция

проводилась в щелочной среде, создаваемой известью с использованием смеси реагентов-модификаторов, бутилового ксантогената калия и соснового масла. Дозирование реагентов-модификаторов в флотацию II проводилось в соответствии с симплекс-планом четвертого порядка (табл. 2.3). В качестве реагентов модификаторов использовались железный, цинковый, медный купоросы и сернистый натрий и их смеси. Общий расход реагентов-модификаторов составил 100 г/т [72, 73].

Концентраты и хвосты были подвергнуты сушке и взвешиванию. Элементарный состав металлов в каждом продукте определяли с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора. Несмотря на то что флотация II велась до 8 минут, для сравнения результатов флотации II было взялось накопленное содержание и извлечение этих металлов за одну минуту флотации на основе балансов металлов, рассчитанных для каждого эксперимента [72].

2.11 Методика проведения селективной флотации коллективного концентрата

В работе для дальнейшего изучения селективного разделения медно-цинкового концентрата были выбраны оптимальные условия коллективной флотации медно-цинковой руды, при которых используемые композиции реагентов-модификаторов во флотации II способствуют повышению селективности флотации минералов меди и цинка относительно пирита.

Лабораторные испытания по селективной флотации проводили на механических флотационных машинах с объемом камер 0,5 и 3 литра. Процесс селекции коллективного медно-цинкового концентрата включает следующие этапы: десорбцию с поверхности сульфидных минералов собирателя в среде сернистого натрия, сгущение и отмывку концентрата от избыточной щелочности; доизмельчение грубого коллективного медно-цинкового концентрата до 92-95% класса -0,044 мм; основную медно-пиритную флотацию [75]. Схема селекции коллективного медно-цинкового концентрата представлена на рисунке 2.15.

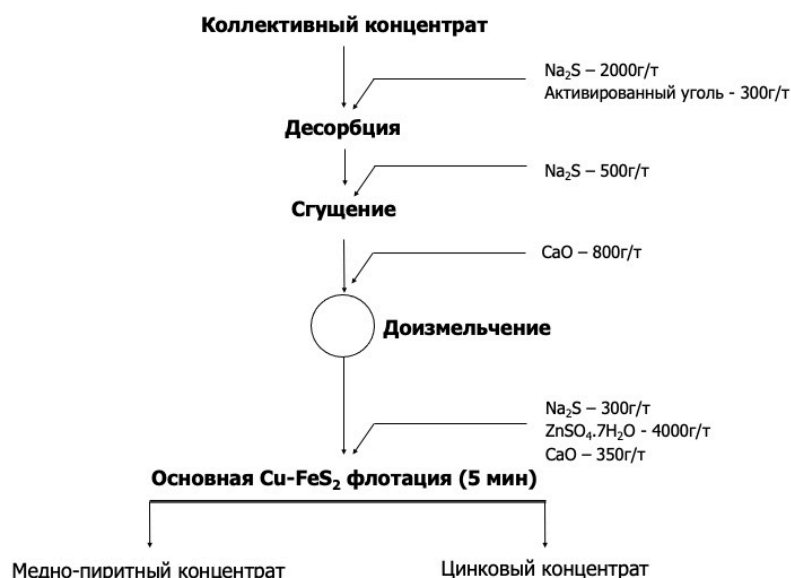


Рисунок 2.15. Схема селекции коллективного медно-цинкового концентрата

Основная медно-пиритная флотация проводилась в щелочной среде, обеспеченной добавлением извести 350 г/т, что поддерживало значение pH в диапазоне 8,5–9. Полученные продукты были высушены, взвешены и подвергнуты анализу массовых долей целевых металлов при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра [143].

Выводы к главе 2

1. В данной работе объектами исследования выступают мономинеральные фракции пирита и сфалерита крупностью -0,044 мм, а также проба медно-цинковой колчеданной руды одного из уральских месторождений РФ.
2. Химический анализ объектов исследования и продуктов их переработки проведен с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX, который применяется для решения задач, связанных с определением элементного состава и изучением распределения элементов в исследуемых материалах.
3. В работе применен метод осадительного титрования катионов железа, цинка и меди в известковой среде в форме гидроксидов и сульфидов. Это позволило обосновать возможность стабилизации ключевых параметров жидкой фазы пульпы в медно-цинковой флотации – pH и окислительно-восстановительного потенциала.
4. Для изучения влияния предложенных в работе металлосодержащих реагентов-модификаторов флотации сфалерита и пирита и их смесей с сернистым натрием в известковой среде предложен метод измерения краевого угла смачивания поверхности таблеток, изготовленных из порошков тонко измельченного сфалерита и пирита, после их обработки

реагентами-модификаторами, при нанесении капли аполярной органической жидкости на поверхность таблетки, помещенной в воду или раствор ксантогената калия.

5. Для изучения электрических свойств поверхности сфалерита и пирита использовалось измерение дзета-потенциала методом электроосмоса.

6. В работе предложен подход к совершенствованию технологии флотации медно-цинковой руды на основе симплексного планирования экспериментов.

7. В лабораторных условиях флотационные исследования медно-цинковой руды проводились в механических флотационных машинах с объемом камеры 0,5 и 3 л. В процессе флотации в качестве реагентов применяли: бутиловый ксантогенат калия (собиратель), сосновое масло (пенообразователь) и известь (регулятор pH). Кроме того, использовали модификаторы: железный купорос, медный купорос, цинковый купорос и сернистый натрий.

Таким образом, применяемые методы исследований позволяют получить данные о свойствах и особенностях изучаемых объектов с целью установления и обоснования условий их флотоактивности и селективного извлечения.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ С СЕРНИСТЫМ НАТРИЕМ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ СФЛЕРИТА И ПИРИТА

В реальных условиях флотационного процесса добавление реагента-модификатора изменяет свойства поверхности минералов, характеристики границы раздела фаз «твердое – жидкость», а также влияет на параметры флотационной пульпы, включая уровень щелочности, окислительно-восстановительный потенциал и другие показатели. Эти изменения происходят одновременно и могут влиять на процесс флотации как положительно, так и отрицательно.

Изменение состава сорбированного слоя поверхностных соединений на сульфидных минералах способно вызывать гидрофобизацию или гидрофилизацию их поверхности, что, в свою очередь, может приводить либо к флотации, либо к подавлению флотации минералов [77-84]. Для описания действия реагентов-модификаторов необходимо учитывать множество параметров, позволяющих детально оценить их влияние на все стадии флотационного процесса.

Исследованию состояния поверхности сульфидных минералов посвящено значительное количество научных работ [85-91].

В результате анализа вышеприведенных литературных источников установлено, что перспективным направлением интенсификации процесса флотации является изыскание и использование комплексообразующих реагентов, обладающих неподеленными электронными парами, способными образовывать координационные связи с катионами металлов. Как показано в работе [92], задача оценки влияния комплексообразующих реагентов на минералы может быть эффективно решена с использованием известных закономерностей их взаимодействия с металлами в растворе.

Ионы металла, находящиеся на поверхности минерала, отличаются от ионов металла в растворе тем, что они частично взаимодействуют с атомами кристаллической решетки минерала, образуя химические связи. Помимо этого, состояние металла на поверхности минерала определяется тем, какие именно соединения характеризуют эту поверхность [93].

Поэтому для эффективного прогнозирования действия металлосодержащих реагентов-модификаторов с сернистым натрием на флотируемость сульфидных минералов и установления возможного механизма их взаимодействия важно изучить состояние поверхности сульфидных минералов в флотационной пульпе, а также свойства водных растворов используемых реагентов-модификаторов.

3.1 Исследование процесса осаждения и гидролиза металлосодержащих реагентов-модификаторов при их растворении в водных и известковых средах

С целью экспериментального подтверждения возможности образования осадков гидроксидов железа(III), цинка и их сульфидов в процессе добавления железного, цинкового, и медного купоросов, а также сернистого натрия в различных операциях флотации медно-цинковых колчеданных руд, были проведены исследования взаимодействия катионов железа(III), цинка и меди с гидроксид- и сульфид-ионами, которые формируются в результате растворения указанных реагентов в водных и щелочных растворах [113], содержащих известь. В процессе эксперимента осуществлялось измерение значений pH, окислительно-восстановительного потенциала и электрической проводимости исследуемого раствора в ходе протекания реакции реагентных растворов.

3.1.1 Исследование влияния растворов металлосодержащих модификаторов и их композиций с сульфидом натрия на состав и свойства жидкой фазы в водной среде

Визуализация результатов эксперимента представлена на рисунках 3.1–3.4, где показаны реакторы с водными растворами сульфатов железа, цинка, меди и сульфида натрия.

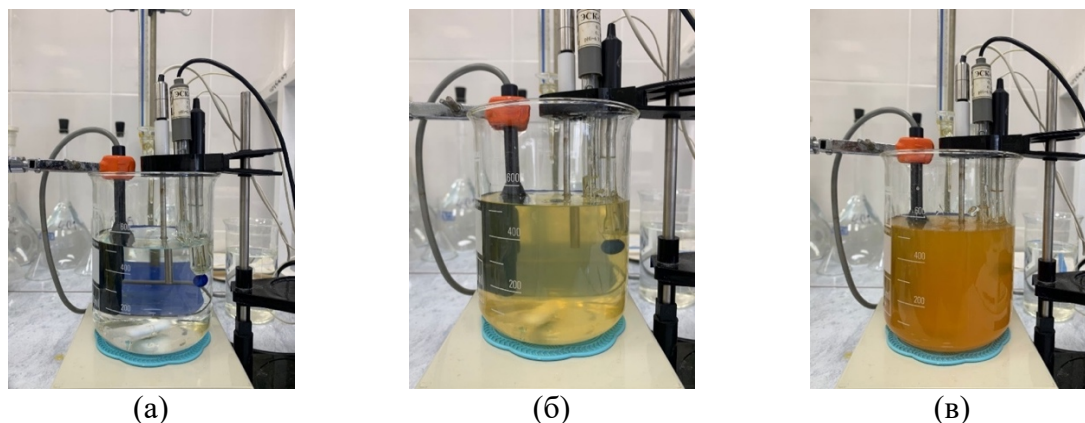


Рисунок 3.1 – Внешний вид реакторов: а – водопроводная вода (500 мл); б – начало образования осадка (+2 мл раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); в – конечный осадок (+10 мл раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

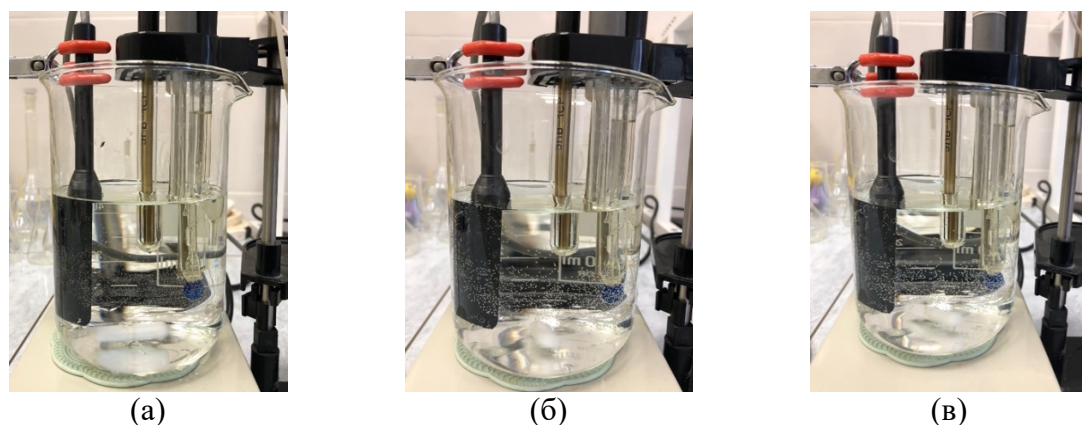
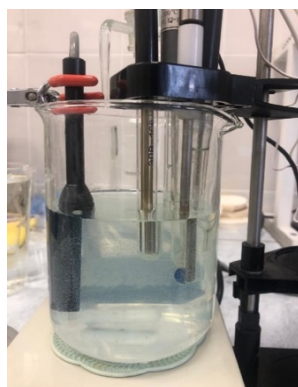


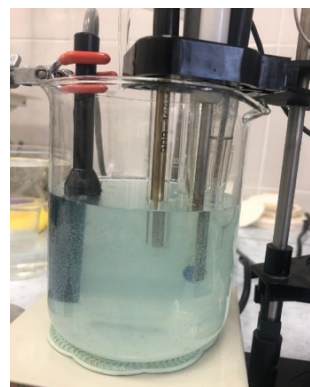
Рисунок 3.2 – Внешний вид реакторов: а – водопроводная вода (500 мл); б – отсутствие осадка (+5 мл раствора $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); в – отсутствие осадка (+10 мл раствора $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



(а)

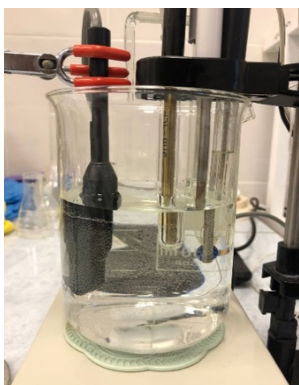


(б)

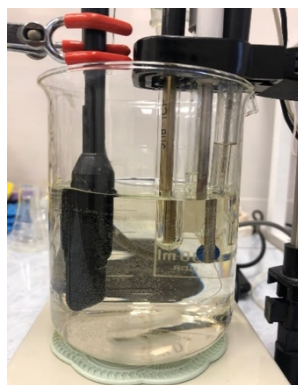


(в)

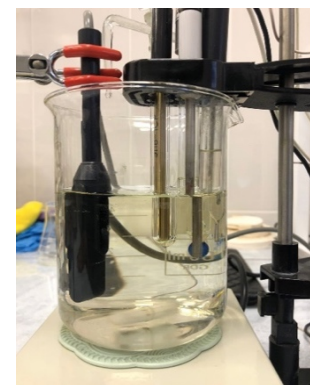
Рисунок 3.3 – Внешний вид реакторов: а – водопроводная вода (500 мл); б – начало образования осадка (+5 мл раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); в – конечный осадок (+10 мл раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



(а)



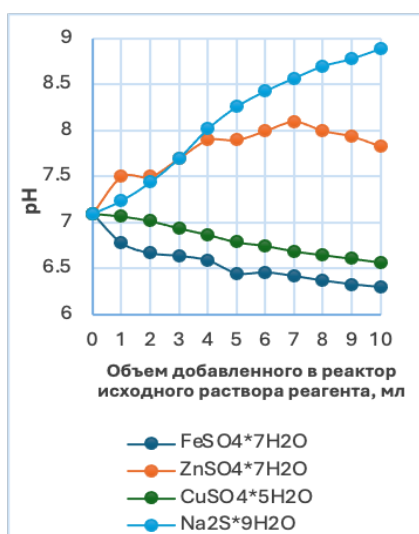
(б)



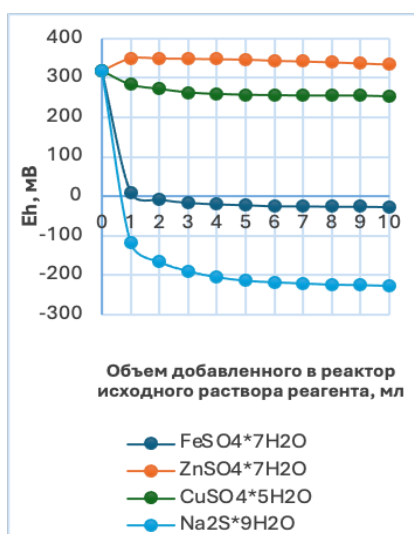
(в)

Рисунок 3.4 – Внешний вид реакторов: а – водопроводная вода (500 мл); б – отсутствие осадка (+5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); в – отсутствие осадка (+10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

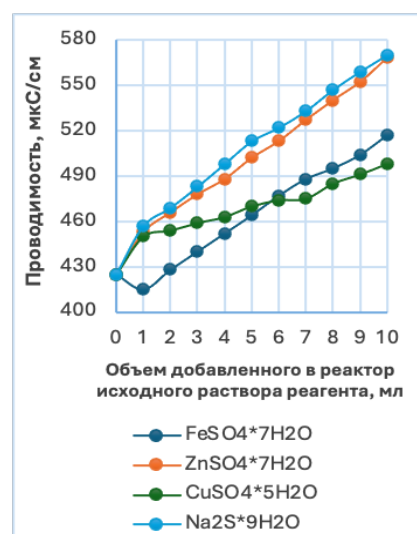
Результаты зависимости параметров жидкой фазы (рН, ОВ-потенциал, удельная проводимость) от объема добавленных в реактор растворов сульфатов железа, цинка, меди и сульфида натрия представлена на рисунке 3.5.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.5 – Зависимость рН (а), ОВП (б) и удельной проводимости (в) жидкой фазы в реакторе от объема исходного раствора реагента, введенного в реактор с водопроводной водой

Анализ данных рис. 3.5(а) показывает различную зависимость рН жидкой фазы от добавленного реагента. При введении растворов сульфата железа и меди наблюдается понижение рН по сравнению с исходным уровнем (7,1), что свидетельствует об увеличении кислотности системы. Для FeSO_4 снижение достигает значения 6,3 при 10 мл, а для CuSO_4 — 6,57, что объясняется гидролизом ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} с образованием сначала ионов FeOH^+ , CuOH^+ и H^+ , а затем гидроксидов металлов — гидроксида железа(III) и гидроксида меди(II). Об образовании осадка гидроксида железа(III) указывает его цвет — ржаво-коричневый.

В случае раствора ZnSO_4 отмечается иной характер зависимости: после резкого повышения рН до 7,5 при малых объемах (1–2 мл) показатель стабилизируется на уровне 7,8–8,1, что отражает буферное действие цинковых комплексов и ограниченный вклад гидролиза в формирование кислотности среды. Наиболее выраженные изменения установлены при добавлении Na_2S : рН возрастает от 7,1 до 8,89, демонстрируя линейный характер роста, связанный с образованием гидроксид-ионов и усилением щелочных свойств раствора. Увеличение значения рН раствора свидетельствует об образовании в растворе гидросульфид ионов SH^- .

Из данных рис. 3.5(б) следует, что характер изменения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) жидкой фазы определяется природой вводимого реагента — сульфата металла или сульфида натрия. При добавлении раствора FeSO_4 фиксируется последовательное снижение ОВП от +318 мВ до –27 мВ, что свидетельствует о формировании восстановительной среды. Введение ZnSO_4 приводит к сохранению высоких значений ОВП и их незначительным колебаниям (от +318 до +334 мВ), что отражает стабилизацию системы в области окислительных потенциалов. В случае добавления CuSO_4 наблюдается постепенное уменьшение ОВП с +318 мВ до +253 мВ с последующей стабилизацией в зоне слабой окислительной среды. Наиболее выраженное падение потенциала регистрируется при внесении Na_2S : от исходных +318 мВ до –227 мВ, что указывает на интенсивное восстановление системы и установление устойчивой восстановительной среды. Таким образом, сравнительный анализ показывает, что сернистый натрий и железный купорос являются наиболее сильными восстановителями, тогда как сульфаты цинка и меди способствуют поддержанию окислительных условий с различной степенью выраженности.

Полученные результаты рис. 3.5 (в) свидетельствуют о закономерном росте удельной проводимости жидкой фазы при увеличении объема добавленного исходного раствора для всех исследованных реагентов. Так, при введении раствора FeSO_4 проводимость возрастала с 425 мкСм/см при 0 мл до 517 мкСм/см при 10 мл. Для ZnSO_4 отмечено наиболее выраженное увеличение: от 425 мкСм/см до 568 мкСм/см в том же диапазоне объемов. Аналогичная тенденция наблюдалась при добавлении CuSO_4 , где проводимость возросла с 425 мкСм/см до

498 мкСм/см. Наибольший прирост зафиксирован для раствора Na_2S — с 425 мкСм/см до 570 мкСм/см. Сопоставление этих данных указывает на прямую зависимость электропроводности от объема добавленного раствора, что объясняется ростом концентрации подвижных ионов в системе. При этом минимальный эффект отмечен для медного купороса, тогда как максимальное влияние проявилось при добавлении сернистого натрия, что связано с высокой ионной диссоциацией Na_2S в водной среде.

На рисунке 3.6 показана зависимость рН, окислительно-восстановительного потенциала и удельной проводимости жидкой фазы от объема внесенных в реактор растворов купоросов с последующим добавлением сульфида натрия.

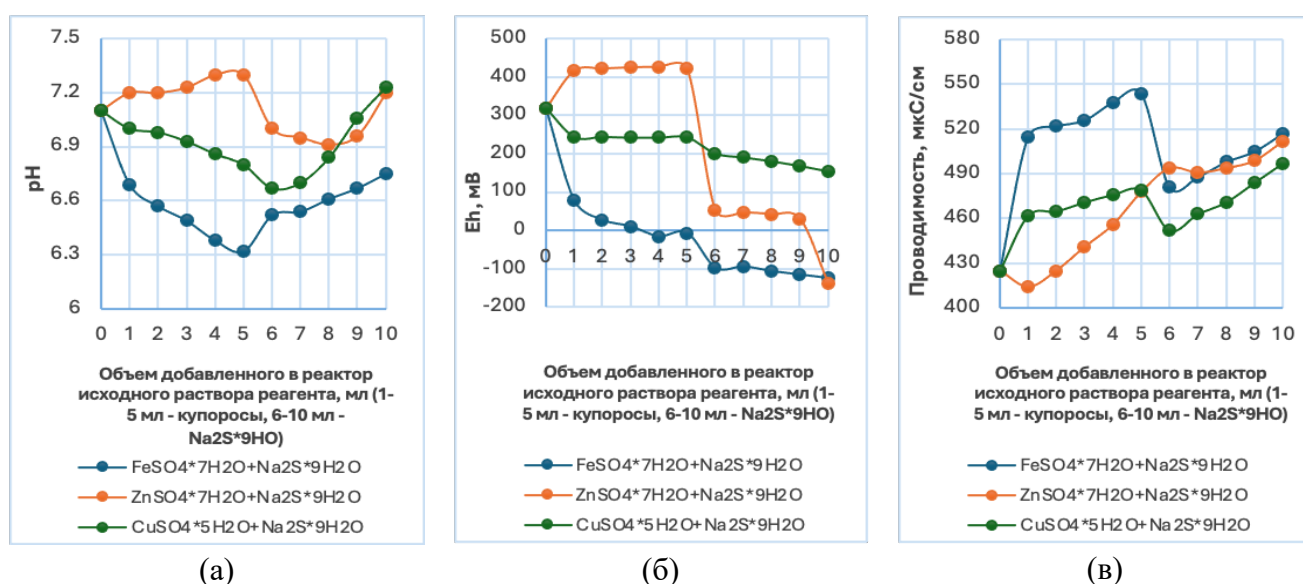


Рисунок 3.6 – Зависимость рН (а), ОВП (б) и удельной проводимости (в) жидкой фазы от объема внесенных в реактор растворов купоросов с последующим добавлением сульфида натрия

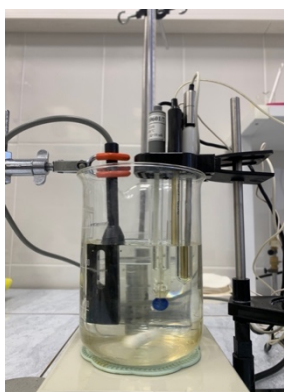
Анализ данных рис. 3.6(а) показал, что изменение рН жидкой фазы зависит от объема внесённых растворов сульфатов железа, цинка и меди, а также от последующего добавления сернистого натрия. При внесении в воду раствора железного купороса наблюдается постепенное снижение рН с 7,1 до 6,32 при его увеличении объёма с 1 до 5 мл, что отражает повышение кислотности среды и образование гидролизующихся форм ионов Fe^{2+} . В случае сульфата цинка рН раствора остаётся практически стабильным, изменяясь в диапазоне 7,1–7,3. Для медного купороса характерна умеренная тенденция к снижению рН с 7,1 до 6,8 при внесении до 5 мл раствора, что согласуется с ограниченной гидролитической активностью ионов Cu^{2+} в водной среде. Добавление раствора сернистого натрия приводит к увеличению рН, наиболее выраженному в системах с FeSO_4 и CuSO_4 , где значения рН достигают 6,75 и 7,23 соответственно. Это связано с образованием осадков соответствующих сульфидов металлов и частичной нейтрализацией среды. Таким образом, наибольшая чувствительность рН наблюдается в системах с FeSO_4 , а наибольшая стабильность — в системах с ZnSO_4 .

Анализ данных рис. 3.6 (б) показывает, что последовательное внесение в реактор исходных растворов сульфатов железа(II), цинка и меди, с последующим добавлением сернистого натрия, оказывает выраженное и разнонаправленное влияние на окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) жидкой фазы. Внесение растворов купоросов приводит к установлению характерных значений ОВП для каждой системы: резко восстановительного для FeSO_4 (падение до -7 мВ), окислительного для ZnSO_4 (рост до $+426$ мВ) и промежуточного для CuSO_4 (стабилизация около $+243$ мВ). Эти изменения отражают формирование редокс-равновесий, определяемых природой катиона металлов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Zn^{2+} и Cu^{2+} . Последующее добавление сернистого натрия, сопровождающееся образованием труднорастворимых сульфидов, кардинально изменяет редокс-состояние систем. Наибольшее падение ОВП наблюдается в случае цинкового купороса и сернистого натрия (с $+421$ мВ до -139 мВ), с последующим снижением в системах с железом (до -125 мВ) и медью (до $+155$ мВ), что указывает на переход доминирующей роли к общей сульфидной редокс-паре S/S^{2-} .

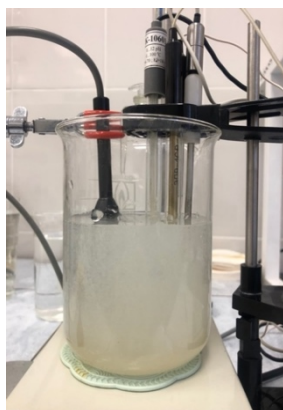
Из данных рис. 3.6 (в) следует, что внесение исходного раствора FeSO_4 вызывает последовательное увеличение проводимости с 425 мкСм/см в исходной воде до 544 мкСм/см при добавлении 5 мл раствора, что отражает повышение концентрации ионов Fe^{2+} в жидкой фазе. В системах с ZnSO_4 проводимость изменяется менее резко: от 425 мкСм/см в воде до 478 мкСм/см после внесения 5 мл раствора, что указывает на более слабое влияние Zn^{2+} на ионное насыщение среды. Для CuSO_4 наблюдается умеренное повышение проводимости от 425 до 479 мкСм/см, демонстрируя промежуточную ионную активность Cu^{2+} . Последующее добавление раствора сернистого натрия вызывает перераспределение ионов в системе и частичное снижение проводимости в системах с FeSO_4 и CuSO_4 на первых этапах (до 481 и 452 мкСм/см соответственно), после чего значения постепенно увеличиваются, достигая 517 и 497 мкСм/см при внесении 5 мл Na_2S . В системах ZnSO_4 добавление Na_2S сопровождается непрерывным ростом проводимости до 512 мкСм/см.

3.1.2 Исследование влияния растворов металлосодержащих модификаторов и их композиций с сульфидом натрия на состав и свойства жидкой фазы в известковой среде

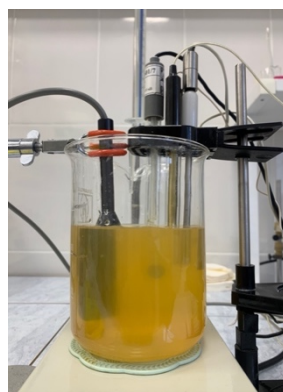
Визуализация реакторов, в которых находились суспензии гидроксида кальция и их смеси с гидроксидами железа, цинка и меди, представлена на рисунках 3.7–3.9.



(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.7 – Реакторы: а – водопроводная вода (500 мл); б – суспензия гидроксида кальция (+500 мг CaO); в – суспензия гидроксидов кальция и железа (III) (+5 мл раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); г – суспензия гидроксидов кальция и железа (III) (+10 мл раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



(a)



(б)



(в)

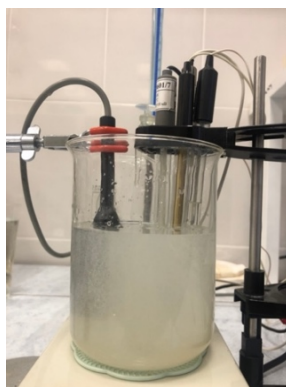


(г)

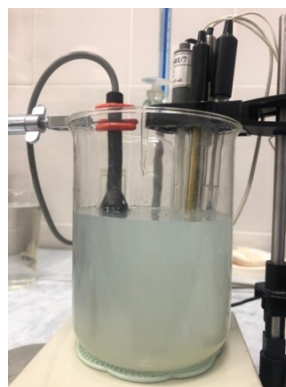
Рисунок 3.8 - Реакторы: а – водопроводная вода (500 мл); б – суспензия гидроксида кальция (+500 мг CaO); в – суспензия гидроксидов кальция и цинка (+5 мл раствора $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); г – суспензия гидроксидов кальция и цинка (+10 мл раствора $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



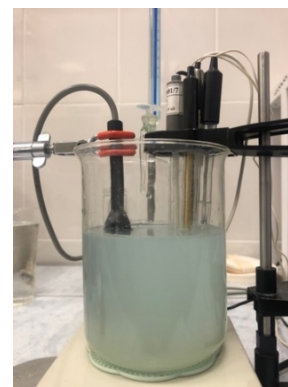
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.9 - Реакторы: а – водопроводная вода (500 мл); б – суспензия гидроксида кальция (+500 мг CaO); в – суспензия гидроксидов кальция и меди (II) (+5 мл раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); г – суспензия гидроксидов кальция и меди (II) (+10 мл раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Результаты зависимости параметров жидкой фазы (рН, ОВ-потенциал, удельная проводимость) от объема добавленных в суспензию гидроксида кальция растворов сульфатов железа, цинка, меди и сульфида натрия представлена на рисунке 3.10.

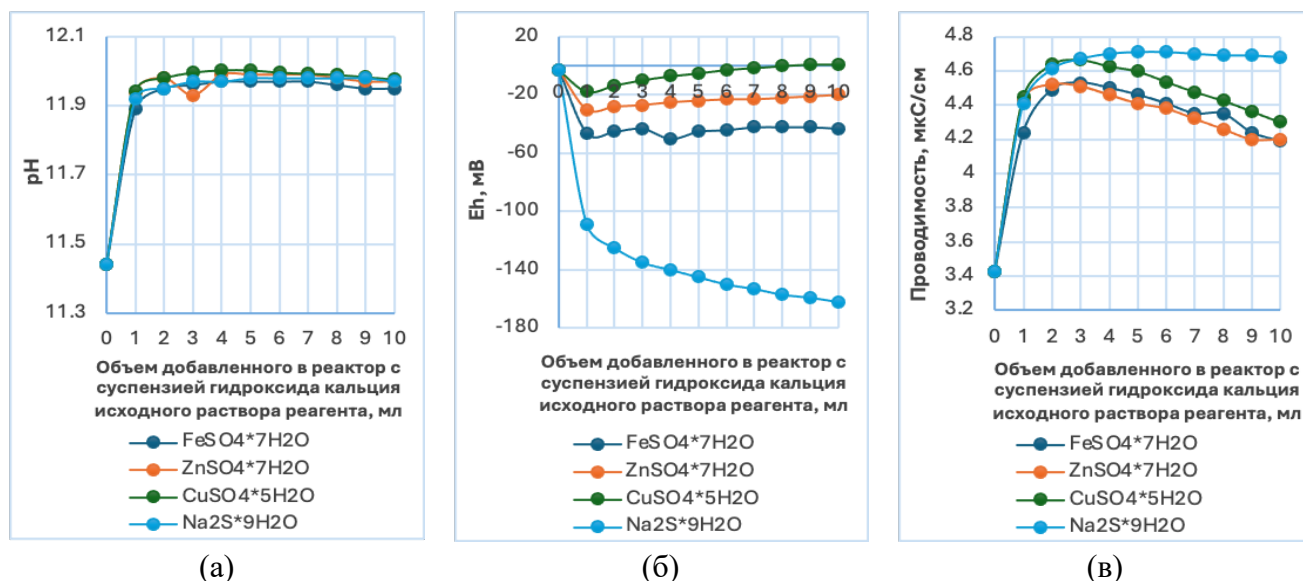


Рисунок 3.10 – Зависимость рН (а), ОВП (б) и удельной проводимости (в) жидкой фазы в реакторе от объема исходного раствора реагента, введенного в суспензию гидроксида кальция

Полученные данные рис. 3.10 (а) демонстрируют устойчивый характер изменения рН при добавлении растворов реагентов к суспензии гидроксида кальция. Во всех случаях фиксируется исходный уровень рН 11,44, после чего уже при введении 1–2 мл реагента наблюдается рост значения до 11,9–11,98, что отражает взаимодействие катионов и анионов поступающих солей с гидроксид-ионами жидкой фазы. Дальнейшее увеличение объема добавляемых растворов (3–6 мл) приводит к стабилизации рН на уровне 11,96–12, что указывает на формирование равновесного состояния, в котором преобладает буферное влияние гидроксида кальция. При этом для CuSO₄ характерна наиболее высокая стабилизация рН (12 при 4–5 мл), тогда как для FeSO₄ и ZnSO₄ значения удерживаются в пределах 11,95–11,99, отражая различия в способности ионов металлов к осаждению в виде гидроксидов металлов. Для Na₂S фиксируется близкая тенденция с сохранением значений 11,97–11,98, что связано с высокой щелочностью системы и подавлением возможных кислотных эффектов гидролиза.

На основе данных рис. 3.10 (б) установлено, что при введении раствора FeSO₄ фиксируется выраженное понижение потенциала от –3 мВ до –50 мВ, после чего значения стабилизируются в области восстановительных условий (–4 и –45 мВ) [143]. Добавление ZnSO₄ сопровождается минимальными изменениями ОВП (от –3 мВ до –20 мВ), что отражает слабое восстановительное действие и тенденцию к удержанию системы вблизи окислительно-восстановительной нейтральности. Введение CuSO₄ вызывает постепенный сдвиг потенциала от –3 мВ до +1 мВ, что свидетельствует о сохранении среды, близкой к окислительной, с

незначительной динамикой изменения. Наиболее интенсивное снижение ОВП регистрируется при внесении Na_2S : от -3 мВ до -162 мВ, что указывает на формирование устойчиво восстановительной среды. Таким образом, сернистый натрий является наиболее сильным восстановителем в исследуемых условиях, железный купорос также формирует восстановительные условия, тогда как сульфат цинка и сульфат меди оказывают значительно менее выраженное влияние, поддерживая потенциалы в области, близкой к нейтральной либо слабой окислительной.

Полученные результаты (рис. 3.10,в) показывают закономерное увеличение удельной проводимости жидкой фазы при последовательном введении исходных растворов всех реагентов. Для FeSO_4 зафиксирован рост проводимости с $3,43$ мкСм/см при 0 мл до $4,19$ мкСм/см при 10 мл. Аналогичное повышение наблюдается при добавлении ZnSO_4 : значения изменяются от $3,43$ мкСм/см до $4,20$ мкСм/см. В случае CuSO_4 величина проводимости возросла с $3,43$ мкСм/см до $4,30$ мкСм/см, что отражает более выраженный эффект по сравнению с солями железа и цинка. Наибольший прирост зарегистрирован при введении раствора Na_2S : от $3,43$ мкСм/см до $4,68$ мкСм/см, что указывает на высокую степень диссоциации данного электролита. Сопоставление полученных данных позволяет заключить, что электропроводность системы определяется концентрацией подвижных ионов, причем минимальный эффект характерен для ZnSO_4 , а максимальный — для Na_2S , что подтверждает различие в природе ионных видов и их способности к гидратации.

На рисунке 3.11 показана зависимость pH, ОВ-потенциала и удельной проводимости жидкой фазы от объема внесенных в суспензию гидроксида кальция растворов купоросов с последующим добавлением сульфида натрия.

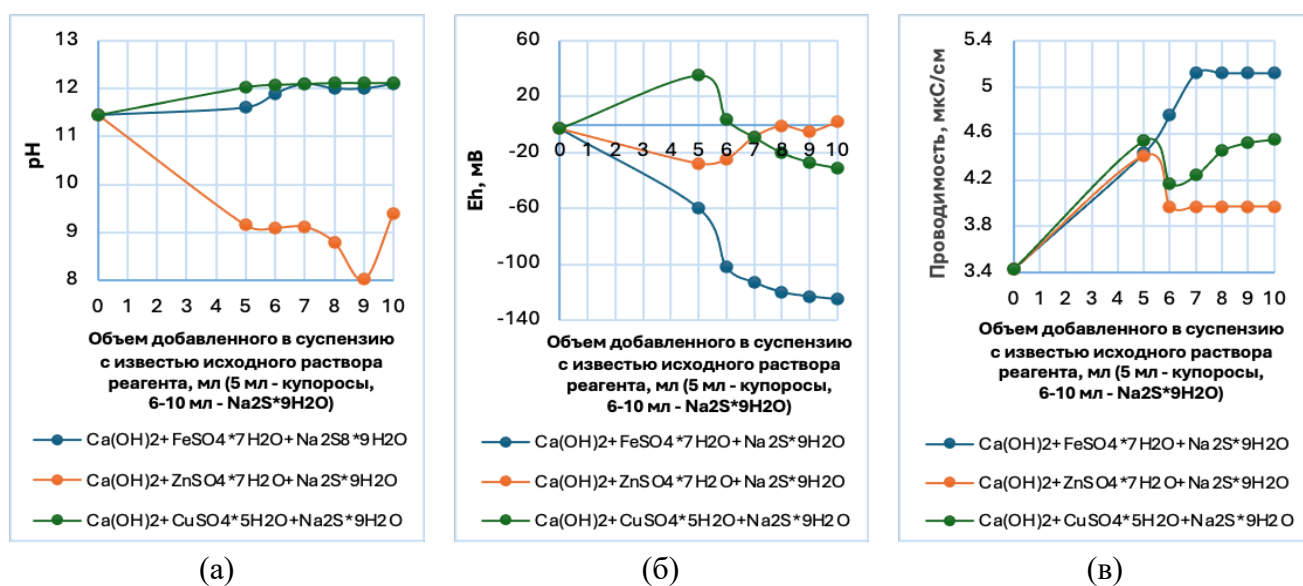


Рисунок 3.11 – Зависимость pH (а), ОБП (б) и удельной проводимости (в) жидкой фазы от объема внесенных в суспензию гидроксида кальция растворов купоросов с последующим добавлением сульфида натрия

Анализ данных рис. 3.11(а) показал, что в суспензии с FeSO_4 отмечается стабильность щелочной среды: после внесения раствора купороса pH возрастает до 11,6, а последующее дозирование Na_2S приводит к колебаниям в узком диапазоне 11,9–12,1, что указывает на эффективное буферное действие гидроксида кальция и ограниченное влияние гидролитических процессов и осадкообразования. В суспензии с ZnSO_4 наблюдается наибольшая изменчивость: добавление 5 мл исходного раствора резко снижает pH до 9,15, после чего последовательное введение Na_2S вызывает дальнейшее падение значений до минимальных 8,02 с последующим ростом до 9,4, что отражает высокую чувствительность pH к ионному составу и фазовым превращениям сульфида цинка. Для CuSO_4 характерна устойчивая щелочная реакция: уже после внесения раствора купороса pH возрастает до 12,03 и сохраняется на уровне 12,08–12,12 при дальнейших добавках Na_2S , что свидетельствует о слабом влиянии гидролиза и осаждения CuS на кислотно-щелочной баланс. Таким образом, наибольшая стабильность среды достигается в системах с CuSO_4 , умеренная изменчивость характерна для FeSO_4 , а максимальная чувствительность pH — для ZnSO_4 .

Из полученных данных рис. 3.11(б) установлено, что внесение в суспензию гидроксида кальция 5 мл растворов купоросов оказывает выраженное и разнонаправленное влияние на ОБП жидкой фазы. В суспензии с FeSO_4 ОБП резко снижается до –60 мВ, что отражает высокую восстановительную активность и формирование редокс-равновесия $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Для ZnSO_4 наблюдается умеренное восстановительное смещение до –28 мВ, тогда как в системе с CuSO_4 потенциал возрастает до +35 мВ, указывая на окислительные условия. Последующее поэтапное введение сернистого натрия сопровождается постепенным снижением потенциала за счет образования труднорастворимых сульфидов и участия редокс-пары S/S^{2-} : наиболее глубокое восстановительное смещение наблюдается для FeSO_4 (до –125 мВ), для CuSO_4 достигается –31 мВ, а для ZnSO_4 потенциал возрастает до +2 мВ после полного введения сернистого натрия. При этом положение конечных значений ОБП определяется не только природой исходного купороса, но и соотношением его количества с дозой сернистого натрия.

Анализ данных рис. 3.11(в) показывает, что исходная проводимость суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составила 3,43 мкСм/см. После добавления 5 мл соответствующего купороса проводимость увеличилась до 4,43 мкСм/см для FeSO_4 , 4,41 мкСм/см для ZnSO_4 и 4,54 мкСм/см для CuSO_4 , что указывает на рост концентрации подвижных ионов при введении солей металлов. При последующем поэтапном добавлении $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ проводимость в системе FeSO_4 продолжала возрастать и стабилизировалась на уровне 5,12 мкСм/см после введения 2–5 мл Na_2S , что

свидетельствует о значительном вовлечении ионов железа в образование подвижных ионов. Для системы CuSO_4 проводимость постепенно увеличивалась до 4,55 мкСм/см, отражая умеренный вклад ионов меди в электропроводность. В случае ZnSO_4 после добавления Na_2S проводимость оставалась практически постоянной на уровне 3,97 мкСм/см, что указывает на низкую подвижность ионов цинка и ограниченное влияние сернистого натрия на ионную среду. Так, характер изменения проводимости определяется специфическими свойствами ионов металлов, их способностью образовывать растворимые комплексы и степень взаимодействия с сернистым натрием, при этом максимальный эффект наблюдается для ионов железа, промежуточный — для меди и минимальный — для цинка.

Таким образом, результаты исследований демонстрируют, что введение в систему растворов сульфатов металлов и сернистого натрия позволяет направленно регулировать ключевые параметры жидкой фазы. Установлено, что природа катиона металла определяет характер и степень влияния на pH и ОВП, а также на ионную силу раствора, что подтверждается динамикой удельной электропроводности. Наблюдаемое снижение ОВП при добавлении растворов FeSO_4 и Na_2S указывает на формирование восстановительной среды, благоприятной для сульфидизации поверхности минералов. Одновременно, буферное действие известковой среды стабилизирует pH на высоком уровне, нивелируя кислотный гидролиз ионов металлов. Полученные данные подтверждают возможность создания заданной редокс-обстановки и ионного состава пульпы, что является основой для управления селективностью флотации сульфидных минералов медно-цинковых руд.

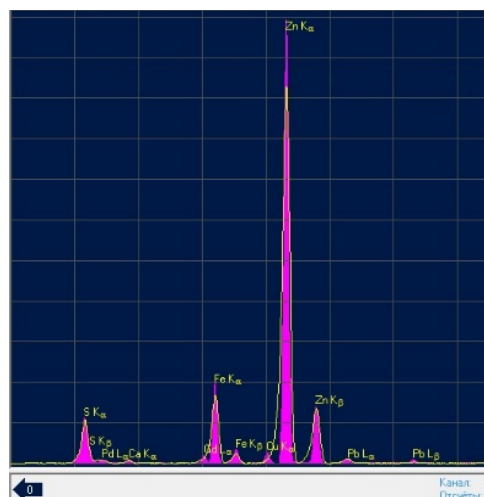
3.2 Исследование сорбции соединений железа, цинка и серы на поверхности сфалерита и пирита методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

В работе рентгенофлуоресцентный анализ проведен на мономинеральных фракциях сфалерита и пирита крупностью –40 мкм, обработанных растворами исследуемых металлосодержащих реагентов-модификаторов. Время перемешивания реагентного раствора с порошками минералов составляет 5 мин. Количественный анализ соответствующего элемента, распределённого в объеме и на поверхности зерен минерала в исследуемой навеске, был определен на рентгенофлуоресцентном спектрометре ElvaX. Обработка поверхности исследуемых минералов реагентами-модификаторами проводилась следующим образом:

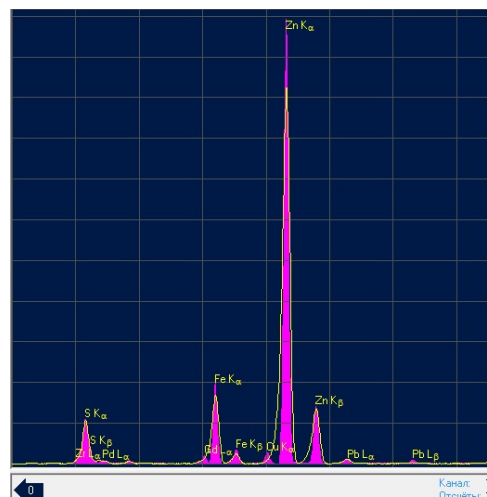
- необработанный минерал;
- обработка дистиллированной водой;
- обработка отдельными растворами реагентов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- обработка двойной и тройной смесями растворов реагентов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

3.2.1 Исследование взаимодействия поверхности сфалерита с катионами железа(II), цинка и анионами серы

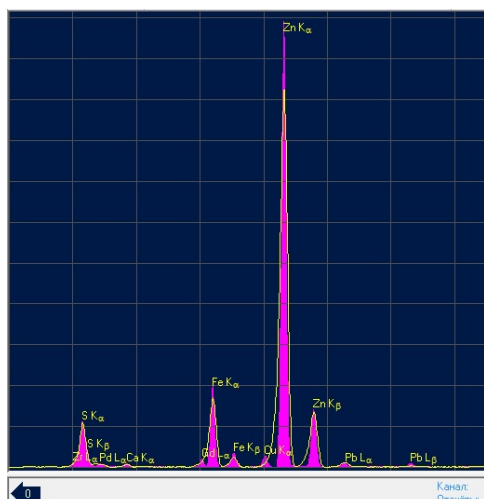
Мономинеральные фракции образцов обработанного сфалерита были изучены методом рентгенофлуоресцентного анализа; полученные спектры при значении тока рентгеновской трубки 10 мкА приведены на рисунке 3.12.



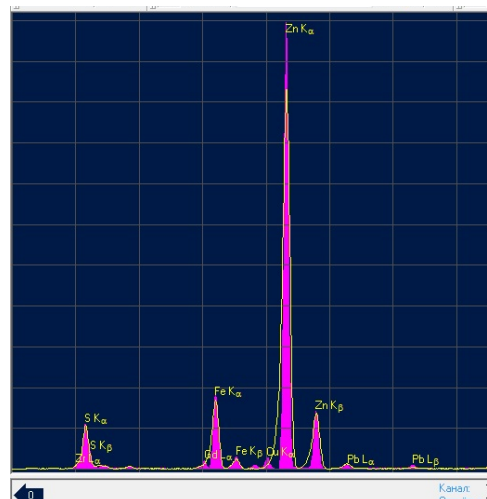
(1)



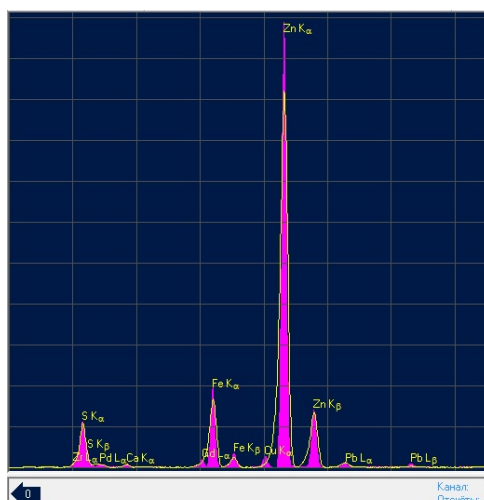
(2)



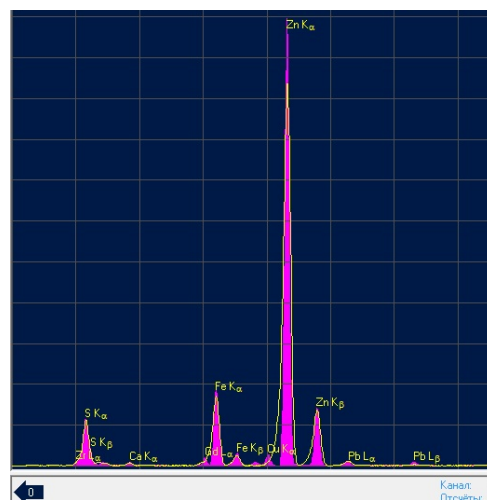
(3)



(4)



(5)



(6)

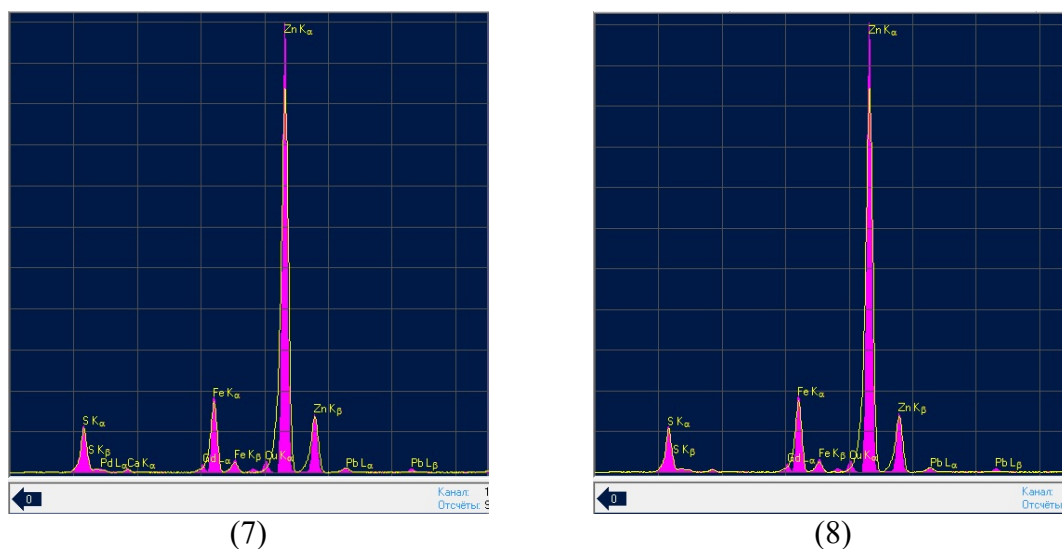
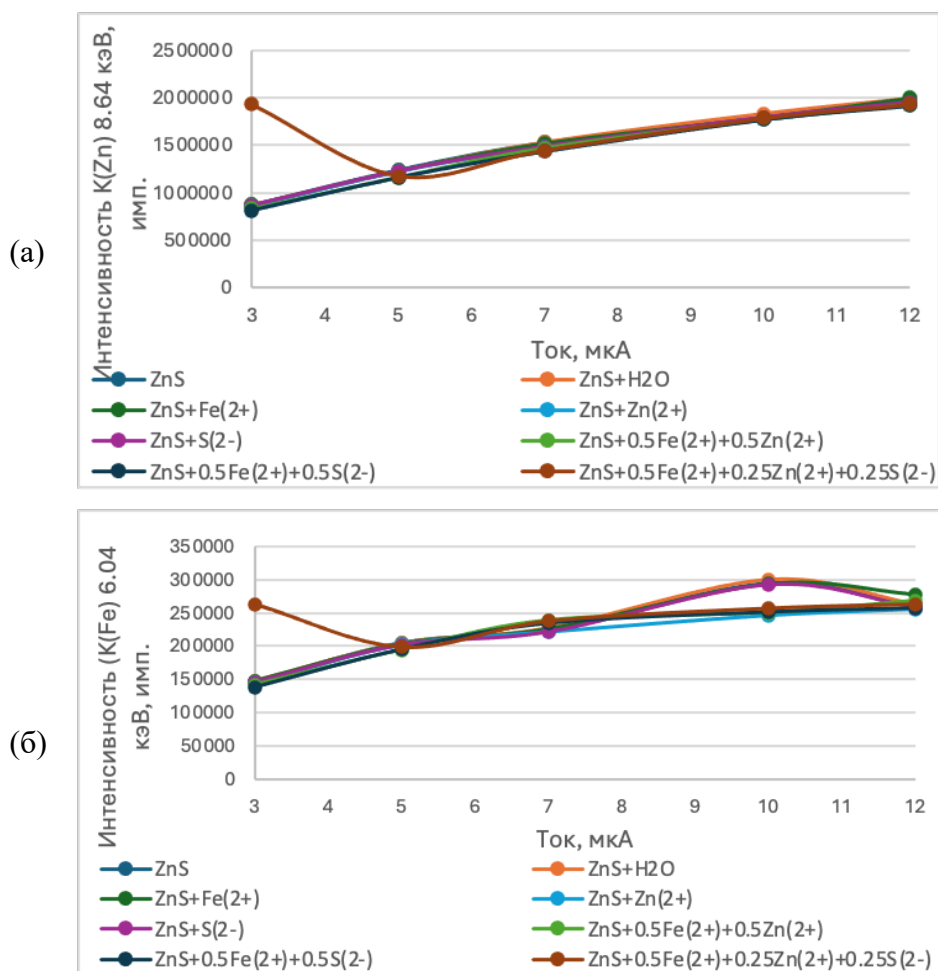


Рисунок 3.12 – Рентгеновские спектры мономинеральных частиц сфалерита, обработанных реагентами-модификаторами с расходом 100 г/т при токе 10 мкА; 1 - чистый; 2 – H_2O ; 3 – $FeSO_4$; 4 – $ZnSO_4$, 5 – Na_2S ; 6 – $0.5FeSO_4+0.5ZnSO_4$; 7 - $0.5FeSO_4+0.5 Na_2S$; 8 - $0.5FeSO_4+0.25ZnSO_4+0.25 Na_2S$

Результаты взаимосвязи между силой тока и интенсивностью К-линий цинка, железа и серы в условиях обработки сфалерита растворами реагентов показаны на рисунке 3.13.



(в)

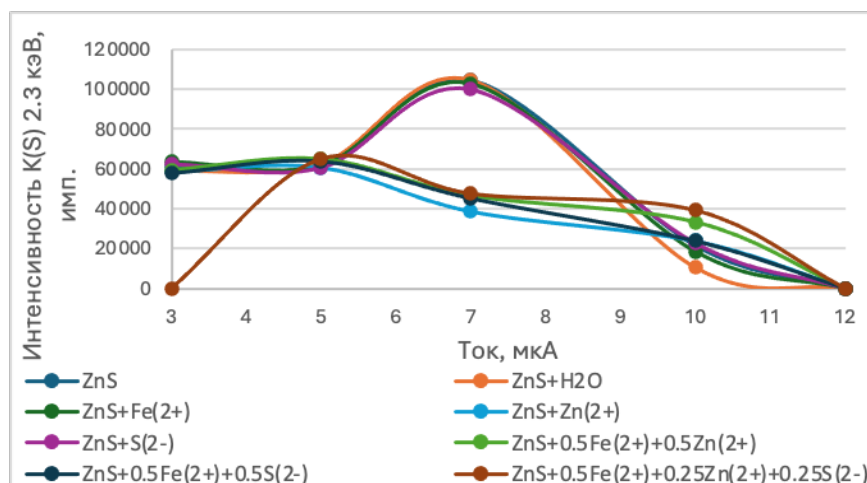


Рисунок 3.13 – Взаимосвязь между силой тока и интенсивностью К-линий цинка (а), железа (б) и серы (в) в условиях обработки сфалерита растворами реагентов

Из рисунка 3.13 (а) следует, что для всех условий обработки навесок сфалерита растворами разного состава интенсивность К-линий цинка увеличивается с ростом тока, что указывает на прямую зависимость между интенсивностью сигнала и силой тока. Следует отметить, что при смеси $0.5\text{FeSO}_4 + 0.25\text{ZnSO}_4 + 0.25\text{Na}_2\text{S}$ интенсивность К-линий при токе 3 мкА значительно выше (1928226 импульсов), чем в других случаях, что может свидетельствовать о синергическом эффекте данных реагентов. Для необработанного сфалерита и обработанного реагентами наблюдается схожий характер роста интенсивности, однако влияние состава раствора на интенсивность становится выраженным только при низких значениях тока. При токах 7 мкА и выше различия в интенсивностях между обработанными и необработанными образцами уменьшаются. Примечательно, что наибольшие значения интенсивности при токе 12 мкА были отмечены для образца, обработанного FeSO_4 (1996244 импульсов).

На основании полученных данных (рис. 3.13, (б)) установлено, что при увеличении тока наблюдается общий рост интенсивности К-линий железа. В частности, при токах 3 мкА наибольшая интенсивность была получена в смеси $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4 + 0,25\text{Na}_2\text{S}$ (262688 импульсов), что значительно превосходит интенсивность для необработанной навески сфалерита и при обработке сфалерита другими реагентами. При увеличении тока от 3 до 12 мкА наблюдается общее увеличение интенсивности К-линий железа, при этом максимальное значение интенсивности отмечается при токе 10 мкА, причем наиболее высокая интенсивность наблюдается для обработанного водой образца (299241 импульсов). При максимальном токе (12 мкА) наблюдается некоторое снижение интенсивности по сравнению с током 10 мкА.

Анализ данных, представленных на рис. 3.13 (в), показывает, что при низком токе (3 мкА) максимальная интенсивность К-линии серы зафиксирована для образца, обработанного раствором FeSO_4 (63441 имп.). При увеличении тока до 5 мкА различия между интенсивностями становятся менее выраженными; однако при обработке навески сфалерита

раствором с композиции реагентов, в частности, смеси $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{ZnSO}_4$ и $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{Na}_2\text{S}$, наблюдаются повышенные значения интенсивности (64822 имп. и 63989 имп. соответственно). Наиболее резкое снижение интенсивности наблюдается при токе 7 мкА для образца, обработанного ZnSO_4 (38624 имп.), а также для смесей $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{ZnSO}_4$, $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{Na}_2\text{S}$ и $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$. В то же время чистый сфалерит, а также образцы, обработанные дистиллированной водой и FeSO_4 , сохраняют сравнительно высокую интенсивность сигнала (около 103956 имп.). При токе 10 мкА наблюдается общее снижение интенсивности, а при токе 12 мкА сигнал полностью исчезает во всех вариантах обработки.

Результаты анализа интенсивности К-линий цинка, железа и серы при токе 10 мкА после обработки сфалерита реагентами-модификаторами с расходом 100 г/т представлены на рисунках 3.14 - 3.16.

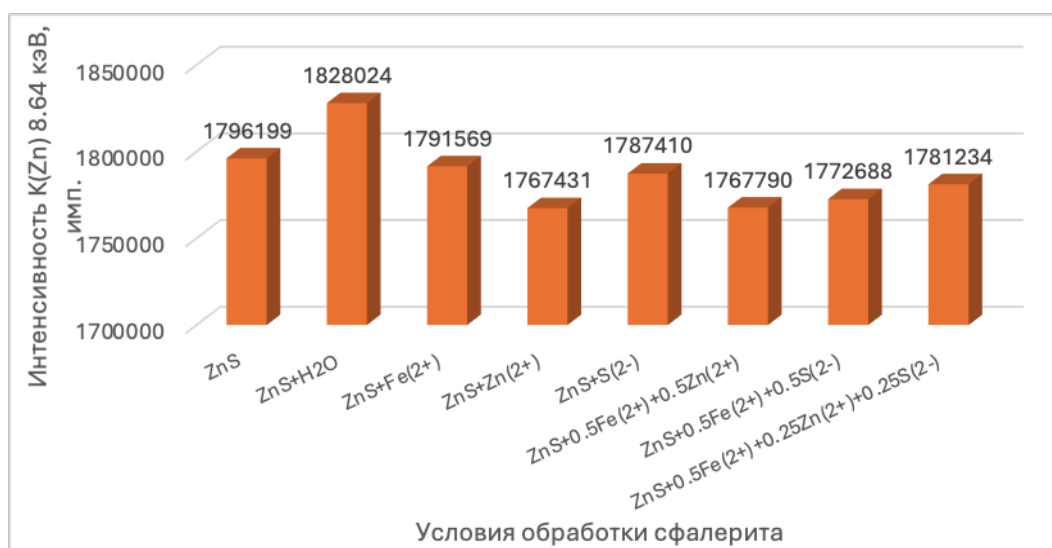


Рисунок 3.14 – Интенсивность К-линий цинка при обработке сфалерита составом реагентов

Анализ данных рис. 3.29 показал, что интенсивность К-линий цинка для чистого сфалерита и обработки водой составляет 1796199 имп. и 1828024 имп. соответственно. Обработка FeSO_4 приводит к незначительному снижению интенсивности до 1791569 имп. В то время как при применении ZnSO_4 интенсивность значительно уменьшается до 1767431 имп. Комбинация реагентов, таких как $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{ZnSO}_4$, $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{Na}_2\text{S}$ и $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$, демонстрирует снижение интенсивности цинка с тенденцией к ещё большему уменьшению (около 1773904 имп.).

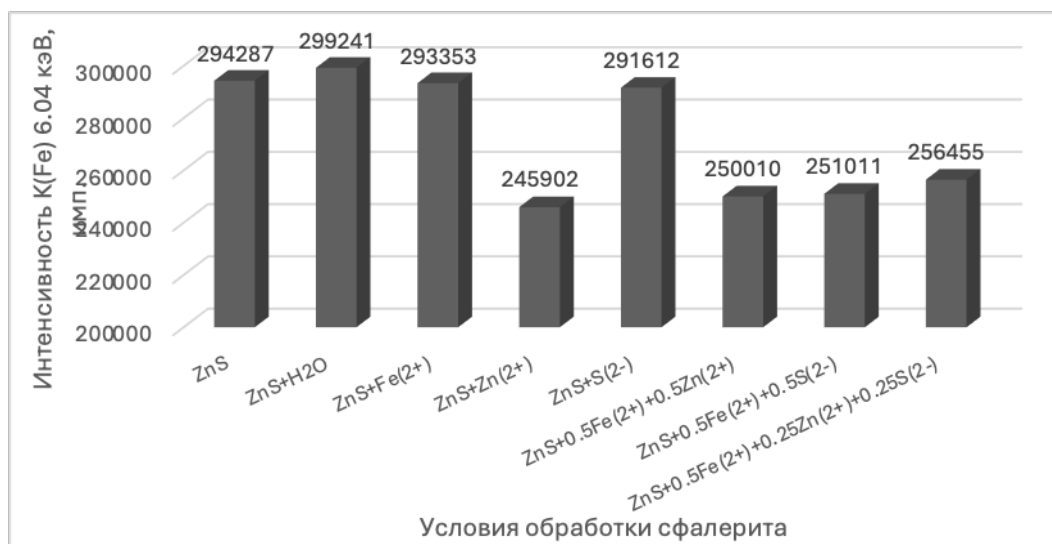


Рисунок 3.15 – Интенсивность К-линий железа при обработке сфалерита составом реагентов

Результаты на рис. 3.15 показали, что наибольшее значение интенсивности К-линий железа наблюдается для как чистого образца, так и после обработки водой, где интенсивность составила 294287 имп. и 299241 имп., соответственно. При применении растворов FeSO₄ и Na₂S интенсивность К-линий железа составила 293353 имп. и 291612 имп. Наиболее значительное снижение интенсивности наблюдается при обработке ZnSO₄, где значение уменьшается до 245902 имп. При использовании композиции реагентов (0,5FeSO₄+0,5ZnSO₄, 0,5FeSO₄+0,5Na₂S, 0,5FeSO₄+0,25ZnSO₄+0,25Na₂S) также отмечено аналогичное снижение интенсивности, хотя изменения между ними были менее выраженными.

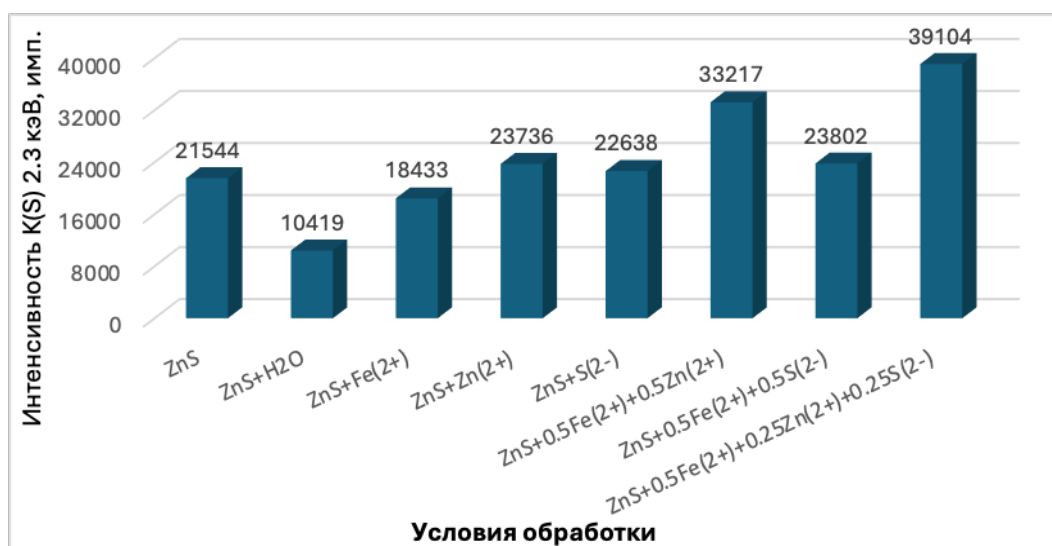


Рисунок 3.16 – Интенсивность К-линий серы обработке сфалерита составом реагентов

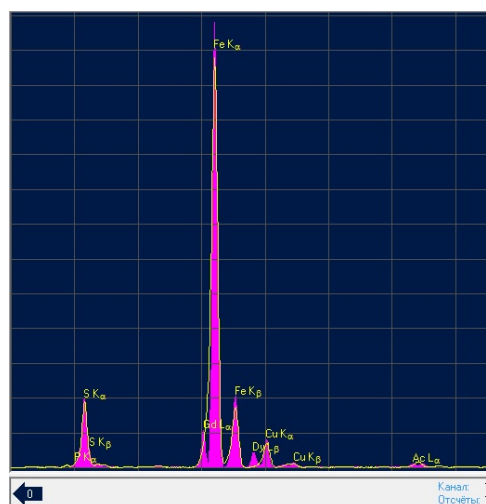
Наиболее показательны результаты анализа изменения интенсивности К-линии серы. Из анализа данных следует, что в случае чистого образца наблюдается интенсивность , составляющая 21544 имп., тогда как обработка водой приводит к значительному снижению интенсивности до 10419 имп., что может указывать на частичное удаление серосодержащих

соединений. Использование индивидуальных реагентов-модификаторов FeSO_4 , ZnSO_4 и Na_2S приводит к неоднозначному эффекту: при этом интенсивность составляет 18433 имп., 23736 имп. и 22638 имп., что свидетельствует о различной степени действия каждого реагента на поверхность зерен сфалерита. Наиболее выраженный рост интенсивности фиксируется при совместном применении реагентов. Так, при обработке поверхности минерала раствором состава $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$ интенсивность К-линии серы достигает своего максимального значения 39104 импульса, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом и усилением проявления серосодержащих соединений на поверхности минерала.

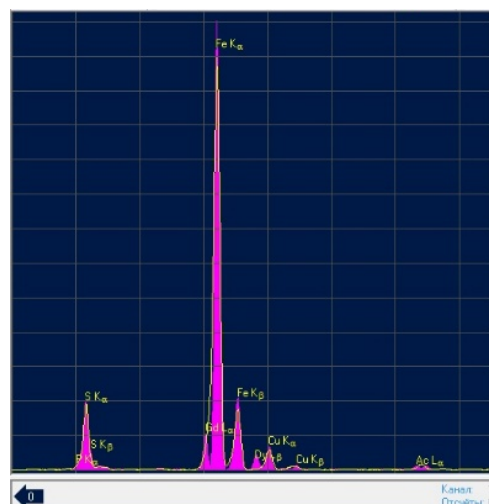
Таким образом, можно заключить, что применение при обработке сфалерита различных реагентов-модификаторов оказывает заметное влияние на интенсивность К-линий цинка, железа и серы. Эти результаты позволяют предположить, что комбинированные реагенты обладают более выраженным модифицирующим действием по сравнению с индивидуальными компонентами.

3.2.2 Исследование взаимодействия поверхности пирита с катионами железа(II), цинка и анионами серы

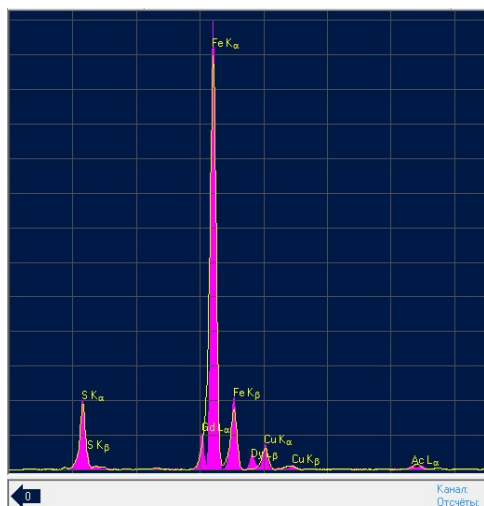
На рисунке 3.17 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа мономинеральных фракций образцов пирита 1-8 (при токе 10мкА).



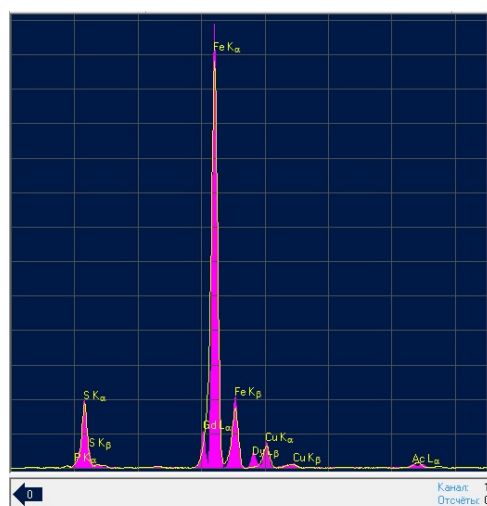
(1)



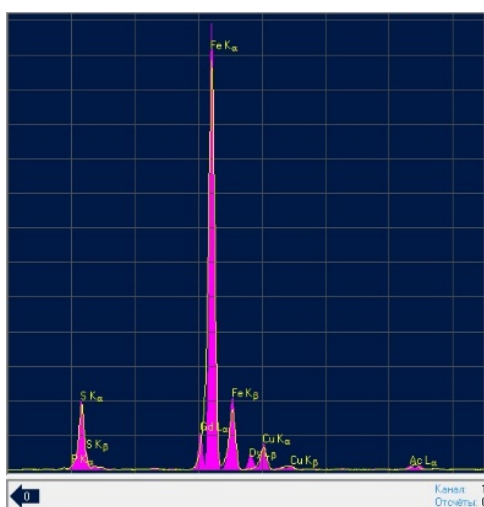
(2)



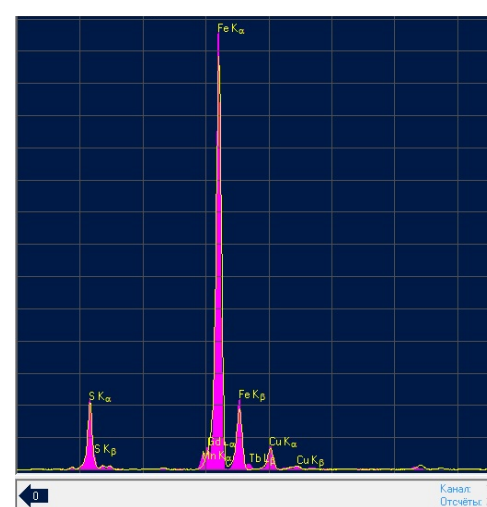
(3)



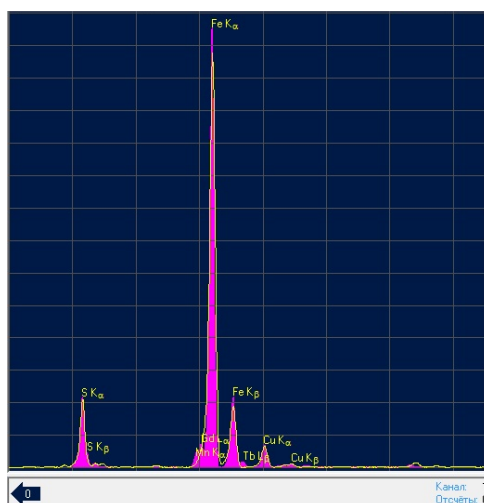
(4)



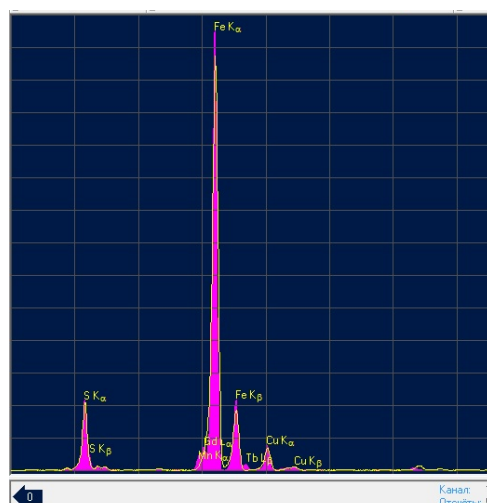
(5)



(6)



(7)



(8)

Рисунок 3.17 – Рентгеновские спектры мономинеральных частиц пирита, обработанных реагентами-модификаторами с расходом 100 г/т при токе 10 мкА; 1 - необработанный; 2 – H_2O ; 3 – FeSO_4 ; 4 – ZnSO_4 , 5 – Na_2S ; 6 – $0.5\text{FeSO}_4+0.5\text{ZnSO}_4$; 7 - $0.5\text{FeSO}_4+0.5 \text{Na}_2\text{S}$; 8 - $0.5\text{FeSO}_4+0.5\text{ZnSO}_4+0.5 \text{Na}_2\text{S}$

Результаты взаимосвязи между силой тока и интенсивностью К-линий цинка, железа и серы в условиях обработки пирита растворами реагентов показаны на рисунке 3.18.

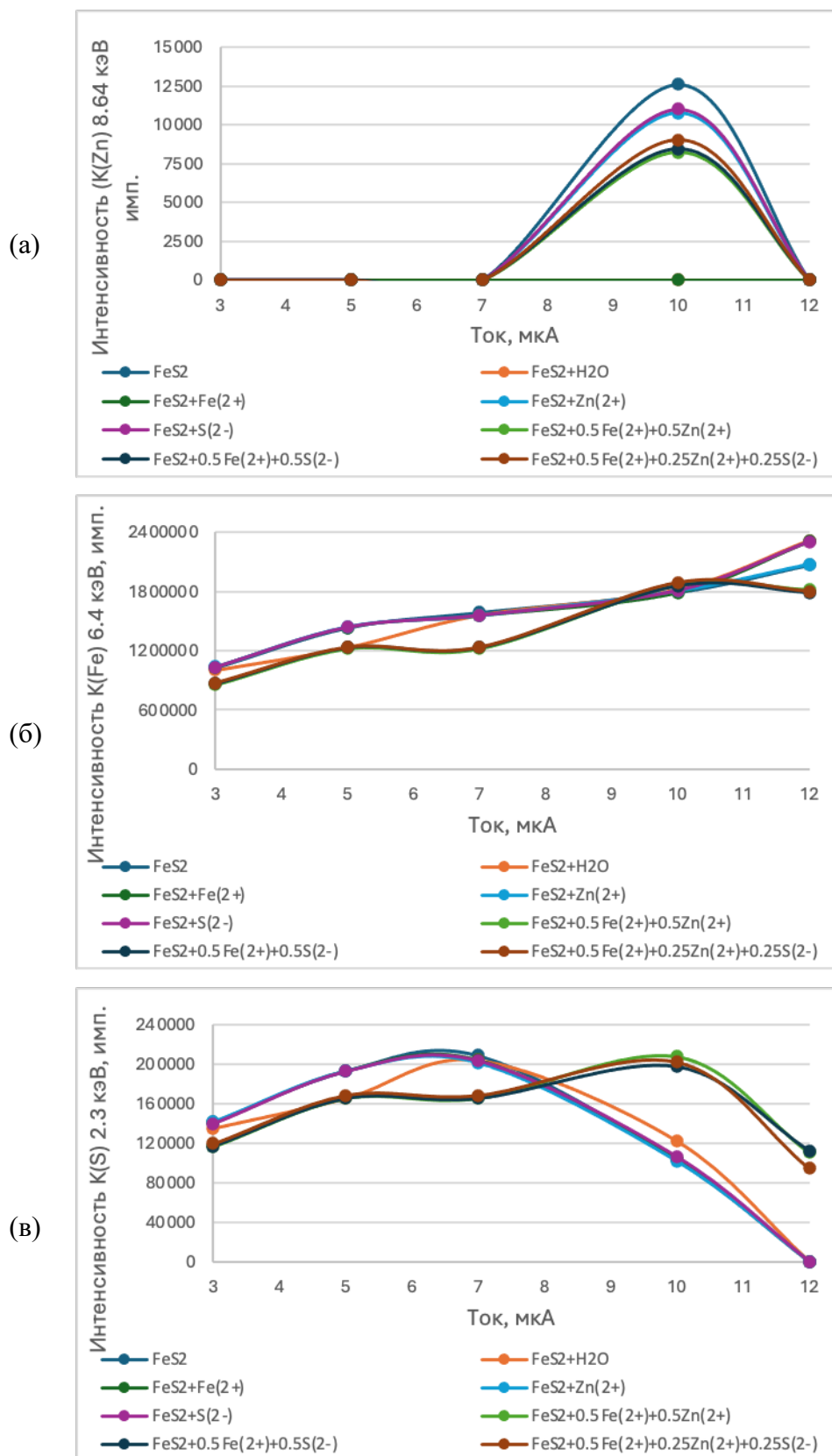


Рисунок 3.18 – Взаимосвязь между силой тока и интенсивностью К-линий цинка (а), железа (б) и серы (в) в условиях обработки пирита растворами реагентов

На основе данных рис. 3.18 (а) установлено, что интенсивность К-линий цинка проявляется исключительно при токе 10 мкА. При более низких 3–7 мкА и более высоких 12 мкА токах К-линии цинка не обнаружены во всех вариантах обработки, независимо от используемых реагентов. Максимальная интенсивность цинка (12583 имп.) наблюдаются в случае чистого образца пирита. При обработке только водой или раствором FeSO_4 К-линии цинка отсутствуют даже при токе 10 мкА. Применение растворов Na_2S и ZnSO_4 приводит к уменьшению интенсивности до 11015 имп. и 10746 имп. соответственно. Обработка смесями реагентов ($0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{ZnSO}_4$, $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{Na}_2\text{S}$ и $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$) приводит к умеренному снижению интенсивности по сравнению с Na_2S и ZnSO_4 по отдельности. При этом наименьшая интенсивность (8220 имп.) наблюдается при использовании смеси $0,5\text{FeSO}_4$ и $0,5\text{ZnSO}_4$.

По данным рис. 3.18(б) установлено, что увеличение тока сопровождается ростом интенсивности К-линий железа при всех условиях обработки. Наиболее выраженный рост интенсивности железа наблюдается при токах 10 мкА и 12 мкА, при которых значения интенсивности остаются на высоком уровне в диапазоне от 1,8 до 2,3 млн импульсов. Максимальная интенсивность железа достигается при обработке водой пирита — 2316009 имп., при токе 12 мкА. В случае применения FeSO_4 и Na_2S интенсивность К-линии железа сохраняет стабильность на уровне 2,3 млн имп. при токе 12 мкА. В то же время, наибольшее снижение интенсивности (~1,8 млн имп.) отмечается при обработке поверхности зерен пирита смесью реагентов состава $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4$, $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{Na}_2\text{S}$ и $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$. Вместе с тем, примечательно, что эти смеси реагентов обеспечивают значительное повышение интенсивности (~1860000 имп.) при токах 10 мкА по сравнению с другими опытами. В целом, обработка пирита различными реагентами вызывает заметные изменения интенсивности К-линии железа, особенно при токах 10 и 12 мкА.

Из рис. 3.18(в) следует, что при низком токе (3 мкА) максимальные значения интенсивности К-линии серы регистрируются для образцов, обработанных растворами FeSO_4 и ZnSO_4 (140225 имп. и 141440 имп.), а также для необработанного пирита (141449 имп.). Добавление композиций реагентов приводит к существенному снижению интенсивности (до 116407–119628 имп.). При увеличении тока до 5 мкА интенсивности К-линии серы существенно возрастают во всех вариантах, однако наибольшие значения вновь фиксируются у образцов с обработкой FeSO_4 (193400 имп.), ZnSO_4 (193108 имп.), Na_2S (193064 имп.), в то время как смеси демонстрируют снижение (165439–168494 имп.). Наибольшие изменения наблюдаются при токе 10 мкА: если в вариантах с индивидуальными реагентами происходит резкое снижение интенсивности (до ~101000–106000 имп.), то в присутствии смеси модификаторов фиксируется рост интенсивности до 197618–207718 имп. При дальнейшем повышении тока до 12 мкА

сигнал полностью исчезает у всех образцов, кроме тех, что были обработаны композициями на основе FeSO_4 (94887–112633 имп.).

Результаты сравнительного анализа интенсивности К-линий цинка, железа и серы при токе 10 мкА после обработки пирита реагентами-модификаторами с расходом 100 г/т представлены на рисунках 3.19–3.21.

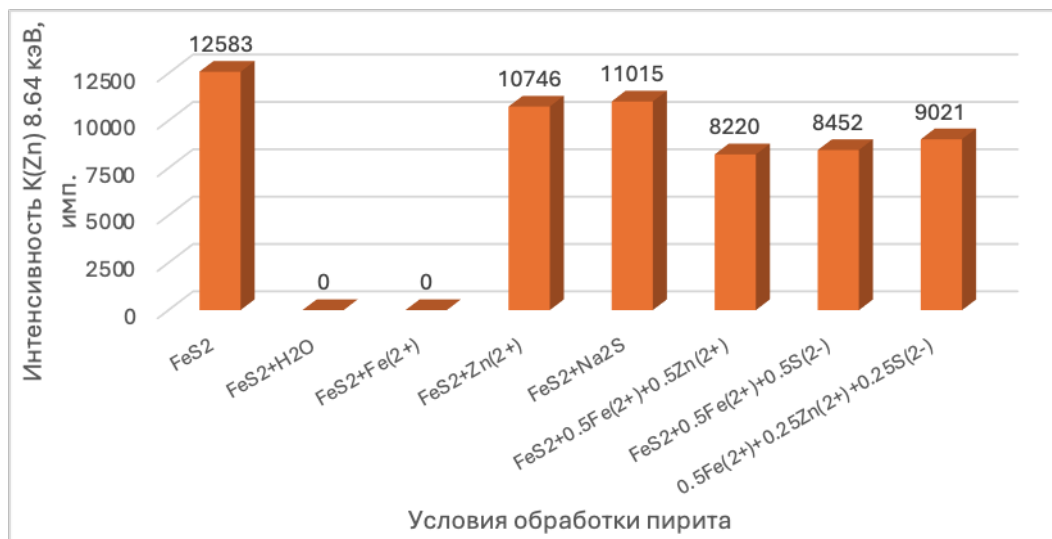


Рисунок 3.19 – Интенсивность К-линий цинка при обработке пирита составом реагентов

Как следует из рис. 3.19, интенсивность К-линий цинка необработанного пирита имела 12583 имп. Использование воды и железного купороса не привело к обнаружению интенсивности К-линий при обоих случаях. При обработке пирита растворами ZnSO_4 и Na_2S интенсивность К-линии цинка снижается до 10746 имп. и 11015 имп. Примечательно, что при обработке смесями реагентов наблюдается аналогичное снижение интенсивности, где значение колеблется 8220-9021 имп.

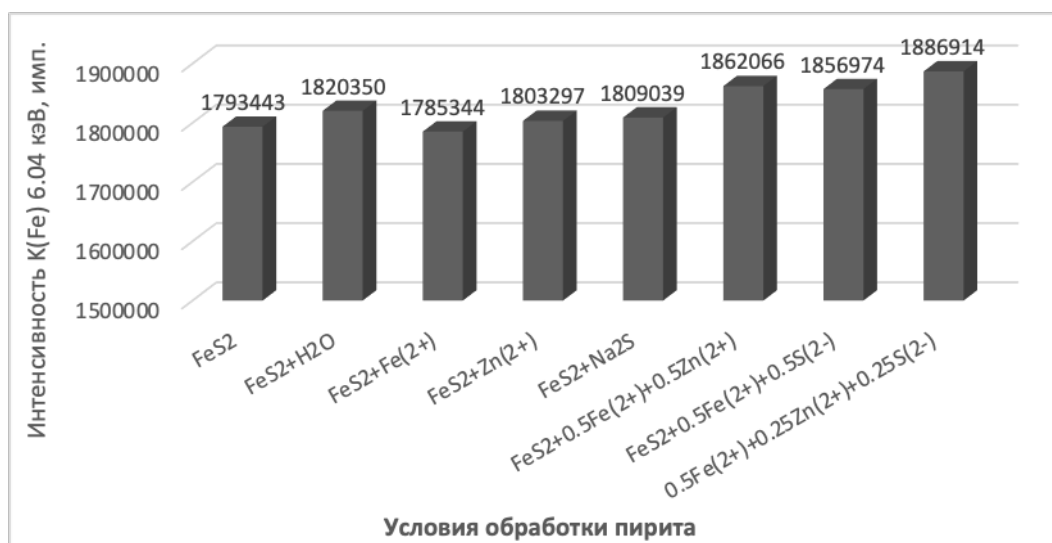


Рисунок 3.20 – Интенсивность К-линий железа при обработке пирита составом реагентов

Анализ данных рис. 3.20 показал, что в условиях необработанного пирита интенсивность К-линий железа была составляла 1793443 имп. При этом обработка пирита водой незначительно увеличила интенсивность до 1820350 имп. Использование отдельных реагентов, таких как FeSO_4 , ZnSO_4 и Na_2S , показало аналогичный эффект. В отличие от этого, при обработке пирита раствором с композицией реагентов интенсивность данной линии оказывается выше, при этом, раствор со смесью имеющей состав $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$ сильно увеличил интенсивность К-линии железа (1886914 имп.).

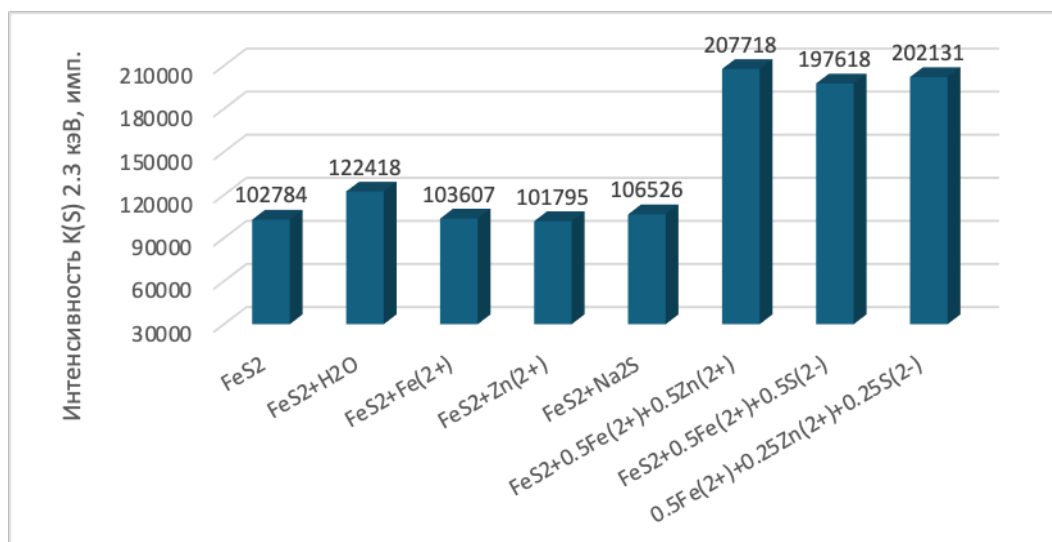


Рисунок 3.21 – Интенсивность К-линий серы при обработке пирита составом реагентов

Из приведенных данных видно, что при токе 10 мкА интенсивность К-линий серы для необработанного пирита составляет 102784 имп. Обработка растворами отдельных модификаторов (FeSO_4 , ZnSO_4 и Na_2S) не приводит к существенным изменениям: значения находятся в пределах 101795–106526 имп. Однако применение смесей реагентов дает выраженный эффект: интенсивность К-линии серы возрастает до 197618–207718 имп., что практически в два раза превышает уровень для необработанного пирита. Наибольшая интенсивность К-линий серы зафиксирована при обработке смесью $\text{FeSO}_4+\text{ZnSO}_4$ - 207718 имп., немного ниже — для композиций $\text{FeSO}_4+\text{Na}_2\text{S}$ (197618 имп.) и $\text{FeSO}_4+\text{ZnSO}_4+\text{Na}_2\text{S}$ (202131 имп.). Полученные результаты указывают на синергетическое действие смесей реагентов, приводящее к взаимодействию поверхности пирита с компонентами растворов, содержащих сульфаты цинка, железа и сернистый натрий.

Таким образом, методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии удалось экспериментально установить, что при взаимодействии порошковых проб сфалерита и пирита с растворами смеси сульфатов железа, цинка и сернистого натрия на поверхности минералов происходит адсорбция соответствующих элементов: железа, цинка и серы.

3.3 Исследование поверхностного и межфазного натяжения висящей капли жидкостей

Поскольку множество технологических процессов связано со спецификой растекания по твердым поверхностям каких-либо жидкостей, то практические приложения к исследованиям особенностей подобных капиллярных явлений, включая смачивание, также весьма разнообразны [106].

Явление смачивания характеризует взаимодействие на границе раздела трёх фаз. Наиболее распространёнными системами для его изучения являются системы «твёрдое тело – жидкость – газ», а также системы, где газовая фаза заменена второй несмешивающейся жидкостью «твёрдое тело – жидкость 1 – жидкость 2». Равновесная форма межфазных поверхностей в этих системах определяется величиной поверхностного (межфазного) натяжения.

Поверхностное натяжение — это сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости, и направленная тангенциально к этой поверхности. Данное явление обусловлено стремлением жидкости минимизировать свою свободную энергию, что приводит к сокращению площади поверхности. В условиях невесомости или при малых объемах, когда сила тяжести пренебрежимо мала по сравнению с силами поверхностного натяжения, это стремление обеспечивает жидкости сферическую форму. Поверхностное натяжение численно равно удельной свободной поверхностной энергии. Размерность удельной свободной поверхностной энергии $[Дж/м^2]$ и поверхностного натяжения $[н/м]$ [107].

Расчет работы адгезии, адсорбции компонентов и энтропии контакта частиц основан на величине поверхностного натяжения и его зависимости от температуры и состава вещества.

На рисунках 3.22–3.26 представлены фотографии висячих капель различных жидкостей на границе с воздухом и органической жидкостью ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга). Результаты поверхностного натяжения жидкостей приведены в таблице 3.1.

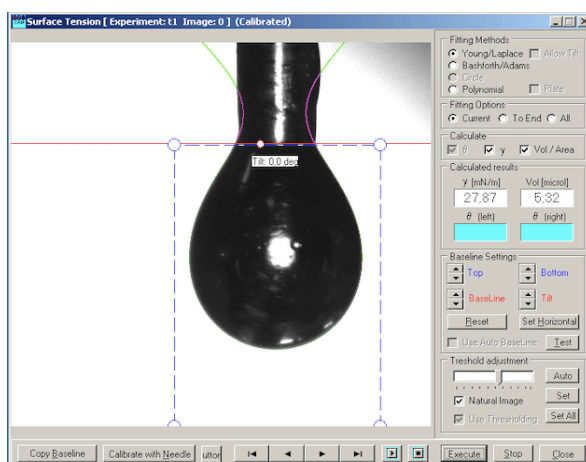


Рисунок 3.22 – Изображение висящей капли органической жидкости ТГКК на воздухе

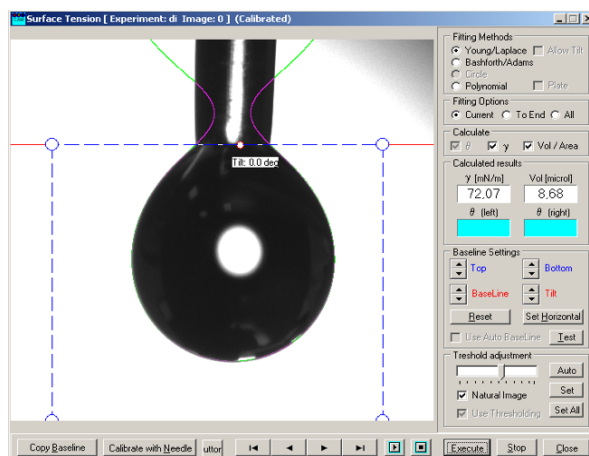


Рисунок 3.23 – Изображение висющей капли дистиллированной воды на воздухе

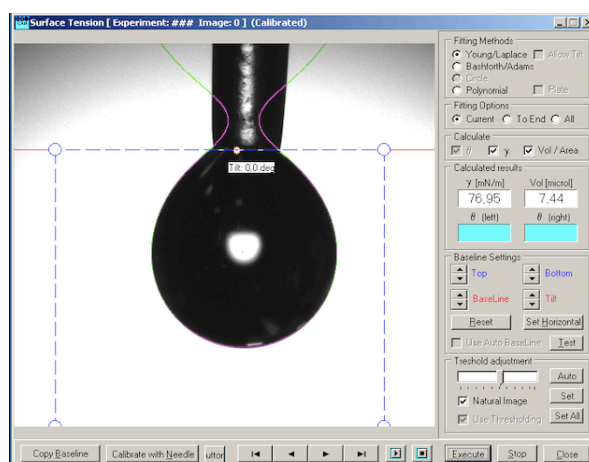


Рисунок 3.24 – Изображение висющей капли раствора бутилового ксантогената калия на воздухе

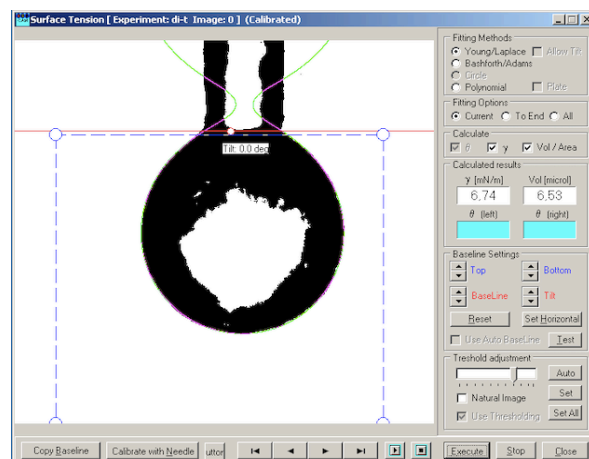


Рисунок 3.25 – Изображение висющей капли дистиллированной воды на ТГКК

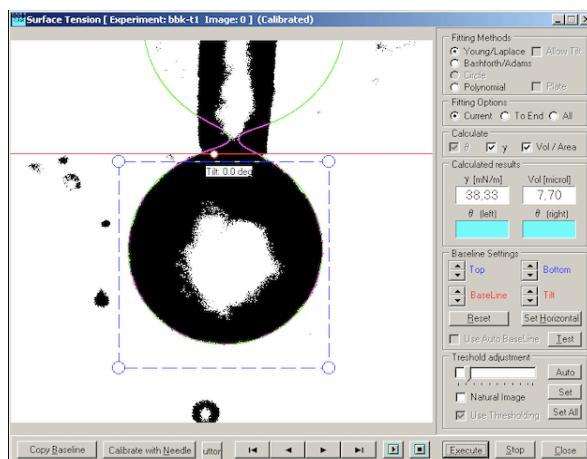


Рисунок 3.26 – Изображение висящей капли бутилового ксантогената калия на ТГКК

Таблица 3.1. Экспериментальные данные поверхностного натяжения капли жидкостей

Название жидкостей	Поверхностное натяжение, мН/м					
	№1	№2	№3	№4	№5	Сред. зна.
Капля ТГКК на воздухе	27,87	24,69	28,04	26,5	28,41	27,10± 1,20
Капля воды на воздухе	72,07	69,66	70,61	71,1	71,08	70,90± 0,69
Капля раствора БКК на воздухе	76,95	77,27	78,18	77,84	77,98	77,64± 0,45
Капля воды в ТГКК	6,53	6,74	6,47	6,79	6,41	6,59± 0,15
Капля раствора БКК в ТГКК	38,33	30,52	35,16	34,2	32,62	34,17± 2,56

Из таблицы следует, что при измерении поверхностного натяжения капель различных жидкостей на границе с воздухом и органической жидкостью установлены существенные различия в межфазных взаимодействиях. Наибольшее значение поверхностного натяжения на границе с воздухом зафиксировано для капель раствора бутилового ксантогената калия (БКК), среднее значение составило 77,64 мН/м, что незначительно превышает аналогичный показатель для капель воды – 70,90 мН/м. Существенно меньшим оказалось поверхностное натяжение органической жидкости ТГКК на воздухе – 27,10 мН/м.

При переходе к границе с органической жидкостью ТГКК наблюдается резкое снижение поверхностного натяжения воды до 6,59 мН/м, что указывает на слабое межфазное взаимодействие между полярной (вода) и апольярной органической (ТГКК) фазами. В случае капли бутилового раствора бутилового ксантогената калия на ТГКК поверхностное натяжение составляет в среднем 34,17 мН/м, что существенно выше, чем у воды. Это указывает на более выраженное межфазное натяжение по сравнению с системой вода–ТГКК.

Таким образом, можно заключить, что характер межфазного взаимодействия жидкостей определяется их полярностью и химической природой: вода демонстрирует высокое поверхностное натяжение на границе с воздухом и крайне низкое — на границе с неполярной

органической фазой (ТГКК), тогда как раствор бутилового ксантогената калия сохраняет относительно высокие значения поверхностного натяжения в обеих средах, свидетельствуя о частичной совместимости с ТГКК и менее выраженном снижении межфазного натяжения. Органическая жидкость ТГКК также проявляет выраженные поверхностно-активные свойства, что подтверждается ее низким поверхностным натяжением на воздухе.

3.4 Исследование смачиваемости поверхности сфалерита и пирита методом измерения краевого угла смачивания

Процесс пенной флотации, основанный на взаимодействии трёх фаз — твёрдой (минералы), жидкой (вода) и газообразной (воздух), — является основным методом обогащения сульфидных минералов цветных металлов. Критерием для разделения этих минералов служит различие в их смачиваемости, обусловленное адгезионными процессами на межфазных границах [94–96]. По этому критерию поверхности делят на **лиофильные** (гидрофильные), легко смачиваемые водой, и **лиофобные** (гидрофобные), обладающие водоотталкивающими свойствами.

Ключевым параметром смачиваемости минералов, определяющим эффективность флотации (прилипание частиц к пузырькам) [94–96], является угол смачивания. Для оценки смачиваемости также применяются методы, основанные на измерении размеров капель жидкости [99].

Для оценки смачиваемости минералов растворами использовалась методика измерения краевого угла на предварительно подготовленных поверхностях. Данный подход, описанный в [100], эффективен для объектов с химической неоднородностью. Измеряемый угол формируется на границе раздела минерала (твёрдая фаза), аполярной органической жидкости (масло, ТГКК) и полярной жидкости (вода, растворы БКК). Иллюстрация капли масла, окруженной водой, на поверхности твердого тела в статических условиях представлена на рис. 3.27 [101].

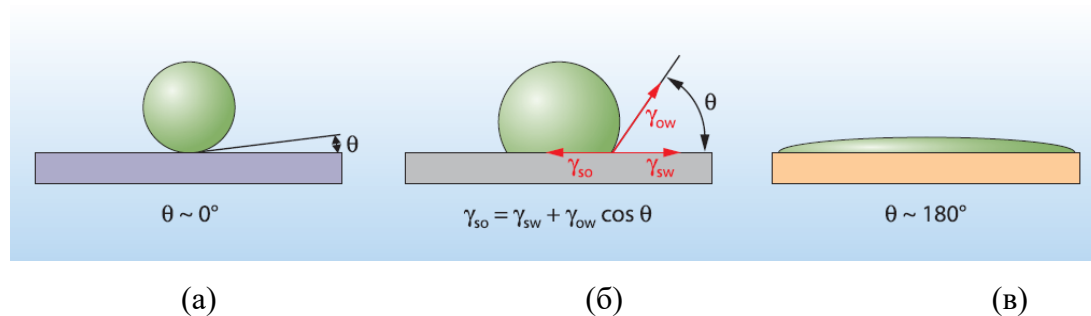


Рисунок 3.27 – Капля масла, окруженная водой, (а) на гидрофильной поверхности (КУС $\theta \sim 0^\circ$), (б) промежуточная смачиваемость зависит от баланса векторных сил (γ_{so} , γ_{sw} и γ_{ow}), (в) на гидрофобной поверхности капля нефти растекается (КУС $\theta \sim 180^\circ$) вместо воды [101]: so граница

раздела фаз: so – твердое – органическая аполярная жидкость, sw – твердое – вода, раствор БКК, wo – вода, раствор БКК – органическая аполярная жидкость

Методика исследований. В качестве твердой фазы применялась таблетка, изготовленная путем прессования порошкообразного фракции $-0,044+0$ мм. Масса каждого образца минерала составляла 2 г. Минеральный порошок перед прессованием обрабатывали в среде дистиллированной воды, растворов отдельных реагентов ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) или их композиций. Обработку проводили при перемешивании в течение 5 минут. После обработки суспензию фильтровали для отделения твердой фазы. Осадок (модифицированный порошок) сушили на воздухе до постоянной массы при комнатной температуре. Высушенный порошок прессовали на гидравлическом прессе в цилиндрической стальной матрице под давлением 628 МПа с использованием пуансона диаметром 20 мм.

Измерение краевого угла смачивания проводили на оптической установке, оснащённой видеокамерой, по методу П.А. Ребиндера. Кювету поставили на столике установки таким образом, чтобы видеокамера регистрировала границу раздела трёх фаз. Таблетку исследуемого минерала помещали в стеклянную кювету, которую заполняли исследуемой жидкостью – дистиллированной водой или раствором бутилксантогената калия заданной концентрации. Таблетку выдерживали в воде или растворе БКК в течение 10 минут.

В рамках предлагаемой методики исследований для нанесения капли органической неполярной жидкости на поверхность таблетки минерала используется микрошприц, что аналогично методике оценки смачиваемости поверхностей таблеток с диксантогенидом [102].

3.4.1 Определение краевого угла смачивания ТГКК на поверхности сфалерита, обработанного металлосодержащими модификаторами с сернистым натрием

На образцах исследуемого минерала проведено измерение краевого угла смачивания капли органической жидкости, окруженной дистиллированной водой, на поверхности таблетки сфалерита, обработанной составами реагентов-модификаторов. Фотографии капли ТГКК на поверхности таблетки обработанного сфалерита раствором железного купороса были получены путем раскадровки видеозаписей на 15-й, 30-й, 45-й и 60-й секундах съемки (рис. 3.28).

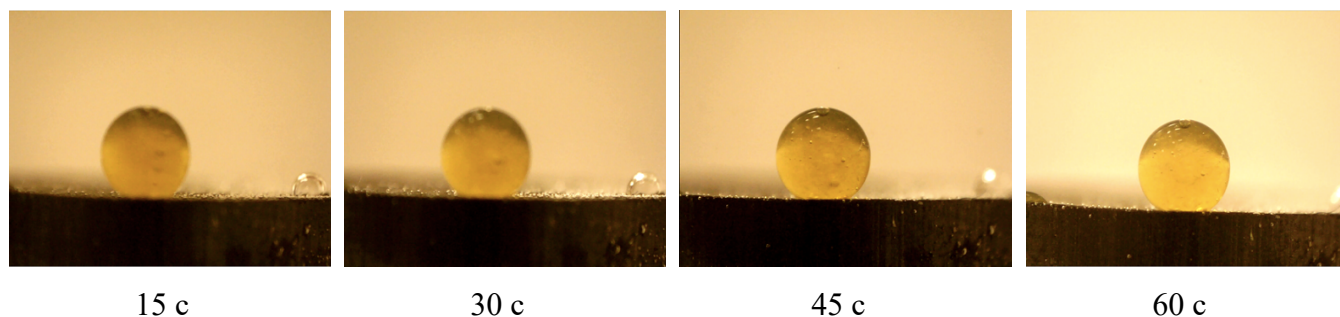


Рисунок 3.28 – Фотоизображения таблеток обработанного сфалерита раствором железного купороса с нанесенной на их поверхность капли ТГКК в дистиллированной воде

Результаты зависимости краевого угла смачивания капли органического вещества, окруженной водой, на поверхности таблетки сфалерита, обработанного различными составами реагентов-модификаторов представлены на рисунке 3.29.

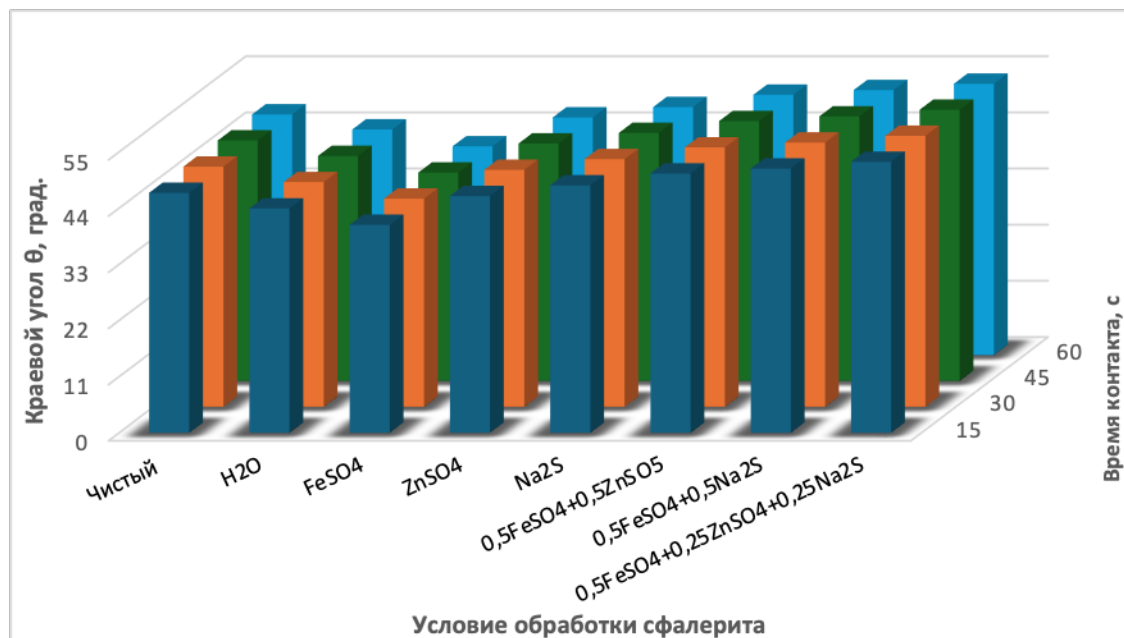


Рисунок 3.29 – Значение краевого угла смачивания поверхности таблетки обработанного сфалерита реагентами-модификаторами в дистиллированной воде

Установлено, что для чистого (необработанный растворами реагентами-модификаторов) сфалерита значение краевого угла остается практически неизменным (47° – $47,14^{\circ}$), свидетельствуя о стабильной частичной природной гидрофобности поверхности. Обработка сфалерита водой приводит к незначительному снижению значения краевого угла до $43,95^{\circ}$ – $44,19^{\circ}$, что указывает на некоторое повышение гидрофильности. При обработке сфалерита раствором FeSO₄ краевой угол еще более снижается до $40,73^{\circ}$ – $40,9^{\circ}$, при этом, обработка растворами ZnSO₄ и Na₂S дают промежуточные значения краевого угла ($46,38^{\circ}$ – $48,48^{\circ}$), показывая умеренное снижение гидрофобности. Применение обработки сфалерита раствором состава 0,5FeSO₄+0,5ZnSO₄, 0,5FeSO₄+0,5Na₂S и 0,5FeSO₄+0,25ZnSO₄+0,25Na₂S демонстрируют наибольшее значения краевого угла смачивания и приводят к углам $50,8^{\circ}$, $51,76^{\circ}$ и $53,07^{\circ}$, что подтверждает их синергетический эффект в изменении смачиваемости поверхности зерен сфалерита. Наиболее заметные изменения наблюдались в течение первых 15 секунд контакта, после чего значения углов стабилизировались. Таким образом, обработка сфалерита различными реагентами привела к изменению краевого угла смачивания по сравнению с

чистым образцом, а значение краевого угла смачивания чувствительно к составу растворов, которые контактируют с зернами сфалерита.

На образцах исследуемого минерала проведено измерение краевого угла смачивания капли органического вещества (ТГКК), окруженной раствором бутилового ксантогената калия, на поверхности таблетки сфалерита, зерна которого предварительно обработаны растворами тех же составов реагентов-модификаторов. Фотографии капли ТГКК на поверхности таблетки обработанного сфалерита раствором железного купороса были получены путем раскадровки видеозаписей на 15-й, 30-й, 45-й и 60-й секундах съемки (рис. 3.30).

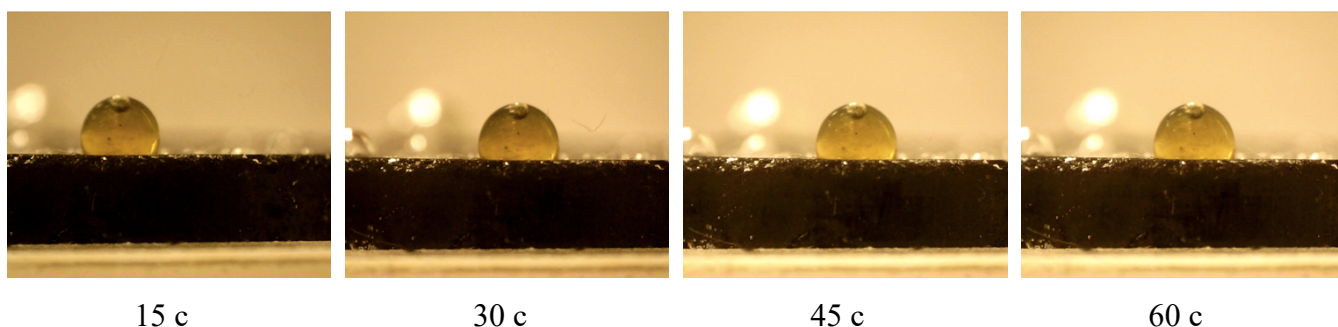


Рисунок 3.30 – Фотоизображения таблеток обработанного сфалерита раствором железного купороса с нанесенной на их поверхность капли ТГКК в растворе бутилового ксантогената

Результаты зависимости краевого угла смачивания капли органического вещества, окруженной раствором бутилового ксантогената калия, на поверхности таблетки сфалерита, обработанной различными составами реагентов-модификаторов представлены на рисунке 3.31.

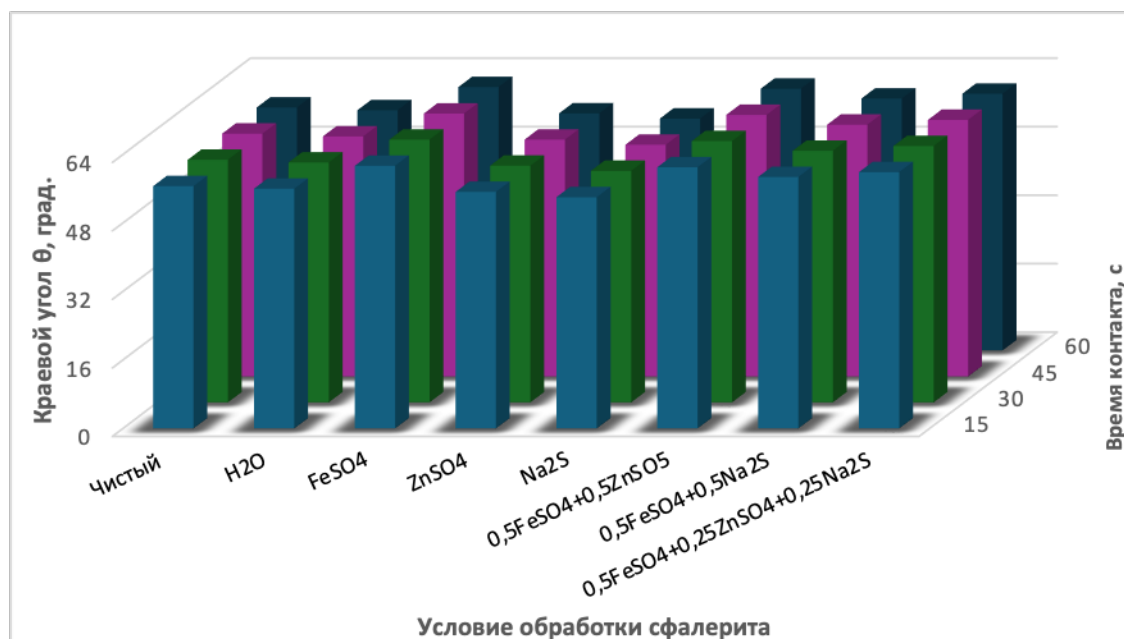


Рисунок 3.31 – Значение краевого угла смачивания поверхности таблетки обработанного сфалерита реагентами-модификаторами в растворе бутилового ксантогената калия

Установлено, что предварительная обработка зерен сфалерита примененными в работе реагентами-модификаторами существенно влияет на смачиваемость его поверхности органической жидкости в растворе бутилового ксантогената калия. Чистый сфалерит и обработанный дистиллированной водой показывают незначительное отличие значения краевого угла смачивания – $56,6^\circ$ и 56° соответственно. Однако сфалерит, обработанный растворами ZnSO_4 и Na_2S , характеризуется близкими к предыдущим значениями краевого угла - $55,25^\circ$ и $54,01^\circ$. В то же время существенное увеличение краевого угла смачивания до $61,35^\circ$ наблюдалось при обработки поверхности зерен сфалерита раствором FeSO_4 , что указывает на образование гидрофобной пленки на поверхности таблетки при контакте поверхности с раствором БКК, перед нанесением на поверхность капли ТГКК. Комбинированная обработка зерен сфалерита раствором состава $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{ZnSO}_4$ дала результат ($61,01^\circ$), близкий к вышеуказанному значению. Добавление Na_2S к смеси FeSO_4 и ZnSO_4 увеличивало угол до $59,87^\circ$, при этом сочетание FeSO_4 и Na_2S привело к умеренному увеличению краевого угла ($58,74^\circ$).

На рисунке 3.32 представлено сравнение краевых углов смачивания поверхности сфалерита, обработанной реагентами-модификаторами, в дистиллированной воде и растворе бутилксантогената калия. Измерения проводились после выдержки капли ТГКК на поверхности минерала в течение 45 с.

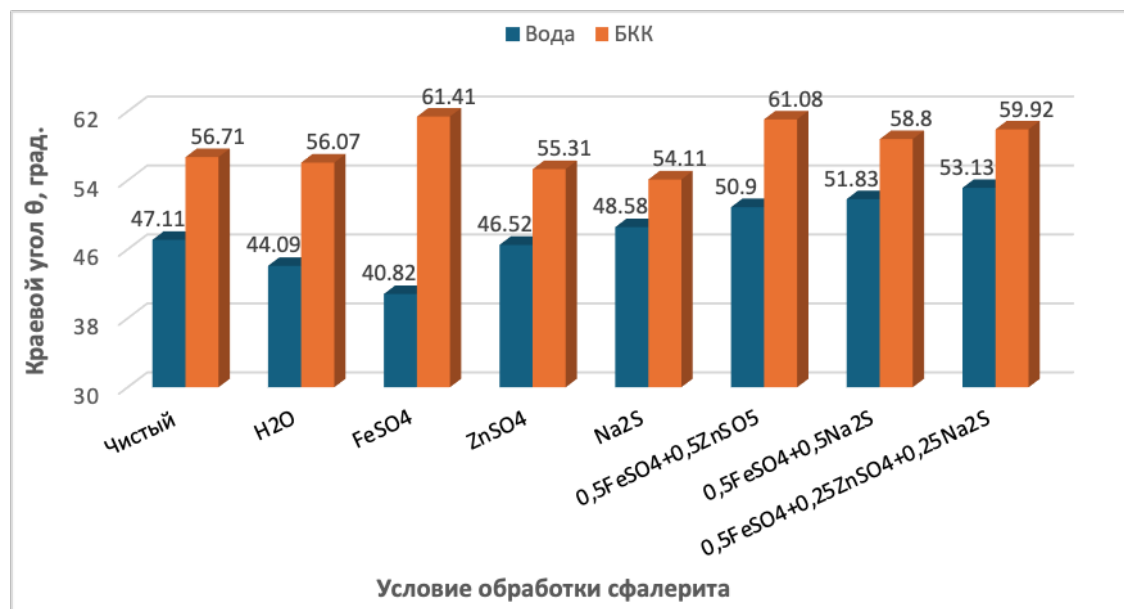


Рисунок 3.32 – Сравнение гидрофобных свойств обработанного сфалерита по величине краевого угла смачивания в воде и ксантогенатом растворе

По данным рис. 3.32, краевой угол смачивания таблеток сфалерита органической жидкостью ТГКК в растворе бутилксантогената калия превышает значение, полученное в дистиллированной воде, при любом составе использованных реагентов-модификаторов. Это

свидетельствует о большей смачиваемости минерала данной органической жидкостью после контакта поверхности таблетки с раствором бутилового ксантогената калия, что указывает на его большую гидрофобность поверхности таблетки в этой среде. Наибольшее значение краевого угла смачивания в дистиллированной воде ($53,13^\circ$) наблюдается на поверхности сфалерита, обработанного раствором смеси $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$. В то же время наименьший краевой угол ($40,82^\circ$) зафиксирован для таблетки сфалерита, обработанной FeSO_4 .

Максимальная гидрофобность сфалерита в ксантогенатом растворе отмечена после предварительной обработке его поверхности растворами сульфата железа ($61,41^\circ$) или смесью сульфатов железа и цинка ($61,08^\circ$). Близкое значение краевого угла ($59,92^\circ$) также отмечено при обработке сфалерита раствором смеси реагентов $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$.

Таким образом, сфалерит демонстрирует более гидрофильное поведение в дистиллированной воде и более гидрофобное — в растворе бутилового ксантогената калия, что подтверждается значениями краевого угла смачивания.

Расчет работы адгезии. Для системы «капля органической жидкости на поверхности твердого тела, погруженной в воде или растворе БКК» работа адгезии может быть определена по уравнению Дюпре-Юнга [143]:

$$W_a = \sigma_{ж1-ж2} \cdot (1 + \cos\theta), \quad (3.1)$$

где W_a – удельная работа адгезии [$\text{Дж}/\text{м}^2$],

$\sigma_{ж1-ж2}$ – поверхностное (межфазное) натяжение на границе жидкость 1 (полярная дистиллированная вода или раствор БКК) — жидкость 2 (аполярная ГТКК) [$\text{мН}/\text{м}$],

θ – краевой угол смачивания [град.] [143].

Работу адгезии принято сопоставлять с работой когезии (W_k), которая характеризует силу межмолекулярного взаимодействия внутри жидкости и определяется по формуле:

$$W_k = 2\sigma_{ж1-ж2} \quad (3.2)$$

На рисунках 3.33–3.34 показаны результаты работы адгезии неполярной органической жидкости к поверхности сфалерита, обработанной растворами реагентов-модификаторов, в дистиллированной воде и растворе бутилового ксантогената калия. Расчёт выполняли по данным, полученным после контакта капли ГТКК с поверхностью в течение 45 с.



Рисунок 3.33 – Значение работы адгезии ТГКК к поверхности таблетки из зерен сфалерита, предварительно обработанных реагентами-модификаторами в дистиллированной воде

Установлено изменение адгезионных характеристик поверхности таблеток из зерен сфалерита, обработанного реагентами-модификаторами в дистиллированной воде. При этом на поверхности таблетки из необработанных реагентами зерен сфалерита работа адгезии ТГКК в воде составляет 11,07 Дж/м². Наиболее высокое значение работы адгезии зафиксировано при обработке зерен минерала железным купоросом, где $W_a=11,57$ Дж/м², что свидетельствует о повышенной гидрофильности поверхности. Существенное снижение работы наблюдается при обработке зерен сфалерита растворами состава **0,5FeSO₄+0,5ZnSO₄** – 10,74 Дж/м², **0,5FeSO₄+0,5Na₂S** – 10,66 Дж/м², **0,5FeSO₄+0,25ZnSO₄+0,25Na₂S** – 10,54 Дж/м². Наименьшая работа адгезии наблюдается в последнем случае что свидетельствует о максимальном модифицировании поверхности сфалерита смесью указанных реагентов.



Рисунок 3.34 – Значение работы адгезии поверхности обработанного сфалерита реагентами-модификаторами в растворе бутилового ксантогената калия

По данным рис. 3.34 видно значительное увеличение адгезии ТГКК к поверхности сфалериту при использовании раствора бутилксантогената калия по сравнению с дистиллированной водой. При этом установлены особенности адгезионного взаимодействия между поверхностью обработанного сфалерита модифицирующими реагентами и органической жидкостью ТГКК. Сравнительный анализ показывает следующий ряд увеличения работы адгезии, в случае обработки зерен раствором:



Наибольшее значение работы адгезии зафиксировано при обработке зерен раствором Na_2S (54,19 Дж/м²), что указывает на более высокую смачиваемость поверхности сфалерита аполярной органической жидкостью ТГКК. При совместной обработке реагентами наблюдаются близкие значения: 50,69 Дж/м² для **$0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4$** , 51,87 Дж/м² для **$0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$** и 51,29 Дж/м² при добавлении всех трех компонентов. Таким образом, FeSO_4 и смеси реагентов проявляют наибольшее модифицирующее действие поверхности зерен сфалерита, что должно сказаться на его флотуемости.

Такое различие работ адгезии органической жидкости в воде и в растворе бутилового ксантогената калия на поверхности таблетки сфалерита объясняется не только значением краевого угла смачивания на обработанных одним и тем же составом реагентов-модификаторов, но что большим различием значений поверхностного натяжения ТГКК в воде (6,59 мН/м) и в растворе БКК (34,17 мН/м).

Это подтверждается результатами приведенных ниже работ адгезии капли ТГКК на сфалерите в воде и в растворе БКК.

Так, после обработки поверхности зерен сфалерита раствором, содержащим смесь железного, купороса и сернистого натрия, имеющего состав **$0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$** , удельная работа адгезии капли ТГКК в воде на поверхности сфалерита составила **10,66 Дж/м²**, а в растворе БКК – **51,87 Дж/м²**.

При контакте капли ТГКК с поверхностью таблетки сфалерита в воде работа адгезии составила

$$W_a = 6,59 \cdot (1 + \cos 51,8^\circ) = 10,66 \text{ Дж/м}^2.$$

При контакте капли ТГКК с поверхностью такой же таблетки в растворе БКК работа адгезии составила

$$W_a = 34,17 \cdot (1 + \cos 58,8^\circ) = 51,87 \text{ Дж/м}^2.$$

Таким образом, выполненное исследование смачиваемости поверхности таблетки обработанного сфалерита методом измерения краевого угла смачивания показало, что сфалерит проявляет наибольшую гидрофильность в дистиллированной воде после обработки смесями модифицирующих реагентами, тогда как в растворе бутилового ксантогената калия наиболее

гидрофильным он становится после обработки железным купоросом. Наиболее гидрофобным сфалерит оказывается при обработке смесью реагентов-модификаторов. Это свидетельствует о том, что комбинация реагентов-модификаторов эффективнее способствуют снижению адгезионного взаимодействия ТГКК с водой и наоборот приводит к росту работы адгезии после контакта поверхности таблетки из сфалерита с раствором бутилового ксантогената калия.

3.4.2 Определение краевого угла смачивания ТГКК на поверхности пирита, обработанного металлосодержащими модификаторами с сернистым натрием

На таблетках, изготовленных из зерен пирита, крупностью $-40+0$ мкм проведено измерение краевого угла смачивания капли ТГКК, в воде сделана попытка измерения краевого угла смачивания. Как и на сфалерите, поверхность зерен пирита предварительно обрабатывалась растворами, содержащими сульфаты железа, цинка и сернистого натрия и их смесью (рис. 3.35).

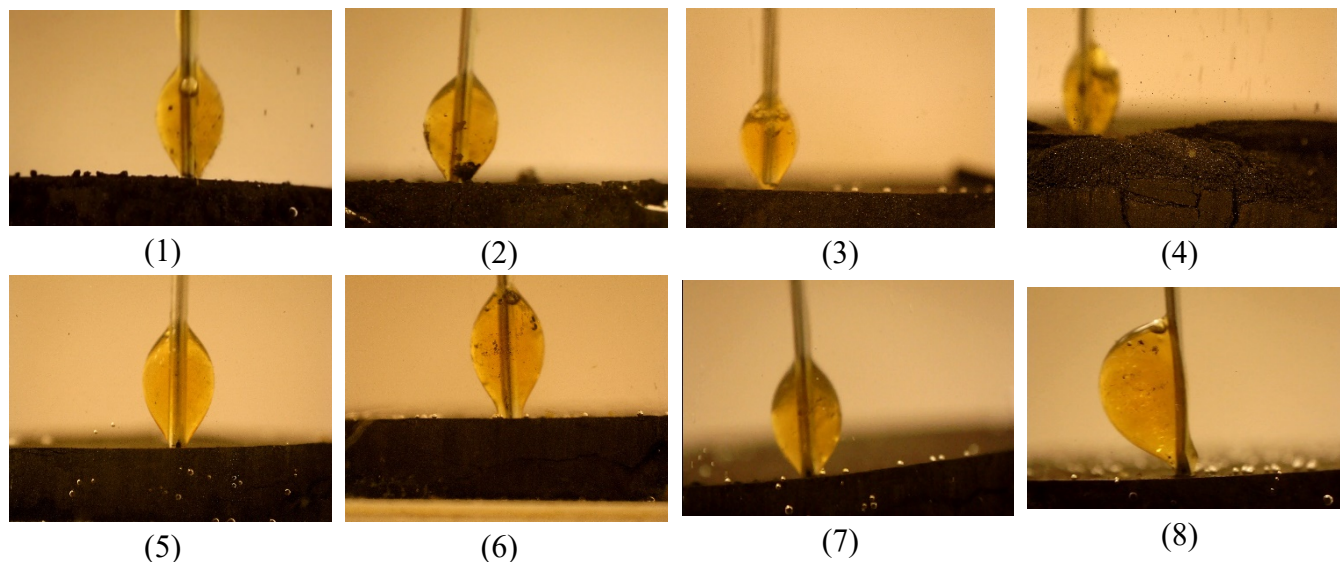


Рисунок 3.35 – Фотоизображения таблеток обработанного пирита растворами реагентов с нанесенной на их поверхность капли ТГКК в дистиллированной воде: 1 - необработанный; 2 – H_2O ; 3 – FeSO_4 ; 4 – ZnSO_4 , 5 – Na_2S ; 6 – $0.5\text{FeSO}_4+0.5\text{ZnSO}_4$; 7 - $0.5\text{FeSO}_4+0.5 \text{Na}_2\text{S}$; 8– $0.5\text{FeSO}_4+0.5\text{ZnSO}_4+0.5\text{Na}_2\text{S}$

По данным микрофотографий (рис. 3.35, 3.36) установлено принципиальное различие в смачивании пирита и сфалерита жидкостью ТГКК: на пирите отсутствует устойчивое закрепление капли как в воде, так и в растворе ксантогената. То есть, выдавливаемая на поверхность таблетки из пирита в воде и в растворе БКК не образуется устойчивого трехфазного периметра смачивания на границе раздела фаз поверхность таблетки – вода – ТГКК. Это свидетельствует об олеофильности поверхности таблетки из зерен пирита, как в отсутствие, так и при обработке поверхности зерен реагентами-модификаторами.

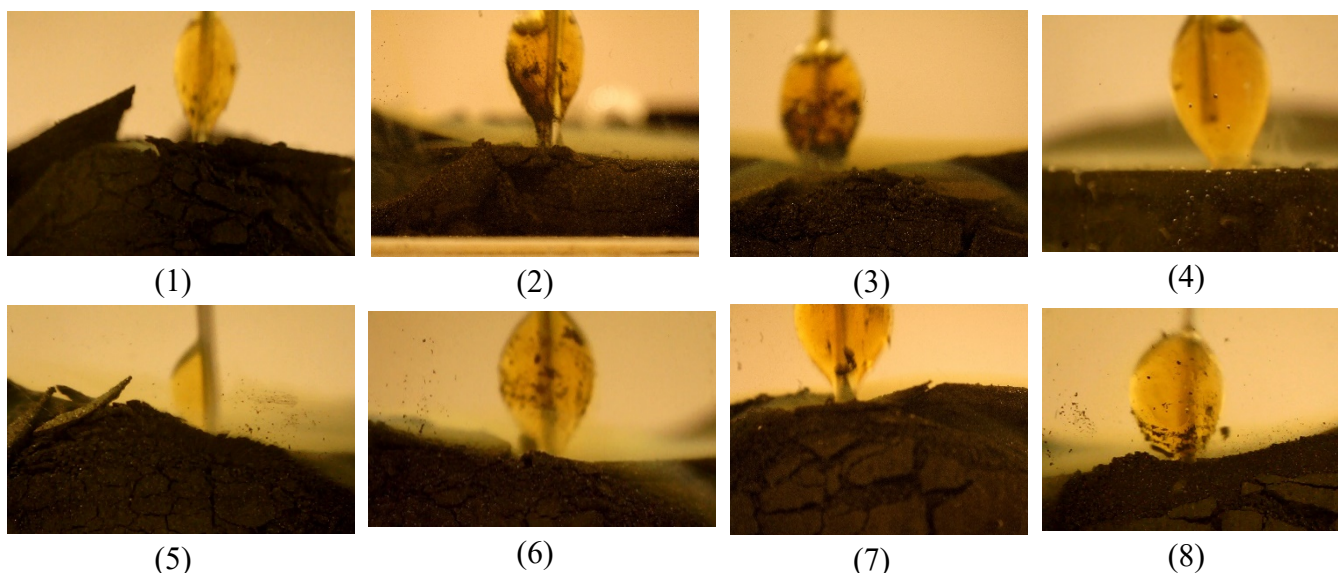


Рисунок 3.36 – Фотоизображения таблеток обработанного пирита растворами реагентов с нанесенной на их поверхность капли ТГКК в растворе бутилового ксантогената калия:

1 - необработанный; 2 – H_2O ; 3 – $FeSO_4$; 4 – $ZnSO_4$, 5 – Na_2S ; 6 – $0.5FeSO_4+0.5ZnSO_4$; 7 – $0.5FeSO_4+0.5Na_2S$; 8 – $0.5FeSO_4+0.5ZnSO_4+0.5Na_2S$

Установлено, что в растворе бутилового ксантогената калия в большинстве случаев происходит разрушение таблеток, а также наблюдается отекание органических капель с иглы, которые не закрепляются на поверхности минерала (органическая капля ТГКК отрывается от минерала).

Таким образом, воздействие различных реагентов изменяет гидрофильные свойства поверхности сфалерита; увеличение гидрофобности поверхности сфалерита связано с образованием химических соединений на поверхности минерала под воздействием исследованных реагентов-модификаторов и их смесей. Для всех исследуемых образцов сфалерита наблюдается изменение краевого угла смачивания в зависимости от времени контакта капли ТГКК с поверхностью таблетки из зерен минерала. Наибольшее сродство поверхности таблеток сфалерита к примененной аполярной органической жидкости наблюдается в растворах ксантогената, если зерна сфалерита предварительно обработаны растворами сернистого натрия, цинкового купороса и смесью железного, цинкового купоросов и сернистого натрия. Установлен ряд адгезии аполярной органической жидкости ТГКК к поверхности сфалерита, предварительно обработанного растворами реагентов модификаторов следующих составов:



На поверхности таблеток, изготовленных из зерен пирита, обработанного растворами того же состава, не происходит закрепления капли ТГКК ни в воде, ни в растворе БКК.

3.5 Экспериментальное исследование электрокинетического потенциала мономинеральных порошков сульфидов методом электроосмоса

При переработке медно-цинковых руд эффективность извлечения ценных компонентов определяется процессом закрепления реагентов на поверхности зерен минералов меди, цинка и пирита, поэтому исследование электрокинетических потенциалов сульфидных минералов является важной задачей [104, 105].

С целью изучения образования гидрофобных и гидрофильных соединений реагентов на поверхность мономинеральных частиц сфалерита и пирита был измерен дзета-потенциал минералов методом электроосмоса, что позволяет производить измерения на суспензиях минералов флотационной крупности при воздействии постоянного электрического поля на минеральную суспензию.

Результаты зависимости дзета-потенциала поверхности сфалерита от условия обработки сфалерита реагентами-модификаторами представлены на рисунке 3.37. Методика проведения измерений дзета-потенциала и аппаратное оформление изложены в главе 2.

Дзета-потенциал сфалерита. На рисунке 3.37 представлены значения дзета-потенциала сфалерита, полученные при различных условиях обработки поверхности зерен сфалерита используемыми в работе реагентами-модификаторами.

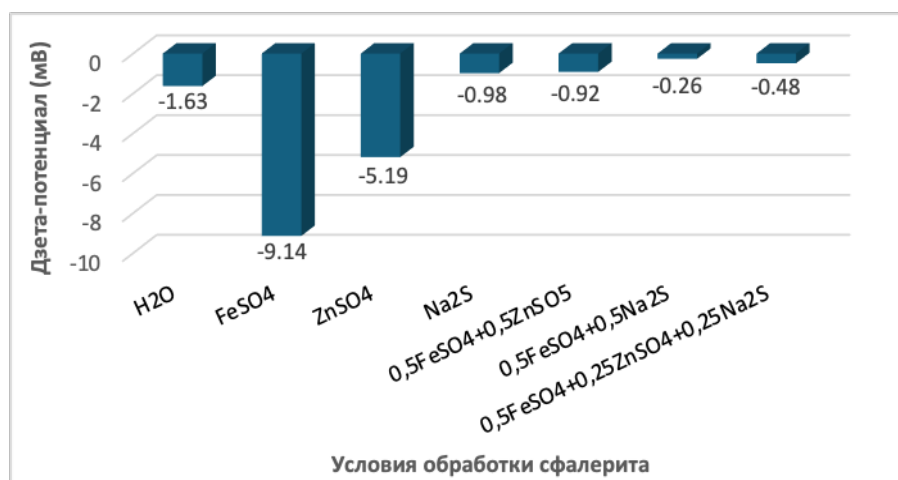
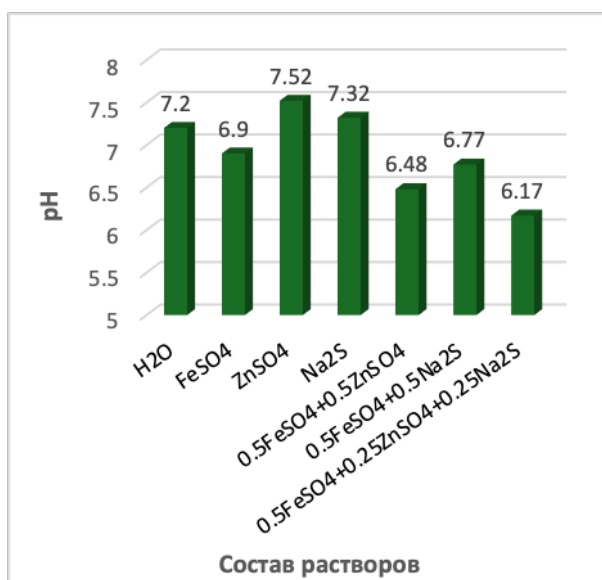


Рисунок 3.37 – Зависимость дзета-потенциала поверхности сфалерита от условий обработки сфалерита реагентами-модификаторами

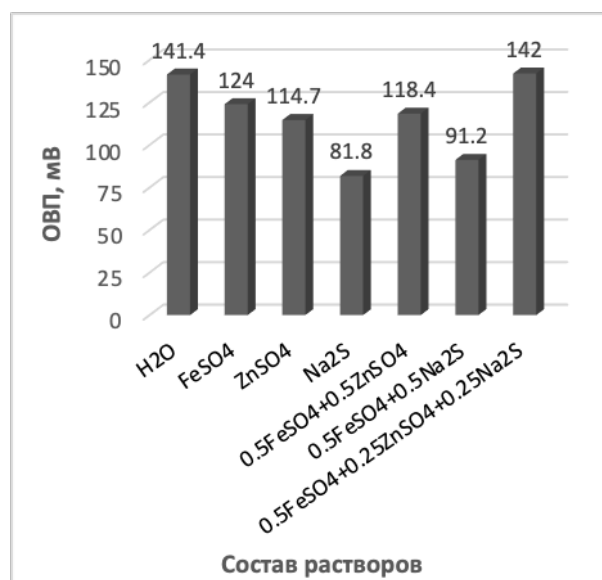
По результатам измерений и расчетов значений дзета-потенциала по формуле Смолуховского (глава 2) установлено, что обработка сфалерита различными реагентами-модификаторами выявила существенные различия в зарядовых характеристиках поверхности минерала. Наибольшее отрицательное значение (-9,14 мВ) наблюдается в растворе FeSO₄. Напротив, смесь 0,5FeSO₄+0,5Na₂S приводит к минимальному отрицательному дзета-потенциалу (-0,26 мВ). Промежуточные значения зафиксированы для Na₂S (-0,98 мВ) и смеси

$0,5\text{FeSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,25\text{Na}_2\text{S}$ (-0,48 мВ), в то время как при обработке сфалерита водой дзета-потенциал составляет -1,63 мВ.

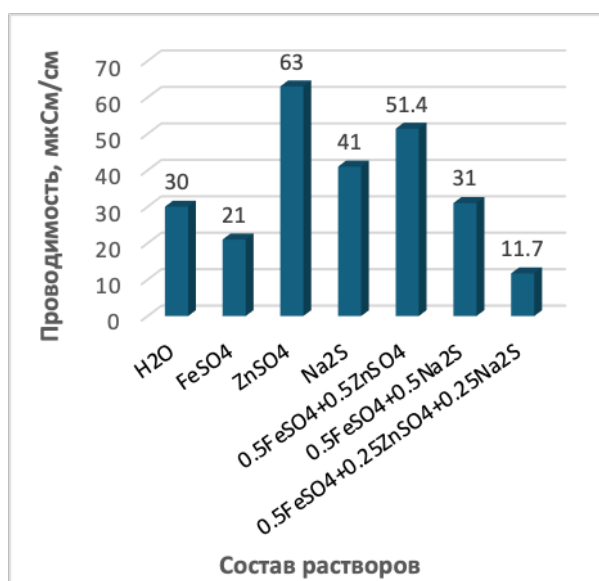
При измерениях дзета-потенциала поверхности сфалерита также фиксировали рН, окислительно-восстановительный потенциал и удельную проводимость растворов в состоянии после взаимодействия с минералом (рис. 3.38).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.38. – Значения рН (а), ОВП (б) и удельной проводимости (в) растворов, используемых при измерениях дзета-потенциала сфалерита при разных составах раствора

Таким образом, наименьшее значение поверхностного заряда сфалерита, приближающееся к нейтральному, наблюдается после обработки минерала эквимольной смесью сульфата железа и сульфида натрия (по 50%), тогда как наибольший положительный заряд – при обработке раствором железного купороса. В первом случае это способствует

закреплению на поверхности сфалерита аполярных реагентов-собирателей, например, диксантогенида, а во втором – закреплению ионной формы ксантогената.

Дзета-потенциал пирита. Результаты зависимости дзета-потенциала поверхности зерен пирита от условий их обработки реагентами-модификаторами представлены на рисунке 3.39.

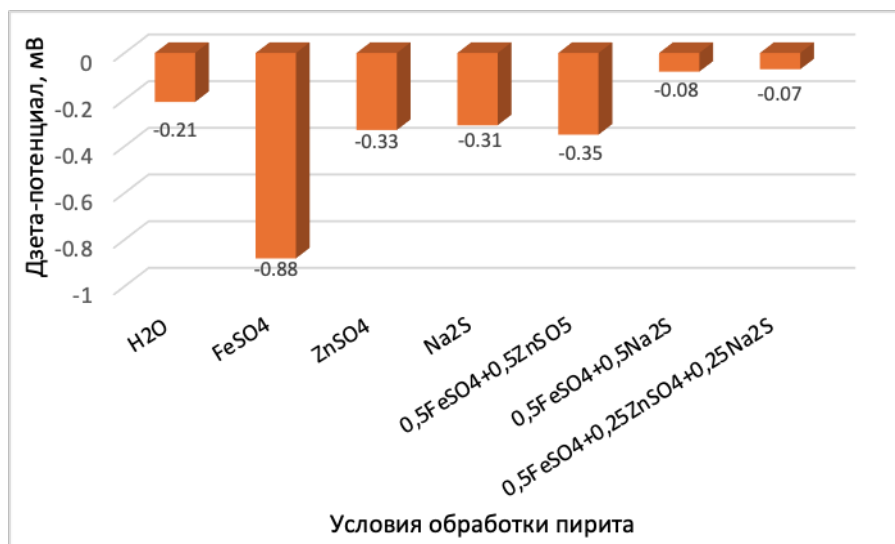


Рисунок 3.39 – Зависимость дзета-потенциала поверхности пирита от условия обработки пирита реагентами-модификаторами

Анализ данных, представленных на рис.3.39, показал, что обработка пирита растворами реагентов-модификаторов различного состава вызывает изменения его поверхностного заряда. В контрольном опыте, в котором зерна пирита обработаны водой, получено значение дзета-потенциала, равное -0,21 мВ. Дзета-потенциал зерен после обработки железным купоросом составляет -0,88 мВ, свидетельствуя о росте поверхностного заряда. Обработка же пирита цинковым купоросом или сернистым натрием приводит к его повышению до -0,33 и -0,31 мВ. Комбинированное действие железного и цинкового купоросов на поверхность зерен пирита привело к значению дзета-потенциала -0,35 мВ, тогда как смесь железного купороса с сернистым натрием заметно уменьшила дзета-потенциал до -0,08 мВ. Обработка раствором смеси железного, цинкового купоросов с сернистым натрием в соотношении (0,5 : 0,25 : 0,25) обеспечила минимальное значение дзета-потенциала, равное -0,07 мВ.

Результаты измерений дзета-потенциала поверхности зерен пирита в целом показали, что, независимо от состава примененных в работе раствором, электрокинетический потенциал близок к нулю, что свидетельствует о наличии небольшого положительного заряда на самой поверхности зерен пирита.

Сравнение дзета-потенциалов сфалерита и пирита показывает, что сфалерит более чувствителен к обработке поверхности его зерен к действию железного, цинкового купоросов и их смесей с сернистым натрием, чем пирит.

При измерениях дзета-потенциала поверхности пирита также контролировали рН, окислительно-восстановительный потенциал и удельную проводимость растворов в состоянии после взаимодействия с минералом (рис. 3.40).

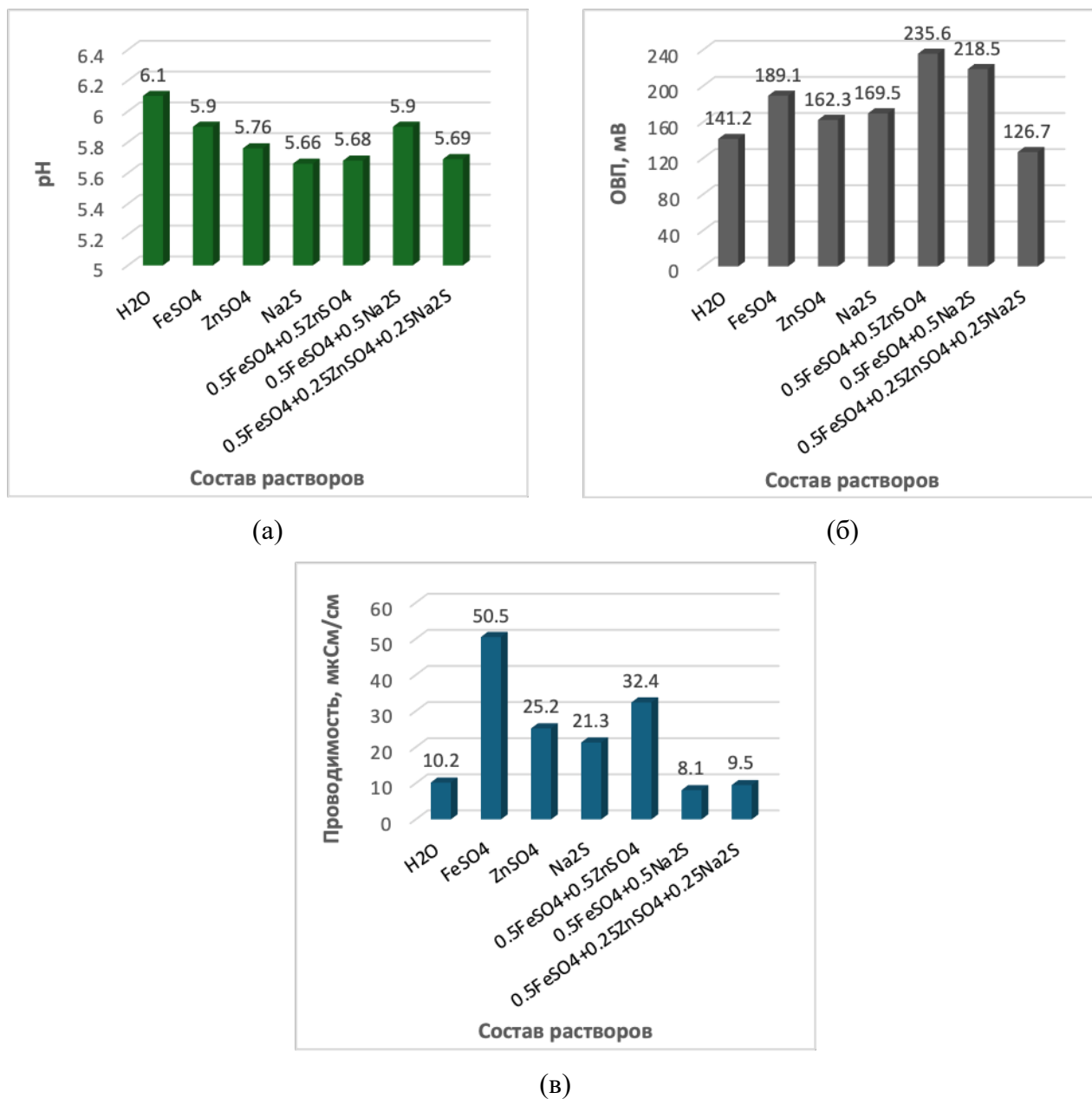


Рисунок 3.40. – Значения рН (а), ОВП (б) и удельной проводимости (в) растворов, используемых при измерениях дзета-потенциала пирита при разных составах раствора

Из сравнения рН и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы минеральной суспензии сфалерита и пирита следует, что в результате взаимодействия компонентов раствора с поверхностью зерен минералов на пирите наблюдается уменьшение значения рН раствора, а на сфалерите – как увеличение, так и уменьшение рН раствора. Например, для раствора железного купороса, после его контакта с зернами сфалерита наблюдается уменьшение значения рН с 7,2 (вода) до 6,9 (раствор железного купороса); при

контакте зерен пирита с раствором того же состава рН уменьшается с 6,1 (вода) до 5,9 (раствор железного купороса). Т. е. наблюдается однонаправленное изменение рН. При переходе к раствору цинкового купороса аналогичные значения рН составили для сфалерита – 7,2 и 7,52 (рост рН), для пирита 6,1. и 5,76 (уменьшение рН). Т. е. наблюдается разнонаправленное изменение рН. При применении растворов, состоящих из смеси железного и цинкового купоросов, в обоих случаях наблюдается уменьшение рН.

Такое изменения рН растворов свидетельствует о различном протекании реакций гидролиза компонентов раствора; в случае понижения рН должно наблюдаться образование продуктов гидролиза типа FeOH^+ , а в случае повышения рН – образование продуктов гидролиза типа SH^- , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$. Состав раствора определяет не только его рН и величину окислительно-восстановительного потенциала. Так, наименьшее значение ОВП наблюдается в контактирующем со сфалеритом растворе сернистого натрия, равное +81,8 мВ, против +169,5 мВ для пирита.

Таким образом, анализ результатов реакций осаждения в процессах гидролиза реагентов-модификаторов, рентгенофлуорисцентного анализа мономинеральных порошковых проб, сфалерита и пирита обработанных различными по своему составу растворами реагентов-модификаторов, измерений смачиваемости поверхности тех же минералов и их электрокинетических потенциалов позволяет сделать следующие выводы.

Выводы к главе 3

Лабораторные исследования физических и физико-химических процессов взаимодействия металлосодержащих реагентов-модификаторов с поверхностью сфалерита и пирита позволили сделать следующие выводы:

1. Выполненные исследования специально подготовленных порошковых проб сфалерита и пирита методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии позволило экспериментально установить факт влияния обработки поверхности зерен минералов растворами реагентов-модификаторов и их смесей на адсорбцию соединений железа, цинка и серы на поверхности сфалерита и пирита;

2. Методом измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя зерен сфалерита и пирита методом электроосмоса установлено, что близкий к нейтральному заряд поверхности сфалерита достигается при его обработке раствором из смеси железного купороса и сернистого натрия при их соотношении 50%:50%. При этом наибольший положительный заряд поверхности достигается при обработке сфалерита раствором железным купороса. В первом случае это может способствовать закреплению на поверхности сфалерита аполярных реагентов-собирателей, например, диксантогенида, а во втором – закреплению ионной формы

ксантогената. Результаты измерений дзета-потенциала поверхности зерен пирита в целом показали, что, независимо от состава примененных в работе раствором, электрокинетический потенциал близок к нулю, что свидетельствует о наличии небольшого положительного заряда на самой поверхности зерен пирита. Сравнение дзета-потенциалов сфалерита и пирита показывает, что сфалерит более чувствителен к обработке поверхности его зерен к действию железного, цинкового купоросов и их смесей с сернистым натрием, чем пирит.

3. Результаты исследований состояния растворов железного, цинкового, медного купоросов и сернистого натрия в воде и суспензии гидроксида кальция показали, что введение в растворы купоросов металлов сернистого натрия позволяет направленно регулировать основные параметры жидкой фазы, его pH и окислительно-восстановительный потенциал. Установлено, что природа катиона металла определяет характер и степень влияния на pH и ОВП, а также на ионную силу раствора, что подтверждается динамикой изменения удельной электропроводности растворов. Наблюдаемое снижение ОВП при добавлении FeSO_4 и Na_2S указывает на формирование восстановительной среды, благоприятной для селективной флотации сульфидов меди и цинка и пирита. Одновременно, буферное действие известковой среды стабилизирует pH на высоком уровне, нивелируя гидролиз ионов металлов. Полученные данные подтверждают возможность создания заданной окислительно-восстановительной среды и ионного состава пульпы, что является основой для управления селективностью флотации сульфидных минералов медно-цинковых руд.

4. В работе определено поверхностное натяжение раствора бутилового ксантогената в воде на границе раздела с воздухом и аполярной органической жидкостью ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга), которые составили $77,64 \pm 0,45$ мН/м и $34,17 \pm 2,56$ мН/м. При этом величина поверхностного натяжения на границе раздела ТГКК – воздух составило $6,59 \pm 0,15$ мН/м. Полученные значения поверхностного натяжения позволили рассчитать работу адгезии капли ТГКК на поверхности сфалерита в воде и растворе бутилового ксантогената калия.

5. Воздействие различных реагентов изменяет гидрофильные свойства поверхности сфалерита; увеличение гидрофобности поверхности сфалерита связано с образованием химических соединений на поверхности минерала под воздействием исследованных реагентов-модификаторов и их смесей. Для всех исследуемых образцов сфалерита наблюдается изменение краевого угла смачивания в зависимости от времени контакта капли ТГКК с поверхностью таблетки из зерен минерала. Наибольшее сродство поверхности таблеток сфалерита к примененной аполярной органической жидкости наблюдается в растворах ксантогената, если зерна сфалерита предварительно обработаны растворами сернистого натрия, цинкового купороса и смесью железного, цинкового купоросов и сернистого натрия. Установлен ряд

адгезии аполярной органической жидкости ТГКК к поверхности сфалерита, предварительно обработанного растворами реагентов модификаторов следующих составов: $\text{FeSO}_4 < 0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4 < 0,5\text{FeSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,25\text{Na}_2\text{S} < \text{ZnSO}_4 < \text{Na}_2\text{S}$. На поверхности таблеток, изготовленных из зерен пирита, обработанного растворами того же состава, не происходит закрепления капли ТГКК ни в воде, ни растворе БКК.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ С СЕРНИСТЫМ НАТРИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ

Действие металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на флотационную пульпу может быть обусловлено, как было указано выше, формированием комплексных соединений как в объеме жидкой фазы, так и на поверхности сульфидных минералов. Эти процессы вызывают изменения ионного состава жидкой фазы и модификацию поверхностных соединений, что, в свою очередь, влияет на флотационные свойства халькопирита, сфалерита и пирита.

В исследовательских целях проведены флотационные эксперименты на медно-цинковой колчеданной руде одного из месторождений Урала с исходным содержанием меди $0,65 \pm 0,02\%$, цинка $1,37 \pm 0,08\%$ и железа $38,45 \pm 0,24\%$. После дробления и измельчения рудный материал, содержащий 80% класса минус 0,074 мм, подается на флотацию. Флотация медно-цинковой руды проводилась по [72] технологической схеме, которая включает этапы флотации I «медная головка» и флотации II «медно-цинковая флотация» [109]. Принципиальная схема флотации медно-цинковой руды представлена на рисунке 4.1.

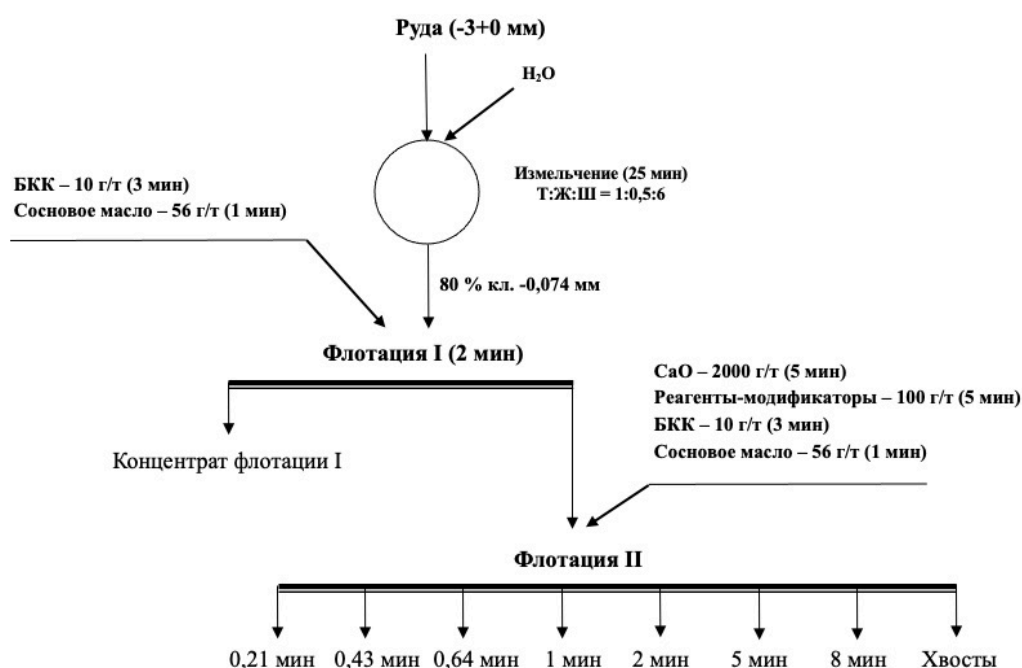


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема флотации медно-цинковой руды [73]

Флотационные испытания I и II проводили в условиях голодного режима собирателя (БКК - 10 г/т). Методика экспериментов и реагентный режим детально изложены в главе 2. Для оценки влияния композиций металлосодержащих модификаторов с сульфидом натрия на флотацию медно-цинковой руды, дозирование модификаторов во флотацию II проводили в соответствии с симплекс-планом эксперимента. При этом суммарный расход композиций реагентов-модификаторов в процессе флотации II оставался постоянным и составил 100 г/т [109-111].

4.1 Исследование флотации I медно-цинковой руды без добавления композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием во флотацию

Как следует из рисунка 4.1, во флотацию I дозируются только собиратель и пенообразователь, без добавления регулятора среды. Поэтому данную операцию можно отнести к операции коллективной флотации сульфидов меди, цинка и частично пирита. Голодный режим флотации по собирателю (БКК – 10 г/т), предполагает флотацию наиболее флотоактивных фракций каждого из сульфидных минералов[72].

Кривые обогатимости меди, цинка и пирита в концентрат флотации I, построенные в координатах «массовая доля – выход», представлены на рисунке 4.2. Следует отметить, что массовые доли меди и цинка в концентрате флотации I определялись с применением рентгенофлуоресцентного анализа, а массовая доля пирита рассчитывалась на основе показателей выхода концентрата и содержания в нем меди и цинка [72].

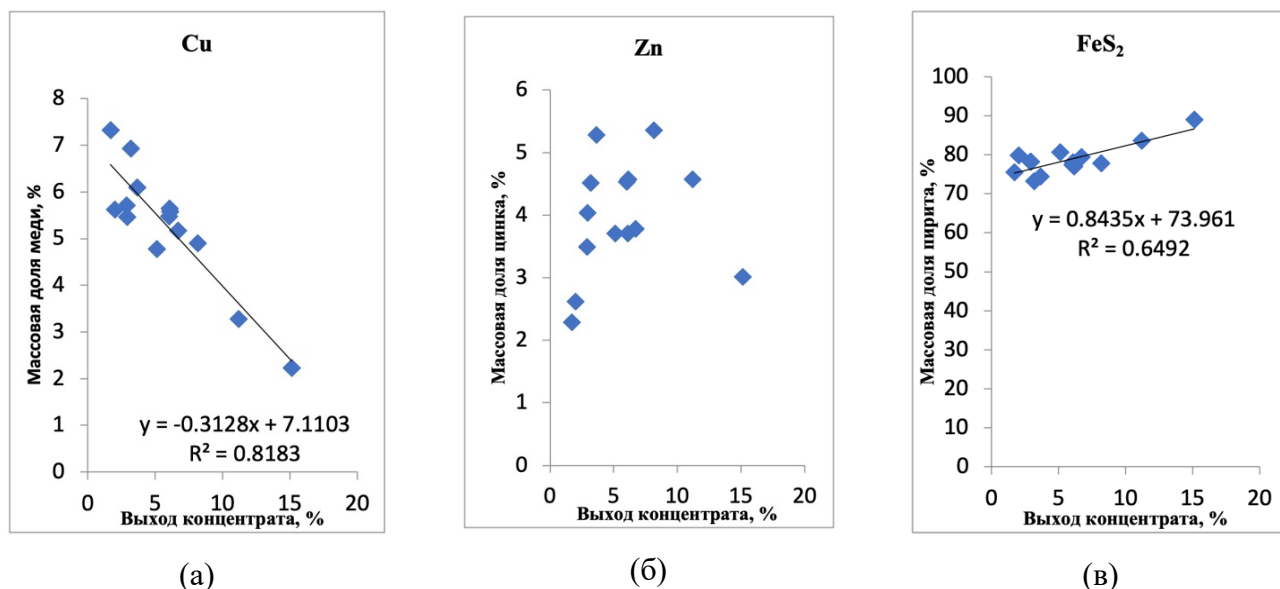


Рисунок 4.2 – Кривые обогатимости меди (а), цинка (б) и пирита (в) в концентрат флотации I

Из рисунка 4.2 следует, что с ростом выхода концентрата флотации I с 1,68% до 15,11% массовая доля меди в нем уменьшается с 7,32% до 2,24%, а массовая доля пирита увеличивается

с 73,32% до 89,06%. При этом, наибольшая скорость изменения массовой доли металла (минерала) с ростом выхода концентрата наблюдается для пирита ($d\beta_{\text{Cu}}/d\gamma$ $d\beta_{\text{FeS}_2}/d\gamma$ равны соответственно -0,31 и +0,84). Наихудшая корреляция между массовой долей металла и выходом концентрата наблюдается для минералов цинка [72].

На рисунке 4.3 представлены результаты извлечения меди, цинка и железа в концентрат флотации I медно-цинковой руды.

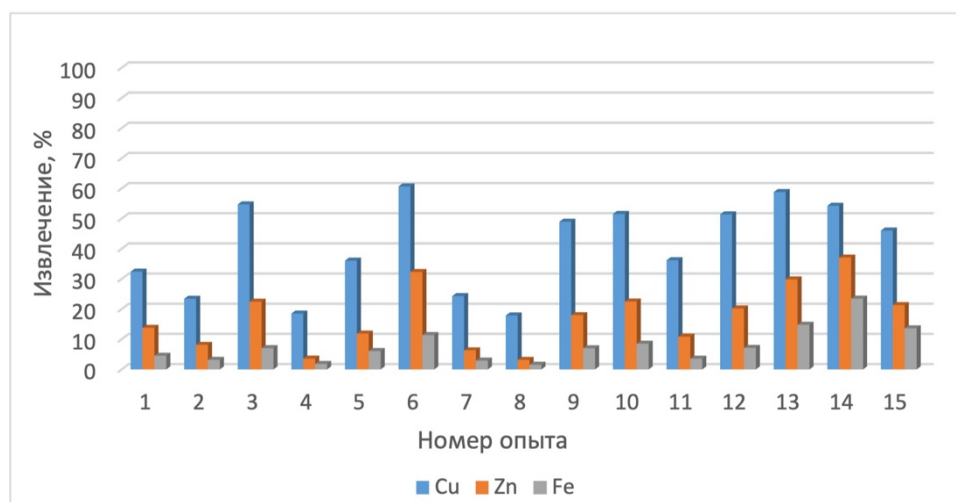


Рисунок 4.3 – Извлечение меди, цинка и железа в концентрат флотации I медно-цинковой руды

На основании анализа полученных результатов флотации I установлено, что минералы меди обладают большей флотируемостью, чем минералы цинка. Об этом свидетельствуют значения извлечений меди и цинка, представленные на рисунке 4.3. Во всех полученных концентратах флотации I извлечение меди превышает извлечение цинка на 20 – 30% [72].

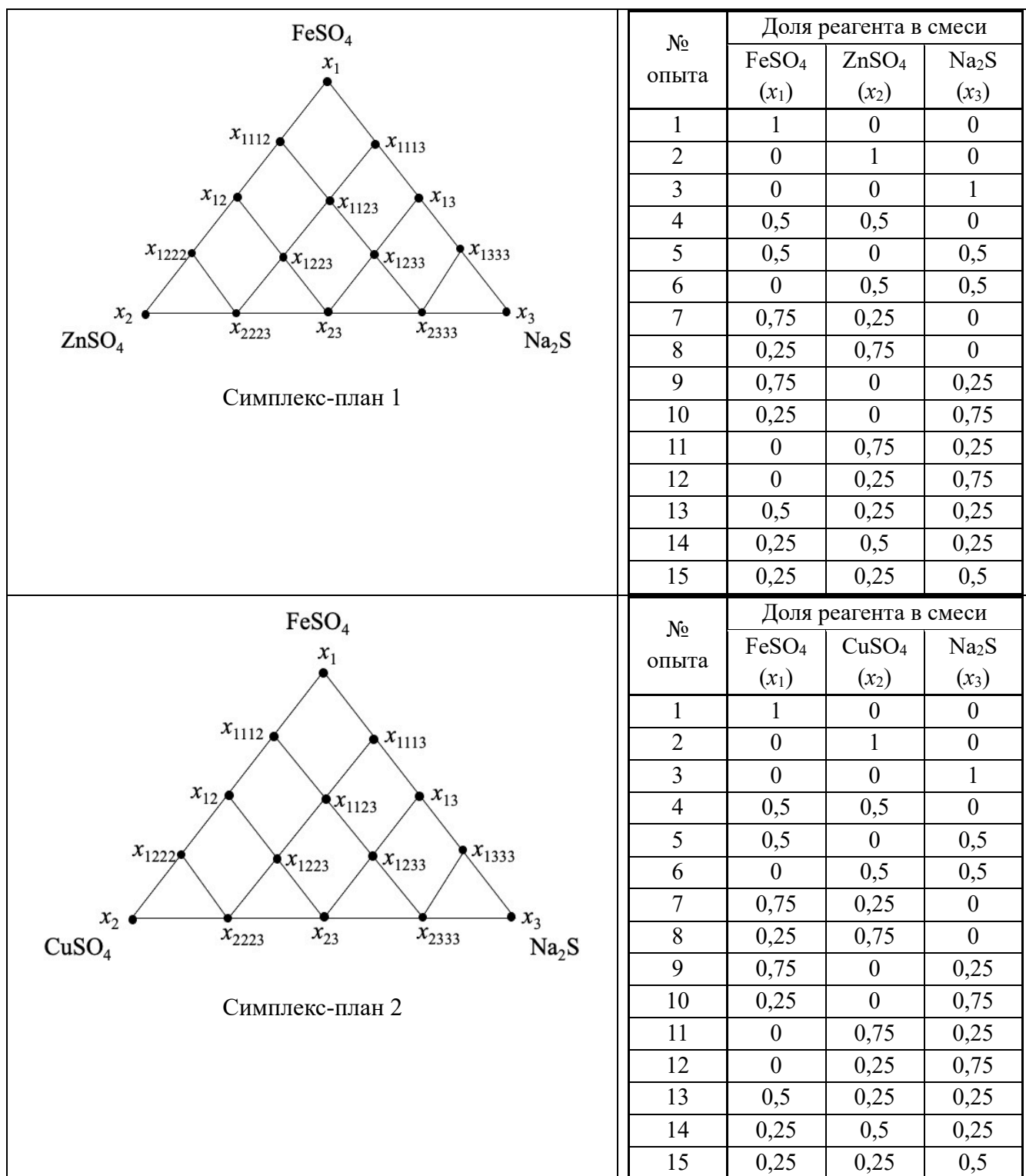
Таким образом, во флотации I медно-цинковой руды, при отсутствии модификаторов, наблюдается максимальная флотируемость именно медных минералов. В данной случае было выявлено значительное снижение массовой доли меди с увеличением выхода концентрата [109], что объясняется присутствием флотоактивного пирита в исследуемой руде, который переходит в концентрат флотации I.

4.2 Исследование действия композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием на поверхности сульфидных минералов при флотации II медно-цинковой руды

За базовый симплекс план принят план Шеффе 4-го порядка состава « $\text{FeSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4$ » [116], на основе этого симплекс плана были построены три плана, в каждом из которых один из компонентов смеси трех купоросов железа, цинка и меди заменялся на сернистый натрий.

На рисунке 4.4 представлены три симплекс-плана с составом смесей реагентов-модификаторов флотации сульфидов меди, цинка и пирита: 1 – « $\text{FeSO}_4 (x_1) - \text{ZnSO}_4 (x_2) -$

$\text{Na}_2\text{S}(x_3)$ ”, 2 – “ $\text{FeSO}_4(x_1) - \text{CuSO}_4(x_2) - \text{Na}_2\text{S}(x_3)$ ”, 3 – “ $\text{CuSO}_4(x_1) - \text{ZnSO}_4(x_2) - \text{Na}_2\text{S}(x_3)$ ”. При формировании состава каждой смеси реагентов при проведении флотационных опытов в операции флотации II (медно-цинковая флотация) относительная доля каждого реагента соответствовала значениям, приведенным в таблицах, изображенных в правой части рисунка. Общий расход смеси реагентов-модификаторов составлял 100 г/т.



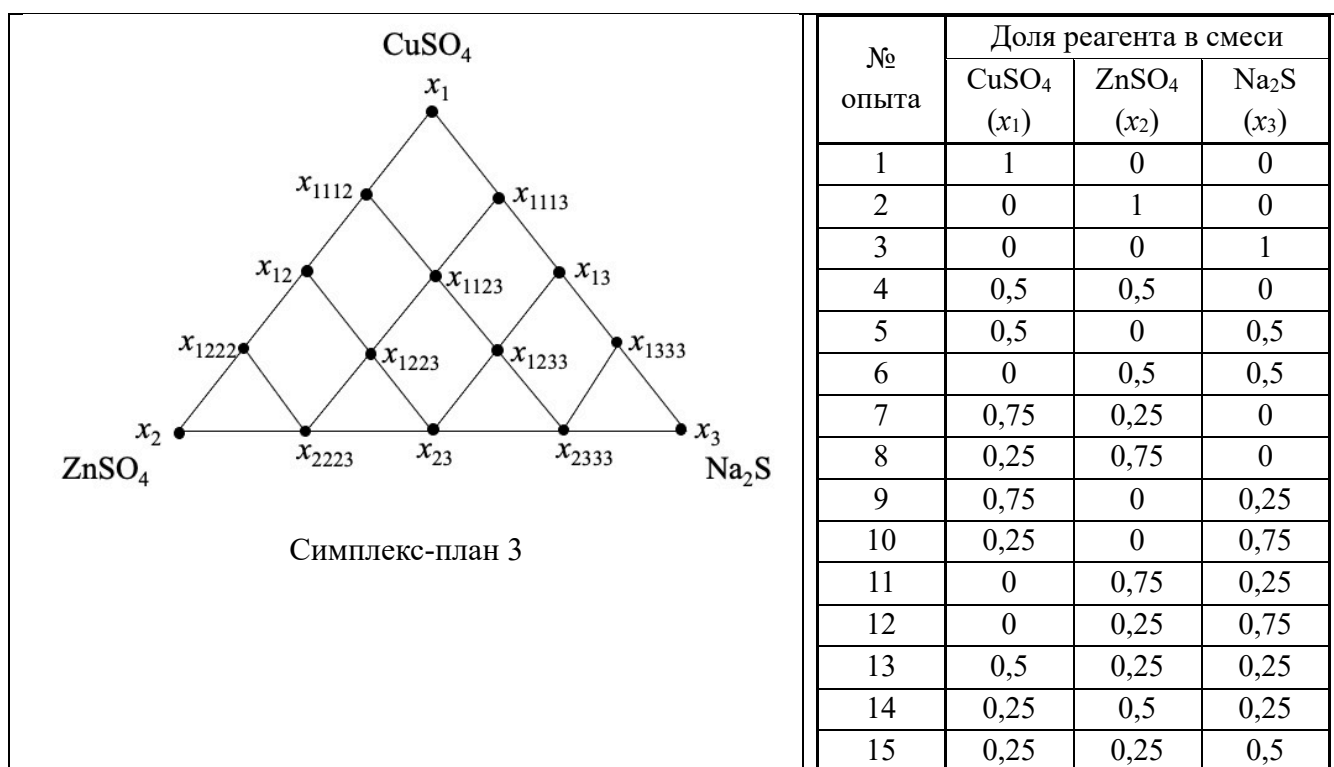


Рисунок 4.4 - Симплекс-планы Шеффе четвертого порядка, использованные в работе

Результаты флотации II (медно-цинковой флотации) представлены на рисунке 4.5.

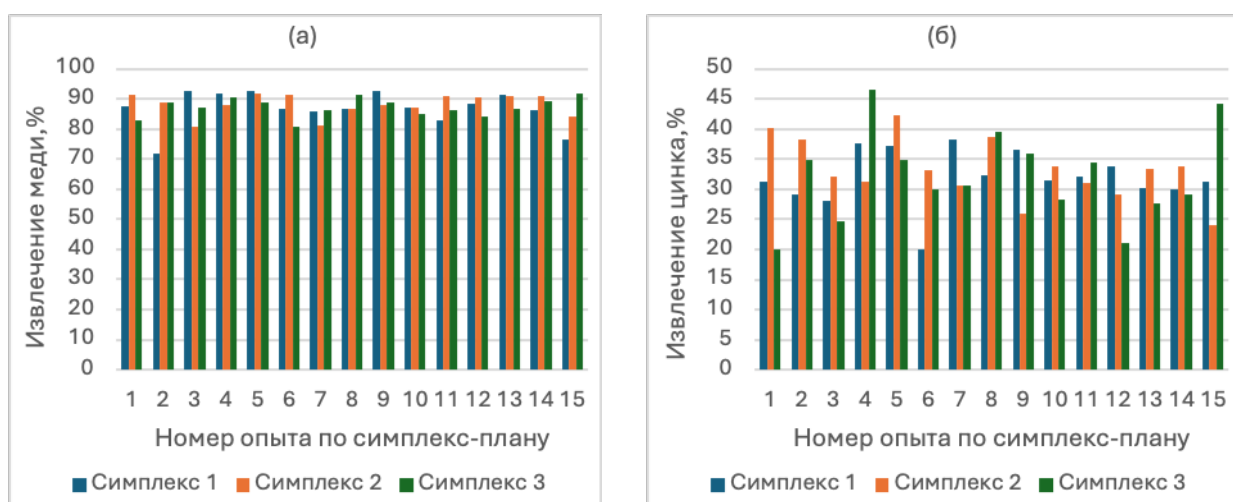


Рисунок 4.5 - Извлечение меди (а) и цинка (б) в концентрат медно-цинковой флотации в опытах, поставленных со смесями реагентов-модификаторов в соответствии с симплекс-планами 1, 2, 3; ряд 1 – симплекс- план 1, ряд 2 – симплекс-план 2, ряд 3 – симплекс- план 3

Как следует из рисунка 4.5 (а), наибольшее извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации наблюдаются в опыте 3, соответствующем симплекс-плану 1. В этом случае в медно-цинковую флотацию дозировался только сернистый натрий с расходом 100 г/т. Извлечение меди в этом опыте составило 92, 67%. Сопоставимый результат по извлечению меди получен в опыте 5, поставленного по тому же симплекс-плану. В данном случае в медно-

цинковую флотацию дозировалась смесь железного купороса с сернистым натрием, каждый с расходом 50 г/т, что обеспечило извлечение меди в концентрат 92,6%. Наконец, в опыте 15, поставленном в соответствии с симплекс-планом 3 (25 г/т медного купороса + 25 г/т цинкового купороса + 50 г/т сернистого натрия), так же достигнуто извлечение меди, равное 91,66 %.

Более избирательно действуют исследованные смеси реагентов-модификаторов на флотацию цинка в той же операции медно-цинковой флотации (рис. 4.5, б).

Наибольшее извлечение цинка (46,52%) в медно-цинковый концентрат достигнуто в опыте 4, проведенном по симплекс-плану 3 с использованием смеси купоросов меди и цинка (по 50 г/т). Несколько меньшее извлечение достигнуто в опыте 15, оставленном по тому же симплекс-плану. Рецепт смеси реагентов-модификаторов приведена выше. Извлечение цинка в данном опыте составило 44,2 %.

Говоря о суммарном извлечении меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации, необходимо отметить, что максимальное извлечение меди и цинка в медно-цинковый концентрат достигнуто в опыте 4 третьего симплекс-плана (рис. 4.6). Сумма извлечений меди и цинка в медно-цинковый концентрат в этом опыте составило 137,21%. Близкое суммарное извлечение меди и цинка достигнуто в опыте 15 третьего симплекс-плана, равное 135,87%.

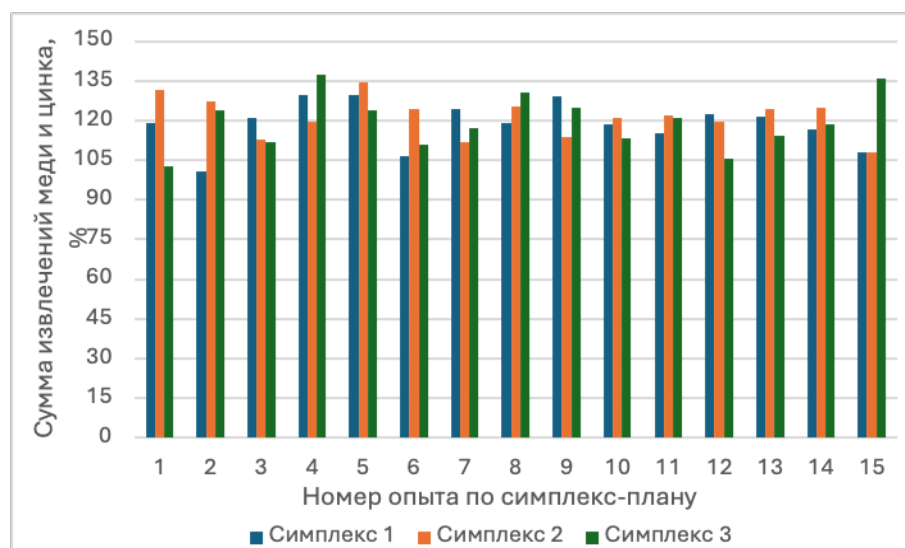


Рисунок 4.6 - Суммарное извлечение меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации в опытах с использованием смеси железного, медного купоросов и сернистого натрия

Как следует из схемы проведения флотационных опытов в коллективном медно-цинковом цикле флотации колчеданной медно-цинковой руды (рис. 4.1), схема содержит две операции флотации – флотацию I и флотацию II. Исходя из реагентного режима флотации I, в ней флотируются наиболее флотоактивные фракции сульфидов меди, цинка и пирита (параграф 4.1). Такое поведение минералов обеспечивается голодным режимом флотации по собирателю – бутиловому ксантогенату калия, расход которого составлял 10 г/т [126]. При этом наблюдается

большой разброс массовых долей меди и цинка в хвостах флотации I, являющихся питанием флотации II (рис. 4.7). Средние значения массовых долей меди и цинка в питании флотации II (медно-цинковая флотация) составили $0,4 \pm 0,04\%$ и $1,23 \pm 0,1\%$.

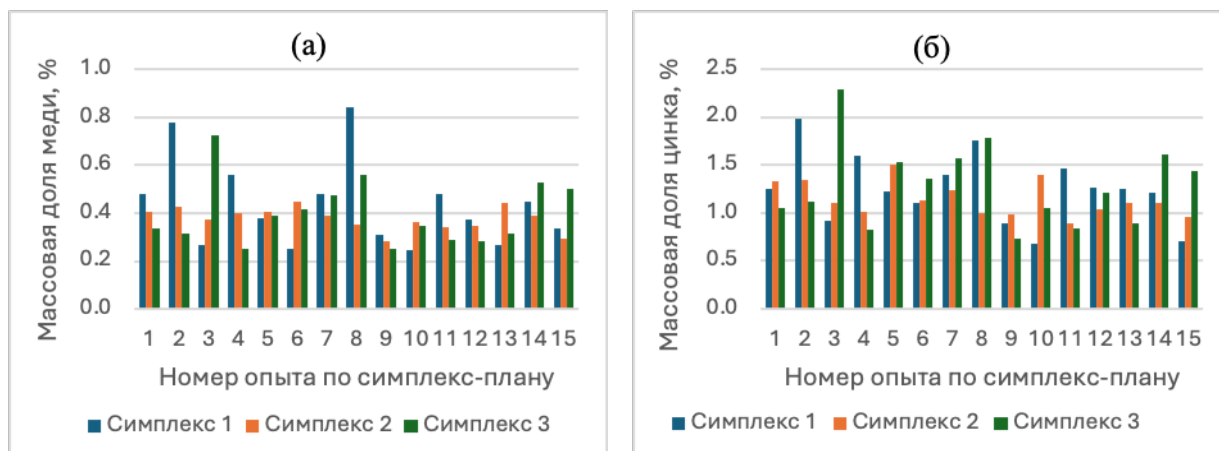


Рисунок 4.7 - Массовые доли меди (а) и цинка (б) в питании медно-цинковой флотации.

Из рисунка следует, что в опытах №2 и №8 (симплекс-план 1) и №3 (симплекс-план 3) питание флотации характеризуется повышенной массовой долей меди и цинка по сравнению с указанными их средними значениями. Это может сказаться на качестве медно-цинкового концентрата.

Рисунок 4.8 иллюстрирует корреляцию между содержанием меди и цинка в питании цикла медно-цинковой флотации (флотации II).

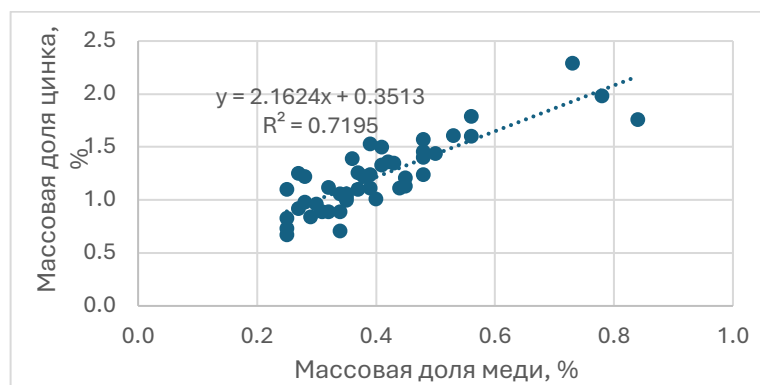


Рисунок 4.8 - Корреляция массовых долей меди и цинка в питании флотации II

Как следует из рисунка, в питании данной операции прослеживается ярко выраженная зависимость между указанными массовыми долями с коэффициентом корреляции $r=0,85$.

Поэтому было проанализировано влияние используемых композиций реагентов-модификаторов не на качество медно-цинкового концентрата по меди и цинку, а на степень их концентрации в медно-цинковой флотации. Результаты анализа данных представлены на рисунке 4.9.

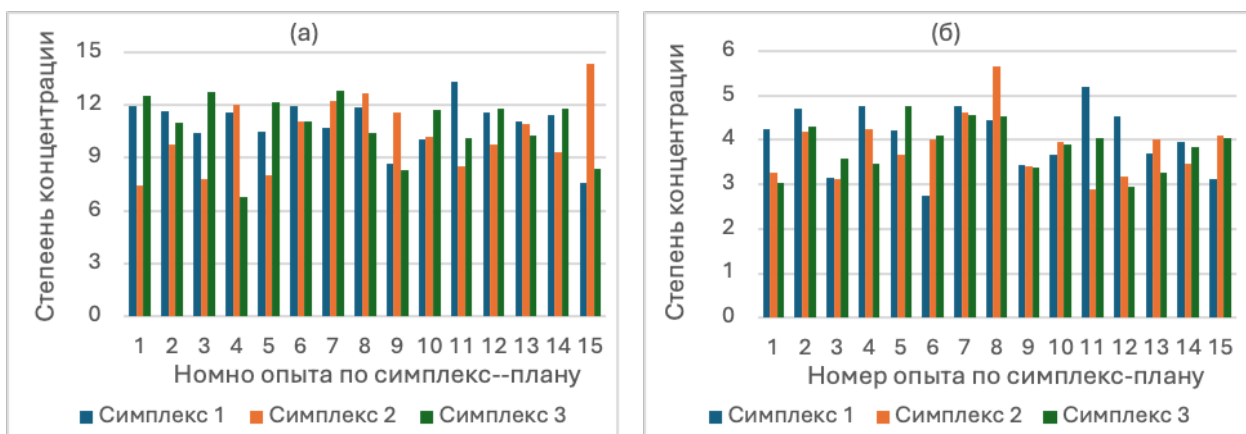


Рисунок 4.9 - Степень концентрации меди (а) и цинка (б) в медно-цинковой флотации

Как видно из рис. 4.10, степень концентрации меди и цинка не зависит от их содержания в питании флотации II.

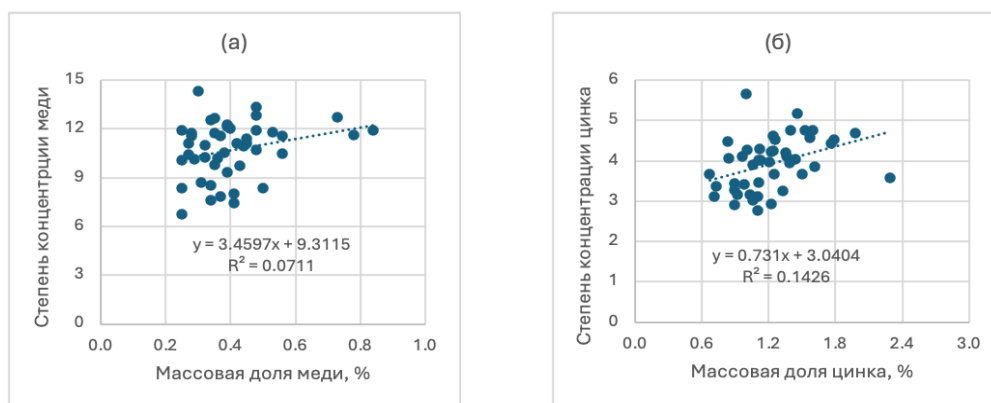


Рисунок 4.10 - Корреляция между степенью концентрации меди и цинка и их массовыми долями в питании флотации II

Данные рисунка указывают на отсутствие значимой корреляционной зависимости рассматриваемых параметров процесса флотации. Отсюда можно сделать вывод о том, что наблюдаемые повышенные степени концентрации меди и цинка являются следствием не повышенного содержания этих металлов в питании флотации, а проявлением действия определенных смесей композиций исследуемых композиций реагентов-модификаторов флотации меди и цинка в данной операции флотации.

Очевидно, что кроме таких технологических параметров флотации, как извлечение металлов в концентрат и степени их концентрации, необходима оценка эффективности протекания самого разделительного массопереноса в исследуемой флотации. Для этого, применительно к каждому флотационному опыту была рассчитана эффективность флотации меди и цинка по Льюкену [141].

$$E = (\varepsilon - \gamma) / (100 - \alpha), \quad (4.1),$$

где ε – извлечение либо меди, либо цинка в концентрат флотации II,

γ – выход концентрата,

α – массовая доля либо меди, либо цинка в питании флотации II.

На рисунке 4.11 отображены данные по эффективности флотации меди и цинка, полученные в ходе экспериментов по трем симплекс-планам.

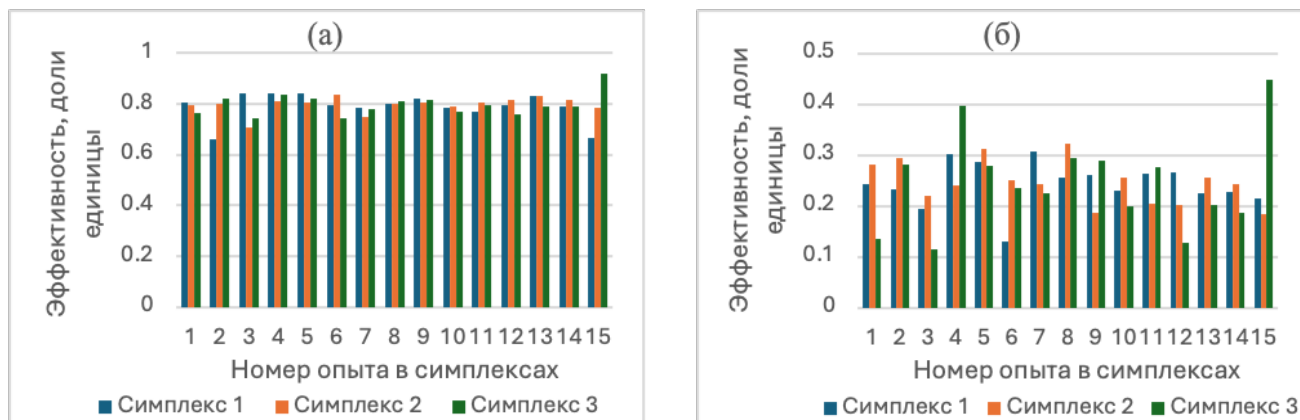


Рисунок 4.11 – Эффективность флотации меди (а) и цинка (б) в медно-цинковый концентрат

Из рисунка следует, что эффективность флотации меди в 2–3 раза выше, чем эффективность флотации цинка. Максимальные эффективности флотации этих двух металлов наблюдаются в опыте 15, поставленному по симплекс-плану 3. При этом, во флотацию II дозировалась смесь реагентов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 25 г/т, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 25 г/т, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/т.

Как показано в главе 2, обе флотации колчеданной медно-цинковой руды велись при «голодном» режиме по собирателю, расход которого составлял 10 г/т [126]. Данный расход выбран с целью выявления действия именно смесей реагентов- модификаторов флотации меди и цинка, а не собирателя – бутилового ксантогената калия.

В таблице 4.1 представлены технологические показатели флотации II (медно-цинковой флотации), достигнутые в опытах, без добавления исследуемых реагентов\модификаторов флотации сульфидов меди и цинка.

Таблица 4.1. Технологические показатели флотации II, поученные в опытах без добавления реагентов-модификаторов

№ опыта	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение в концентрат, %		Степень концентрации		Эффективньсть по Льюкену	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
0.1	7,67	3,00	2,79	83,56	22,07	10,89	2,88	0,76	0,15
0.2	9,61	2,87	3,15	86,96	31,14	9,05	3,24	0,78	0,22
0.3	7,86	3,87	4,67	85,21	29,19	10,84	3,71	0,78	0,22
Ср. знач.	8,38	3,25	3,54	85,24	27,47	10,26	3,28	0,77	0,19

Сравнение наилучших результатов медно-цинковой флотации, достигнутых при дозировании реагентов-модификаторов флотации сульфидов меди и цинка (опыт 3, симплекс-план 1, опыт 5, тот же симплекс-план, опыт 15, симплекс-план 3) с результатами той же флотации, выполненных без добавления указанных реагентов-модификаторов,

Как следует из рисунка 4.5, наибольшее извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации наблюдаются в опыте 3, соответствующем симплекс-плану 1. В этом случае в медно-цинковую флотацию дозировался только сернистый натрий с расходом 100 г/т. Извлечение меди в этом опыте составило 92,67%. Сопоставимый результат по извлечению меди получен в опыте 5, поставленного по тому же симплекс-плану. В данном случае в медно-цинковую флотацию дозировалась смесь железного купороса с сернистым натрием, каждый с расходом 50 г/т, что приводит к максимальному значению 92,6%. В опыте 15 по симплекс-плану 3 с применением смеси реагентов (25 г/т CuSO_4 , 25 г/т ZnSO_4 , 50 г/т Na_2S) показатель извлечения меди в медно-цинковый концентрат достиг 91,7%, что близко к выше указанному значению.

Сравнение с данными таблицы 4.1 выявило различную эффективность реагентов. Наибольший прирост извлечения меди (+7,7%) достигнут при введении во флотацию II сернистого натрия (100 г/т). И наконец, использование смеси 50 г/т FeSO_4 и 50 г/т Na_2S во флотации II показало схожий результат (+7,4%). Применение тройной смеси реагентов (CuSO_4 – 25 г/т, ZnSO_4 – 25 г/т, Na_2S – 50 г/т) обеспечило прирост извлечения меди на 6,5%, цинка – на 16,7%, что в сумме составило 23,2%.

Эффективность флотации меди в этом опыте составила 0,91, и цинка – 0,45. По сравнению с базовыми опытами (табл. 4.1) эффективность флотации меди повысилась в 1,2 раза, а цинка – в 3 раза.

Таким образом, предложенные и исследованные в работе композиции реагентов-модификаторов флотации сульфидов меди и цинка в медно-цинковой флотации в виде смесей железного, медного, цинкового купоросов и сернистого натрия, при их различном соотношении в смеси, при ее общем расходе 100 г/т показали эффективность действия данных смесей реагентов. Говоря о суммарном извлечении меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации, необходимо отметить дозирование тройной смеси медного, цинкового купоросов и сернистого натрия в указанную флотацию с расходами 25 г/т + 25 г/т + 50 г/т соответственно.

При производстве анализа продуктов флотации на содержание в них меди, цинка и железа использовался рентгено-флуоресцентный метод (глава 2), который позволяет определить только общее содержание железа в анализируемой пробе. То есть, данный метод не может дать содержание в пробе железа, содержащегося в пирите.

Минералогический анализ проб исходной руды (приложение 2) показал, что в частных пробах руды преобладающим сульфидом меди является халькопирит (приложение 2). Это дает

возможность оценить массовую долю пирита в продуктах медно-цинковой флотации, зная в них массовые доли меди и общего железа. Процедура оценки представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Процедура оценки массовой доли пирита в продуктах медно-цинковой флотации

Продукт	Массовая доля меди, %	Массовая доля халькопирита, %	Массовая доля железа халькопиритного, %	Массовая доля железа, %	Массовая доля железа пиритного, %	Массовая доля пирита
	α_{Cu}, β_{Cu}	$\alpha_{CuFeS_2} = \alpha_{Cu}/0,3478$	$\alpha_{Fe} (CuFeS_2) = \alpha_{CuFeS_2}/0,3$	α_{Fe}, β_{Fe}	$\alpha_{Fe} (FeS_2) = \alpha_{Fe} - \alpha_{Fe} (CuFeS_2)$	$\alpha_{FeS_2} = \alpha_{Fe} (FeS_2)/0,47$
Питание Cu-Zn флотации	0,34	0,97	0,29	38,93	38,64	82,2
Концентрат Cu-Zn флотации	4,25	12,22	3,67	32,31	28,64	60,94

Подобные расчеты были выполнены для всех продуктов медно-цинковой флотации, полученных во всех трех сериях экспериментов, соответствующих трем симплекс-планам. Это позволило рассчитать извлечение пирита и степень его концентрации в концентрат медно-цинковой флотации.

Влияние исследуемых композиций реагентов-модификаторов на флотацию пирита и его степень концентрации в медно-цинковой флотации показано на рисунке 4.12.

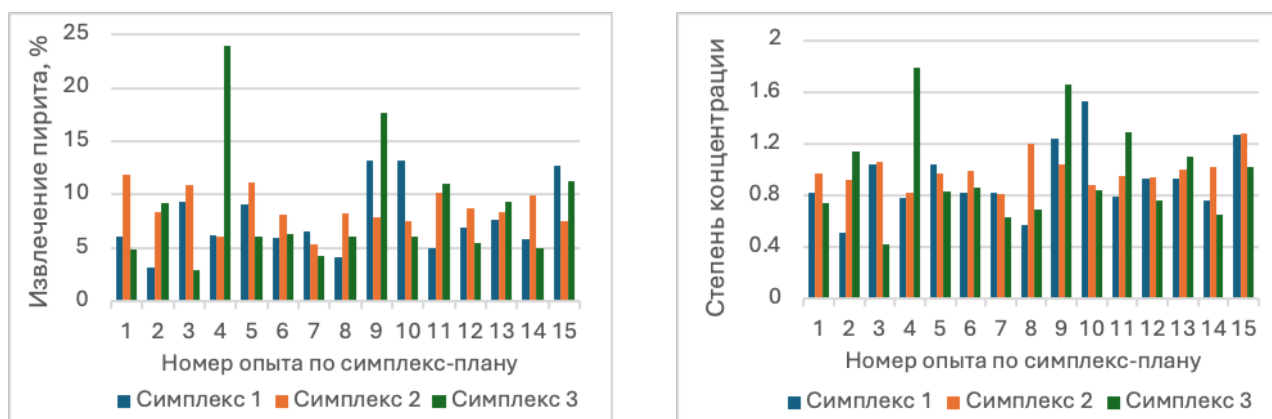


Рис. 4.12. – Результаты флотации пирита в концентрат медно-цинковой флотации

Из рисунка следует, что во всех флотационных опытах, где достигнуто наибольшее извлечение меди (опыт 3, симплекс-план 1, опыт 5, симплекс-план 1, опыт 15, симплекс-план 3), извлечение пирита в медно-цинковый концентрат не превышает 11,2%, а степень концентрации

пирита близка к единице, то есть массовая доля пирита в медно-цинковом концентрате близка к его массовой доле в питании медно-цинковой флотации.

Таким образом, результаты флотации II с использованием композиций указанных реагентов показали, что применение двойной смеси $0,25\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также тройной смеси $0,25\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,25\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ не только способствует увеличению извлечения меди и цинка в медно-цинковый концентрат, но и обеспечивает депрессию флотации пирита. В первом случае извлечения меди, цинка и железа в концентрат составили 91,19%, 39,46% и 6,16% соответственно, тогда как при использовании второй смеси эти показатели достигли 91,66%, 44,21% и 12,07%.

4.3. Моделирование прогнозирования состава металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием и оптимизация процесса флотации медно-цинковой руды

В данном исследовании рассматривается возможность разработки математической модели для прогнозирования состава трехкомпонентных композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов с сернистым натрием, применяемых в процессе флотации медно-цинковой руды [123], в частности, при флотации II. Полученные экспериментальные результаты флотации II (медно-цинковой флотации) предоставляют важные данные для оптимизации процесса флотации данной руды, которые могут быть использованы в дальнейшем для математического моделирования состава реагентов-модификаторов и систематического анализа их влияния на флотацию II.

Таким образом, особое внимание уделено изучению перспектив совершенствования и разработки состава композиций реагентов-модификаторов, направленных на оптимизацию процесса флотации медно-цинковой руды с целью достижения максимального извлечения при минимальном извлечении пирита в концентрат флотации II [109]. Для решения поставленной задачи основные методы направлены на использование симплексного планирования эксперимента и программного обеспечения Design Expert® [112].

Как следует из предыдущего параграфа, максимальное суммарное извлечение меди и цинка в медно-цинковый концентрат было достигнуто при использовании в медно-цинковой флотации композиции медного и цинкового купоросов с сернистым натрием, имеющей состав $0,25\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,25\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, при общем расходе смеси 100 г/т. Состав данной смеси установлен при реализации третьего симплекс-плана.

Поэтому построение зависимостей извлечения меди, цинка и железа от состава смеси указанных реагентов осуществлялось с использованием полученных экспериментально значений извлечений указанных металлов.

Прогноз и оптимизация технологических показателей флотации II медно-цинковой руды осуществляется математическим моделированием составов трехкомпонентных композиций реагентов-модификаторов — медного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия [113, 120]. Для установления зависимости между функцией отклика (выход, содержание и извлечение) и тремя переменными (расход медного купороса, расход цинкового купороса и расход сернистого натрия) во флотации II был применен симплекс-решетчатый план Шеффе {3,4}, представленный на рисунке 4.13.

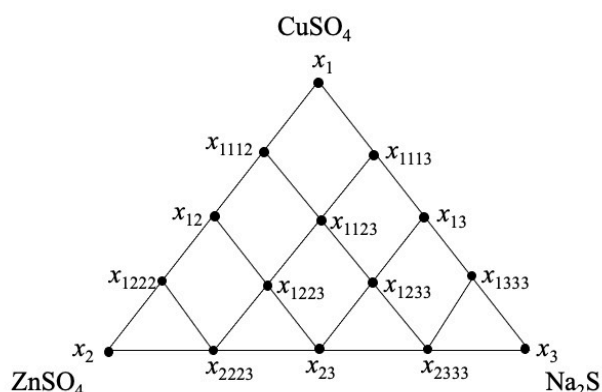


Рис. 4.13. Симплекс-решетчатый план Шеффе {3,4}

Результаты экспериментальных исследований флотации II медно-цинковой руды с применением композиций медного и цинкового купоросов и сернистого натрия на основе симплекс-решетчатом плане Шеффе приведены в таблице 4.3 [109].

Таблица 4.3 - Результаты флотации II медно-цинковой руды с использованием композиций медного, цинкового купоросов и сернистого натрия

№ опыта	Доля реагента в их смеси			Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
	CuSO ₄ (x ₁)	ZnSO ₄ (x ₂)	Na ₂ S (x ₃)		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	1	0	0	6.59	4.25	32.31	3.2	82.69	5.47	19.98
2	0	1	0	8.09	4.1	40.58	5.67	88.92	8.51	34.77
3	0	0	1	6.86	4.74	36.27	4.2	87.31	6.3	24.58
4	0,5	0,5	0	13.39	3.13	42.61	5.26	90.69	13.78	46.52
5	0,5	0	0,5	7.31	4.73	40.8	7.3	88.9	6.7	34.76
6	0	0,5	0,5	7.29	4.99	38.38	6.04	80.86	6.46	29.88
7	0,75	0,25	0	6.73	4.71	34.63	5.51	86.34	6.16	30.72
8	0,25	0,75	0	8.73	4.8	38.63	6.62	91.19	8.12	39.46
9	0,75	0	0,25	10.64	3.06	40.53	3.64	88.64	12.76	35.99
10	0,25	0	0,75	7.26	3.49	34.03	3.51	85.17	7.79	28.29
11	0	0,75	0,25	8.51	3.5	40.3	4.02	86.4	9.89	34.51
12	0	0,25	0,75	7.17	2.81	36.62	3.04	84.32	6.81	21.1
13	0,5	0,25	0,25	8.44	3.6	38.22	3.24	86.54	9.01	27.59
14	0,25	0,5	0,25	7.59	4.29	38.89	4.3	89.36	7.83	29.22
15	0,25	0,25	0,5	10.95	4.18	44.42	5.81	91.66	12.07	44.21

Для расчета коэффициентов в полиноме (1), функцию отклика обозначили как Y . Тогда коэффициенты с одним индексом 1 могут быть интерпретированы с точки зрения отклика на чистый компонент 1, коэффициенты с индексами 1 и 2 с точки зрения отклика на бинарные смеси компонентов 1 и 2, а коэффициенты с индексами 1, 2 и 3 с точки зрения отклика на тройные смеси компонентов 1, 2 и 3. На основе экспериментальных данных флотации II, используя значение функции отклика в каждой точке симплекса-треугольника, рассчитывались коэффициенты уравнения для расчета извлечения меди, железа и цинка (таб. 4.4) [123].

Таблица 4.4. Коэффициенты уравнения для расчета извлечения меди, железа и цинка

Коэффициенты уравнения для расчета извлечения меди (ε_{Cu})							
β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	γ_{12}	γ_{13}
82,69	88,92	87,31	19,54	15,6	-29,02	-9,25	30,83
γ_{23}	δ_{12}	δ_{13}	δ_{23}	β_{1123}	β_{1223}	β_{1233}	
6,8	-15,01	-21,76	57,31	-439,01	22,56	621,47	
Коэффициенты уравнения для расчета извлечения цинка (ε_{Zn})							
β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	γ_{12}	γ_{13}
19,98	34,77	24,58	76,58	49,92	0,82	-7,17	53,33
γ_{23}	δ_{12}	δ_{13}	δ_{23}	β_{1123}	β_{1223}	β_{1233}	
44,35	-141,73	10,67	-43,17	-1238,53	-1077,97	1824,51	
Коэффициенты уравнения для расчета извлечения железа (ε_{Fe})							
β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	γ_{12}	γ_{13}
5,47	8,51	6,3	27,16	3,26	-3,78	-2,35	28,72
γ_{23}	δ_{12}	δ_{13}	δ_{23}	β_{1123}	β_{1223}	β_{1233}	
10,53	-105,44	80,61	35,28	-212,4	-305,09	522,03	

Таким образом, подставив данные значения коэффициентов в уравнение (1), получены математические модели для расчета извлечения минералов меди, цинка и железа, основанные на полиноме Шеффе 4-го порядка, имеющие следующий вид [123]:

$$\begin{aligned}
 Y_{Cu} = & 82,69x_1 + 88,92x_2 + 87,31x_3 + 19,54x_1x_2 + 15,6x_1x_3 - 29,02x_2x_3 \\
 & - 9,25x_1x_2(x_1 - x_2) + 30,83x_1x_3(x_1 - x_3) + 6,8x_2x_3(x_2 - x_3) \\
 & - 15,01x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 21,76x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 57,31x_2x_3(x_2 - x_3)^2 \\
 & - 439,01x_1^2x_2x_3 + 22,56x_1x_2^2x_3 + 621,47x_1x_2x_3^2
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{Zn} = & 19,98x_1 + 34,77x_2 + 24,58x_3 + 76,58x_1x_2 + 49,92x_1x_3 + 0,82x_2x_3 \\
 & - 7,17x_1x_2(x_1 - x_2) + 53,33x_1x_3(x_1 - x_3) + 44,35x_2x_3(x_2 - x_3) \\
 & - 141,73x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 10,67x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 43,17x_2x_3(x_2 - x_3)^2 \\
 & - 1238,53x_1^2x_2x_3 - 1077,97x_1x_2^2x_3 + 1824,51x_1x_2x_3^2
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
Y_{\text{Fe}} = & 5,47x_1 + 8,51x_2 + 6,3x_3 + 27,16x_1x_2 + 3,26x_1x_3 - 3,78x_2x_3 \\
& - 2,35x_1x_2(x_1 - x_2) + 28,72x_1x_3(x_1 - x_3) + 10,53x_2x_3(x_2 - x_3) \\
& - 105,44x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 80,61x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 35,28x_2x_3(x_2 - x_3)^2 \\
& - 212,4x_1^2x_2x_3 - 305,09x_1x_2^2x_3 + 522,03x_1x_2x_3^2
\end{aligned}
\tag{4.4}$$

На основе полученных моделей, было рассчитано предполагаемое извлечение меди, железа и цинка в концентрат флотации II от доли каждого компонента в исследованных смесях реагентов. На рисунке 4.14 представлены результаты зависимости расчетных извлечений меди, цинка и железа в концентрат от относительных долей каждого компонента в смесях медного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия во флотацию II [123].

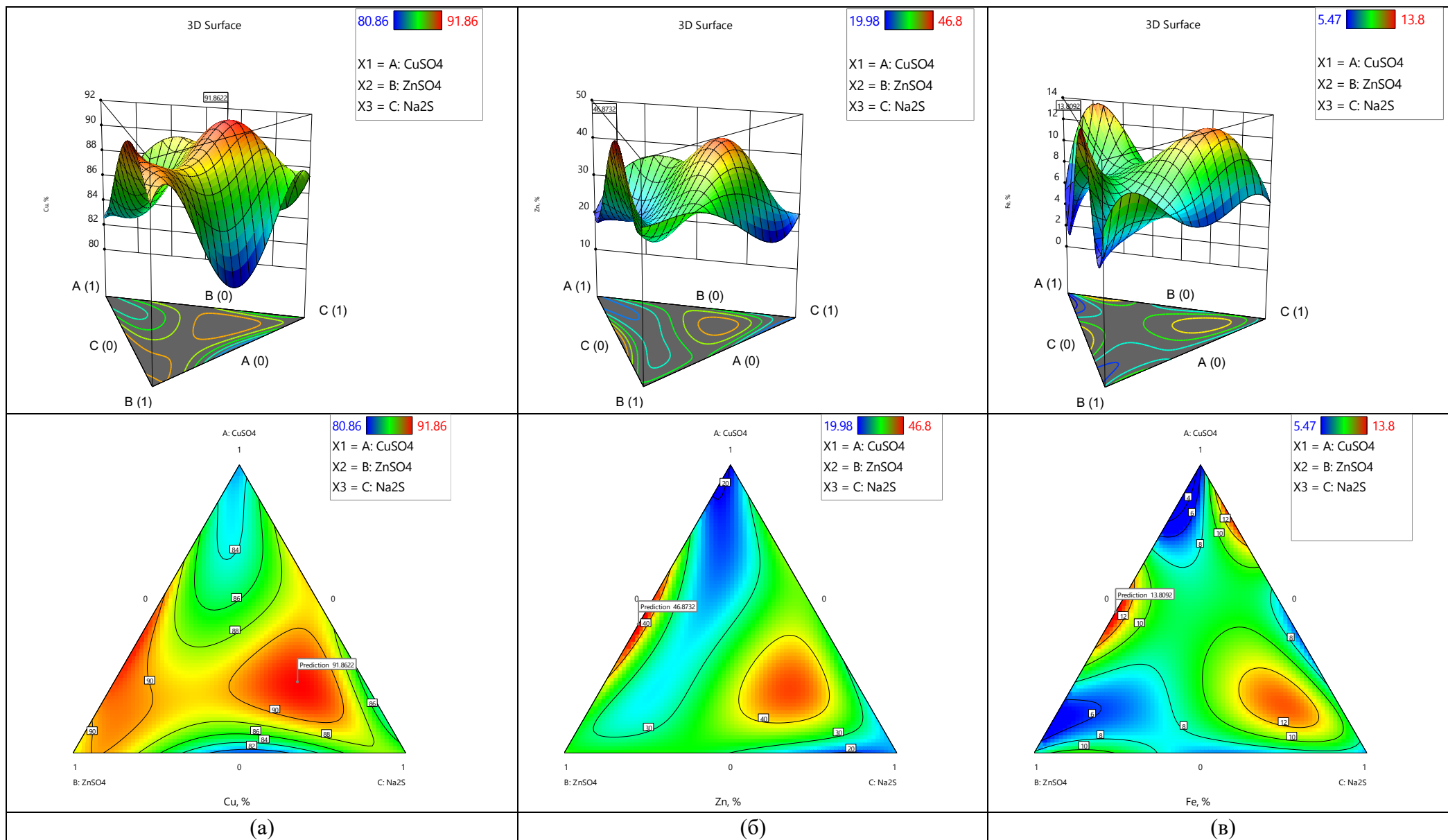


Рисунок 4.14 Поверхности отклика для влияния расхода композиции медного купороса и цинкового купороса и сернистого натрия на извлечение (а) меди, (б) цинка и (в) железа в концентрат флотации II [123]

На основе полученных данных рисунка 4.14(а), можно сделать следующие выводы. Наиболее высокое значение извлечения меди (91,87%) может быть достигнуто при использовании следующей комбинации реагентов: 0,24 CuSO_4 , 0,20 ZnSO_4 и 0,56 Na_2S . Увеличение доли Na_2S существенно положительно может сказаться на извлечении меди, что подтверждает его роль как важного реагента в процессах флотации и улучшения селективности извлечения меди. Сравнение между экспериментами показало, что увеличение доли CuSO_4 и ZnSO_4 также может привести к улучшению извлечения меди. Например, увеличение долей медного купороса до 0,35 CuSO_4 и цинкового купороса [123] до 0,65 ZnSO_4 теоретически может повысить извлечение меди до 91,51.

По данным, представленным в рис. 4.14(б), максимальное расчетное извлечение Zn (46,9%) может наблюдаться при комбинации 0,46 медного купороса (CuSO_4) и 0,54 цинкового купороса (ZnSO_4) (сторона АВ). Кроме того, может наблюдаться заметное повышение извлечения цинка (45,12%) при уменьшении доли медного (0,23) и цинкового купоросов (0,21) и повышении доли сернистого натрия (0,56).

Анализ данных на рисунках 4.14(в) показал, что теоретически наибольшее значение извлечения Fe (13,8%) может быть достигнуто при использовании 0,51 CuSO_4 и 0,49 ZnSO_4 . Состав, где содержание CuSO_4 составило 0,84 и Na_2S - 0,16, показал извлечение 13,68%, что также является результатом, хотя и немного ниже, чем в первом составе. Наименьший уровень извлечения железа может наблюдаться при сочетании реагентов, представленных в составе 0,91 CuSO_4 и 0,09 ZnSO_4 , что дало уровень извлечения 2,01%.

Операцию «флотация II» можно рассматривать как основную медно-цинковую флотацию, цель которой заключается в оптимизации извлечения меди и цинка в концентрат флотации II при одновременном минимальном извлечении пирита. В этой связи величина суммы извлечений меди и цинка [123] от железа может быть использована в качестве функции отклика модели флотации II. Эта функция отклика может быть математически представлена следующим образом: $Y = \varepsilon_{\text{Cu}} + \varepsilon_{\text{Zn}} - \varepsilon_{\text{Fe}}$. Значения функции отклика рассчитывались по уравнению (4.5):

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{II}} = & 97,20x_1 + 115,18x_2 + 105,59x_3 + 68,96x_1x_2 + 62,26x_1x_3 - 24,42x_2x_3 \\
 & - 14,08x_1x_2(x_1 - x_2) + 55,44x_1x_3(x_1 - x_3) + 40,61x_2x_3(x_2 - x_3) \\
 & - 51,31x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 91,71x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 21,15x_2x_3(x_2 - x_3)^2 \\
 & - 1465,15x_1^2x_2x_3 - 750,32x_1x_2^2x_3 + 1923,95x_1x_2x_3^2
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

На рисунке 4.15 представлены результаты зависимости расчетного значения функции отклика флотации II ($Y = \varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe}$) от относительной доли каждого компонента в смесях реагентов-модификаторов – медного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия.

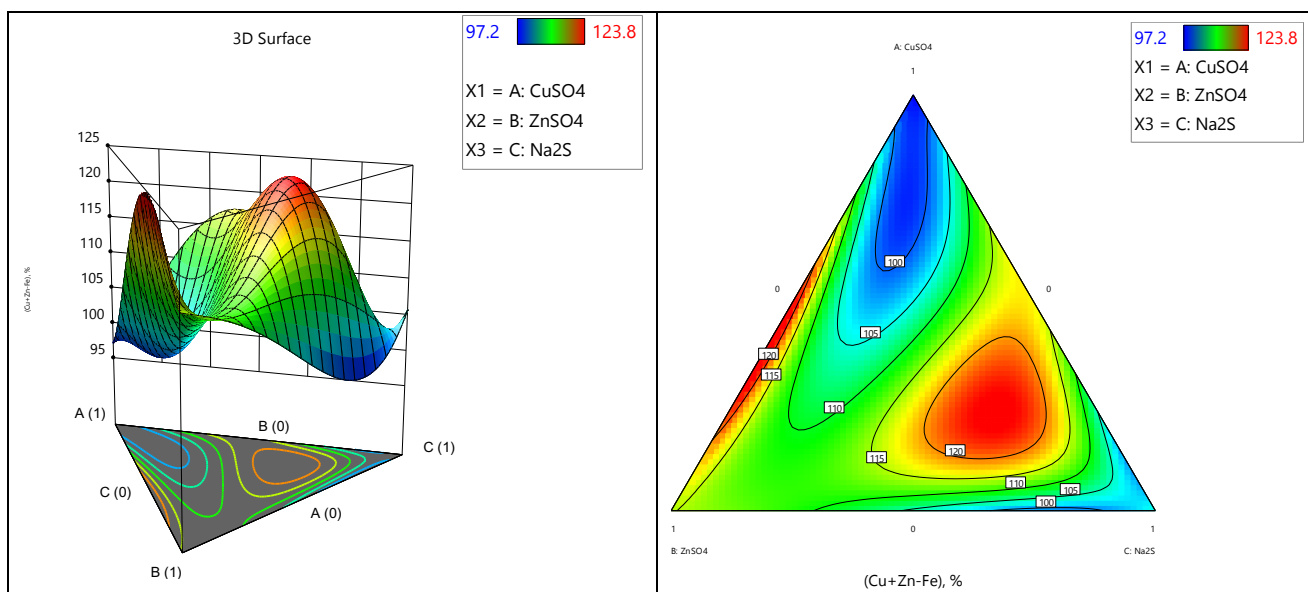


Рисунок 4.15 Зависимость функции отклика $Y = \varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe}$ от расхода композиции медного купороса и цинкового купороса и сернистого натрия во флотацию II

Анализ рисунка показывает, что теоретически оптимальное сочетание реагентов для максимизации параметра селективности флотации в виде $S = \varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe}$ включает 0,4 медного купороса ($CuSO_4$), 0,6 цинкового купороса ($ZnSO_4$) (на стороне AB). Это сочетание может обеспечить максимальное значение указанного параметра селективности $S = 124,72\%$. При составе тройной композиции реагентов в виде 0,25 $CuSO_4$ и 0,20 $ZnSO_4$ и 0,55 Na_2S значение параметра может составить $S = 124,32\%$.

Таким образом, предложенные модели позволяют проследить влияние трехкомпонентных композиций данных реагентов-модификаторов на показатели флотации II медно-цинковой руды. Составы компонентов в смеси реагентов-модификаторов, при которых прогнозируется максимальное извлечение меди и цинка в концентрат флотации II, при минимальном извлечении в нем железа, представлены в таблице 4.5 [123].

Таблица 4.5 Оптимальные составы композиций реагентов во флотации II

№ опыта	Оптимальные составы реагентов в смеси			Расчетное извлечение металлов по разработанным моделям, %			
	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	Na_2S	ε_{Cu}	ε_{Zn}	ε_{Fe}	$\varepsilon_{Cu+Zn-Fe}$
1	0,4	0,6	0	91,42	46,21	12,91	124,72
2	0,25	0,2	0,55	91,86	45,01	12,55	124,32

По результатам анализа данных из таблицы 4.5 установлено, что максимальные значения извлечения целевых металлов могут быть достигнуты при использовании как двухкомпонентной, так и трехкомпонентной смеси реагентов-модификаторов. Двухкомпонентная смесь CuSO_4 и ZnSO_4 в соотношении 0,4:0,6 обеспечивает расчетное извлечение меди 91,42%, цинка 46,21% и железа 12,91%, при этом параметр селективности S составляет 124,72%. Трехкомпонентная смесь CuSO_4 , ZnSO_4 и Na_2S в соотношении 0,25:0,2:0,55 позволяет достичь еще более высокого извлечения меди — 91,86% и цинка — 45,01%, при несколько меньшем извлечении железа — 12,55%.

Таким образом, оптимальные составы смесей модификаторов, спрогнозированные по модели, включают три реагента — CuSO_4 , ZnSO_4 и Na_2S , обеспечивая высокую эффективность извлечения металлов. Необходимо отметить, что указанные теоретические составы, близки по значениям относительных долей компонентов в смеси медного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия к выше установленным экспериментально.

4.4 Кинетика флотации минералов меди, цинка и железа при использовании композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием во флотации II

В результате проведенного анализа флотации I и II медно-цинковой руды установлено, что сульфидные минералы, присутствующие в руде, отличаются по флотационной активности. Примечательно, что дозирование композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием осуществлялось исключительно в одном цикле — во флотации II (медно-цинковой флотации) [118]. Приведенные выше результаты по флотации II получены в условиях кратковременного процесса флотации. Это позволило оценить влияние композиций этих реагентов на флотоактивность сульфидных минералов при медно-цинковой флотации.

В связи с этим было проведено исследование кинетики флотации меди, цинка и железа при флотации II с использованием композиций модификаторов с сернистым натрием. Методика проведения кинетики флотационных опытов предусматривала фракционный съем пенного продукта после времени флотации 0,21, 0,43, 0,64, 1, 2, 5 и 8 мин [109]. При изучении кинетики флотации сульфидных минералов во флотации II рассчитывался фракционный состав концентрата по флотируемости минералов меди, цинка и железа в концентрат флотации II из хвостов флотации I во флотационных опытах, которые обеспечивают наибольший прирост извлечения минералов меди и цинка от пирита в концентрат флотации II. Расчет спектра флотируемости минералов меди и цинка в концентрат флотации II проводился по программе SPECTR, разработанной Д.В. Шехириным [73] и примененной в [109, 117].

Выполненный фракционный анализ предполагает наличие во флотируемом материале шести фракций по флотуемости. Каждая фракция характеризуется вполне определенным диапазоном значений константы скорости флотации [73]: 1 – $0 < K < 0.0001 \text{ мин}^{-1}$, 2 – $0.0001 < K < 0.001 \text{ мин}^{-1}$, 3 – $0.001 < K < 0.01 \text{ мин}^{-1}$, 4 – $0.1 < K < 1 \text{ мин}^{-1}$, 5 – $1 < K < 10 \text{ мин}^{-1}$, 6 – $10 < K < 100 \text{ мин}^{-1}$ [73], и ее кинетика подчиняется уравнению К. Ф. Белоглазова [119-123].

Проведены кинетические исследования флотации сульфидных минералов во флотации II с целью выявления закономерностей и различий во флотации флотуемости ценных минералов при использовании различных композиций медного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия.

На рисунках 4.25, 4.26 и 4.27 результаты влияния композиций реагентов-модификаторов на кинетику флотации минералов меди, цинка и железа, и их распределение фракций по флотуемости в концентрат флотации II.

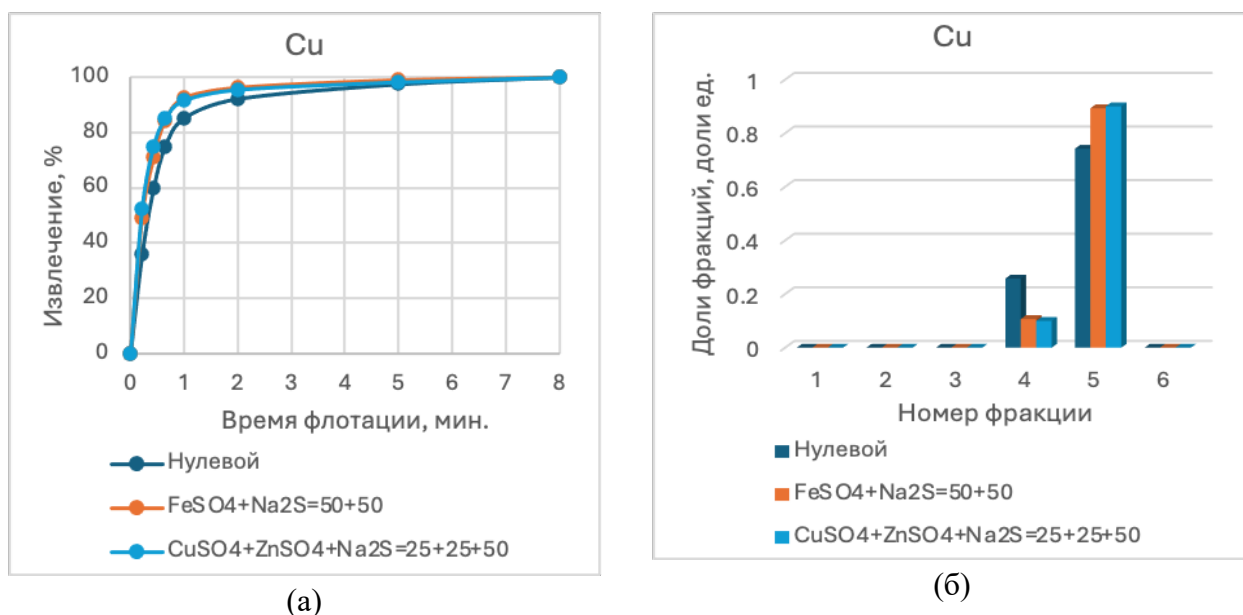


Рисунок 4.25. Кинетические кривые флотации меди (а) и распределение по фракциям флотуемости в концентрат (б) при введении композиций модификаторов во флотацию II

На основе данных рис. 4.25(а) установлено, что интенсивная скорость флотации меди отмечалась до первой минуты флотации II, после чего она немного замедлилась. Так что, влияние данных композиций реагентов проявляется в ускорении флотации меди на начальных этапах процесса, но к восьмой минуте во всех опытах достигается 100% извлечение меди. Наибольшая скорость флотации меди наблюдалась при применении во флотации II композиции реагентов $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При этом извлечение меди в концентрат в течение первой минуты составил 91,66%. В целом, по сравнению с нулевым опытом без реагентов-модификаторов (85,24%), введение во флотацию II указанной композиции приводит к наиболее высокой скорости флотации меди.

Анализ данных рис. 4.25(б) показал, что минералы меди сосредоточены в фракциях №4 со средней флотуируемостью и №5 с легкой флотуируемостью. Легкофлотуируемая фракция [117] является доминирующей во всех фракциях. Независимо от используемых композиций реагентов, все они отличаются наиболее высокой долей легко флотуируемых фракций по сравнению с нулевым опытом. В условиях флотации II без реагентов содержание легкофлотуируемой фракции достигает 0,74 отн. ед., тогда как среднефлотуируемой – лишь 0,26 отн. ед. При добавлении во флотацию II смеси реагентов $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $0,25\text{CuSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ доля среднефлотуируемых фракций снижается от 0,26 до ~0,1 о.е., а доля легкофлотуируемых фракций возрастает до ~0,9 о.е. Это свидетельствует о значительном повышении флотуируемости меди под действием данных смесей реагентов-модификаторов.

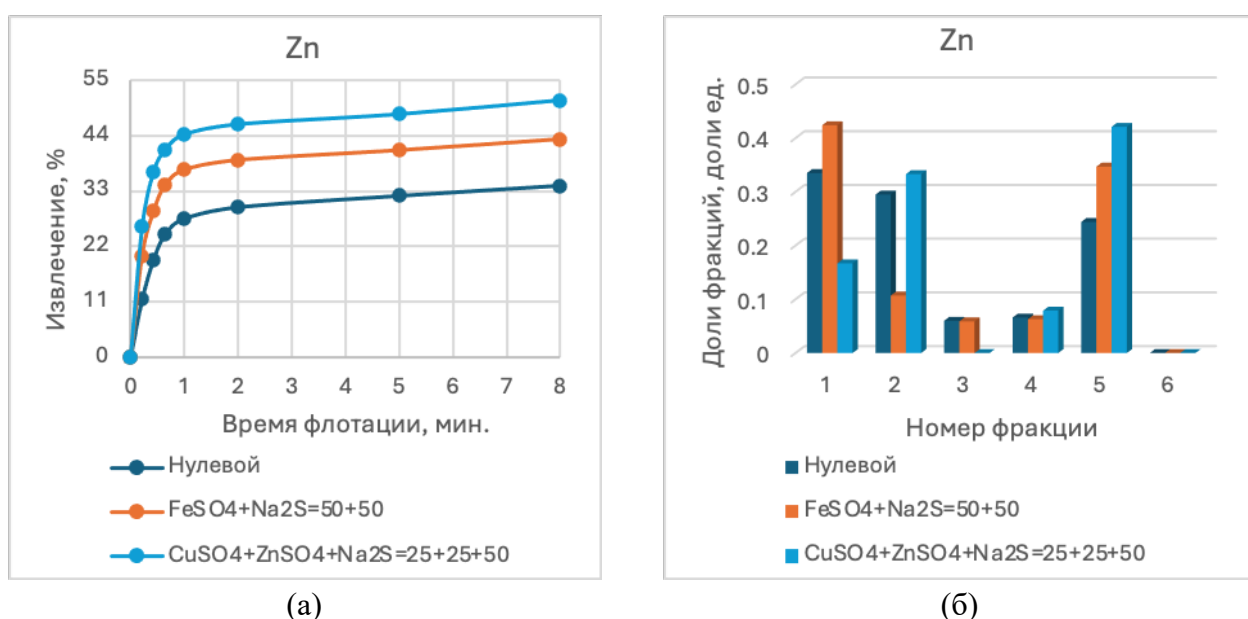


Рис. 4.26. Кинетические кривые флотации цинка (а) и распределение по фракциям флотуируемости в концентрат (б) при введении композиций модификаторов во флотацию II

На основе данных рис. 4.26(а) установлено, что исследуемая композиция модификаторов оказывает более эффективное влияние на скорость флотации цинка по сравнению с нулевым опытом. В течение всего периода флотации наблюдается положительная корреляция между временем флотации и извлечением цинка в пенный продукт. Пиковая скорость флотации цинка, соответствующая извлечению 51,01% в концентрат, наблюдается на 8-й минуте при активации смесью $0,25\text{CuSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$. В отсутствии реагентов-модификаторов скорость флотации цинка резко снижается, что обусловлено его минимальным извлечением в концентрат, составившим 34,05%.

Из данных рис. 4.26(б) выявлено, что минералы цинка присутствуют во всех фракциях с трудной, средней и легкой флотуируемостью, кроме фракции №6. При контрольной флотации без модификаторов 0,63 о.е. долей минералов цинка концентрируются в

труднофлотируемых фракциях, тогда как доля среднефлотируемых (№3 и №4) и легкофлотируемых фракций составляет лишь 0,13 и 0,24 о.е. соответственно от общей доли флотируемого концентрата. Следует отметить, что применение смеси модификаторов $0,25\text{CuSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ приводит к увеличению доли легкофлотируемой фракции до 0,42 о.е., тогда как доля труднофлотируемых фракций составляет 0,5 о.е.

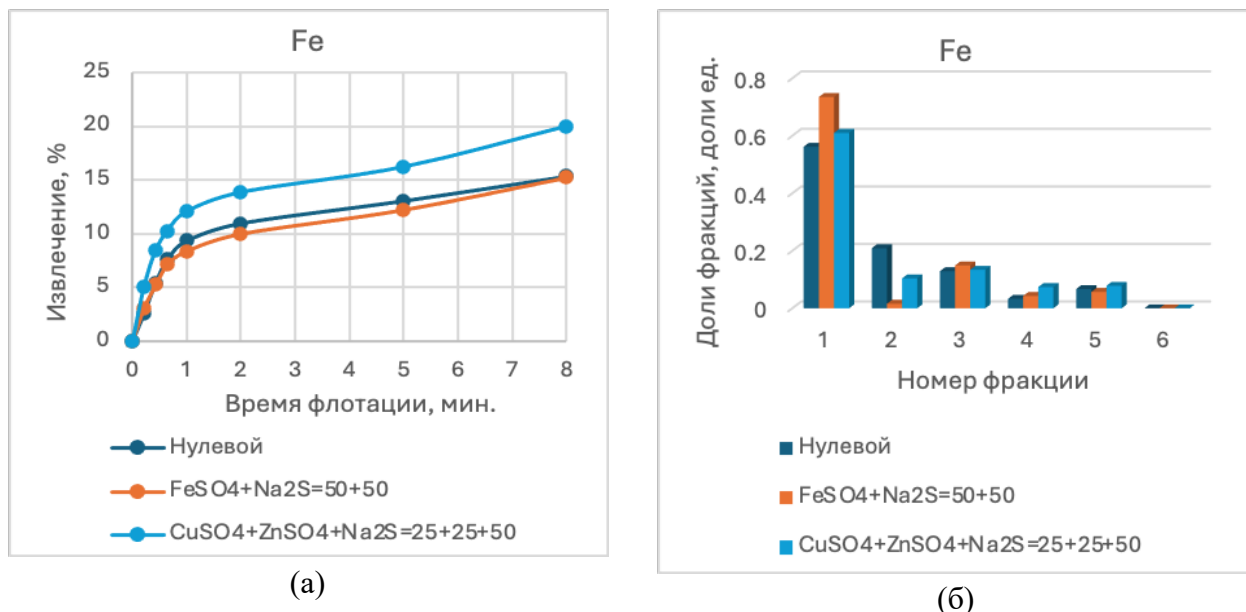


Рис. 4.27. Кинетические кривые флотации железа (а) и распределение по фракциям флотируемости в концентрат (б) при введении композиций модификаторов во флотацию II

Из анализа данных рис. 4.27(а) видно, что интенсивная скорость флотации железа происходит на начальных этапах процесса, в интервале от 0 до 1 минуты, после этого она замедляется. Наибольшая скорость флотации железа наблюдается при расходе смеси $0,25\text{CuSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$, что дало его извлечение в концентрат 20% (к 8-й минуте). В случае применения смеси реагентов $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ отмечается снижение скорости флотации железа, при этом его извлечение в концентрат составляет 15,22%. Это свидетельствует о незначительном эффекте данной смеси на флотацию пирита.

По данным, представленным на рис. 4.27(б), пирит обнаруживается в большинстве фракций по его флотируемости (трудной, средней и легкой), за исключением фракции №6. При флотации II без модификаторов сумма доли труднофлотируемых фракций (№1 и №2) составляет 0,77 о.е., доли среднефлотируемых (№3 и №4) – 0,16 о.е., а доля легкофлотируемых (№5) – 0,07 о.е. Сочетание железного купороса и сернистого натрия в составе $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ характеризуется наибольшей долей труднофлотируемых фракций (0,75 о.е.), и доля легкофлотируемых фракций составляет (0,06 о.е.). Эти данные подтверждают, что данный состав реагентов обеспечивает наиболее выраженную депрессию флотации пирита во флотации II.

Таким образом, кинетика флотации минералов меди, цинка и железа с использованием во флотации II композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием показала, что смесь реагентов $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5Na_2S \cdot 9H_2O$ обеспечивает максимальную скорость флотации минералов меди и цинка, что, наряду с этим, приводит к минимальной скорости флотации пирита во флотации II. В обоих случаях минералы меди и цинка преимущественно распределяются в долях легкофлотируемых фракций, в то время как пирит, напротив, в основном присутствует в труднофлотируемых фракциях, с минимальными долями в легкофлотируемых фракциях флотируемого концентрата.

Выводы к главе 4

1. При исследовании коллективной медно-цинковой флотации применен симплекс-метод планирования дозирования реагентов-модификаторов в операцию медно-цинковой флотации.

2. На основе применения композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием в операции медно-цинковой флотации установлено, что максимальные извлечения меди и цинка в коллективный медно-цинковый концентрат получены в результате дозирования в операцию медно-цинковой флотации 25 г/т медного купороса, 25 г/т цинкового купороса и 50 г/т сернистого натрия. Суммарное извлечение меди цинка в концентрат составило 135,9%. Однако максимальное извлечение меди в тот же концентрат, 92,6% получилось при применении двойной смеси реагентов-модификаторов при расходе железного купороса 50 г/т и сернистого натрия 50 г/т. При это качество коллективного концентрата составило в пером случае 4,2% меди и 5,8% цинка, а во втором – 4,8 и 6,3% соответственно.

3. На основании результатов медно-цинковой флотации с использованием симплекс-плана Шеффе 4-го порядка разработаны статистические модели, устанавливающие зависимость показателей флотации меди, цинка и железа в коллективный концентрат от состава использованных в работе тройных смесей реагентов-модификаторов. Теоретически, наилучшим составом реагентов-модификаторов должен являться следующий состав 25 г/т медного купороса + 20 г/т цинкового купороса + 55 г/т сернистого натрия. При этом может быть получены следующие извлечения меди, цинка и железа, равные 91,9%, 45% и 12,55%. Указанные теоретические значения извлечений близки к экспериментально полученным (91,7% для меди, 44,2% для цинка и 12,1% для железа). Теоретические расходы реагентов близки экспериментально определенным.

4. Кинетика флотации минералов меди, цинка и железа с использованием в медно-цинковой флотации композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием

показала, что смесь реагентов $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5Na_2S \cdot 9H_2O$ обеспечивает максимальную скорость флотации минералов меди и цинка, что, наряду с этим, приводит к минимальной скорости флотации пиритаI. В этом случае минералы меди и цинка находятся преимущественно в легкофлотируемых фракциях, в то время как пирит, напротив, в основном присутствует в труднофлотируемых фракциях.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ С СЕРНИСТЫМ НАТРИЕМ В КОЛЛЕКТИВНОМ ЦИКЛЕ ФЛОТАЦИИ

В предыдущем разделе (параграф 4.2) установлено, что совместное применение металлосодержащих модификаторов с сульфидом натрия способствует улучшению показателей коллективной флотации медно-цинковых колчеданных руд [115]. Однако установленное повышение извлечения меди и цинка в концентрат коллективной медно-цинковой флотации не означает аналогичного повышения показателей при последующем разделении этого концентрата. В связи с этим для проведения дальнейших экспериментов по селективной флотации коллективного концентрата [143] были выбраны композиции реагентов-модификаторов, обеспечивающие максимальное извлечение минералов меди и цинка при их преимущественном разделении от пирита в продуктах коллективной медно-цинковой флотации (флотации II).

Таким образом, в данном исследовании оценено влияние композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием, вводимых на втором этапе коллективной флотации, на эффективность последующей селективной флотации полученного коллективного концентрата.

5.1. Исследование селективной флотации коллективного концентрата с использованием композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием в коллективном цикле флотации

Флотационные эксперименты выполнялись в лабораторных механических флотомашинах с камерами объёмом 0,5 и 3 л. Целью исследований было выявление закономерностей влияния смесей металлосодержащих модификаторов с сульфидом натрия на [116] эффективность селективного разделения медных минералов и сфалерита. Исследования проводились на руде по технологической схеме, включающей две стадии флотации [73]: I и II – флотация легкофлотируемых фракций сульфидов меди, цинка и пирита и – медно-цинковая флотация [125]. На рисунке 5.1 представлена схема получения коллективного концентрата и проведения его селекции.

Как показано на флотационной схеме, в процессе флотации I добавляются только реагенты собирателя и пенообразователя, за которыми следует проведение флотации I в течение 2 мин. Хвосты флотации I служили питанием флотации II. В ходе флотации II в пульпу вводили известь и подобранные смеси реагентов-модификаторов, а также применяли

бутиловый ксантогенат калия и сосновое масло [125]. Расход указанных композиционных модификаторов во всех проведённых флотационных испытаниях [116] оставался неизменным и составлял 100 г/т. После этого была проведена флотация II на 8 мин. На следующем этапе концентраты флотации I и II объединились, с получением коллективного концентрата.

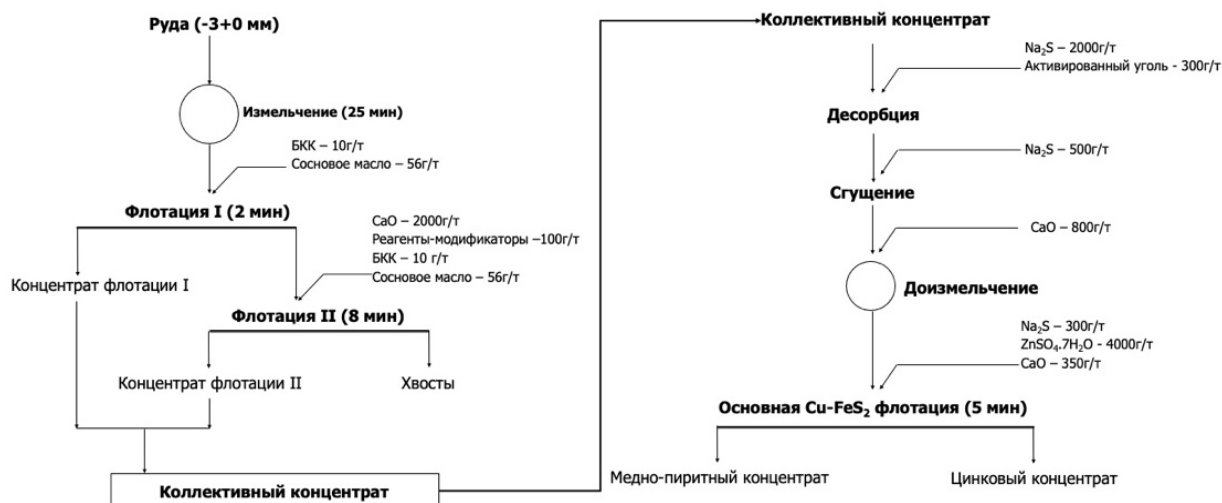


Рисунок 5.1 – Схема селективной флотации медно-цинкового концентрата

Селективная флотация коллективного концентрата осуществляется поэтапно: десорбция с поверхности сульфидных минералов собирателя сернистым натрием; сгущение и отмывка концентрата для выведения остаточного десорбента; доизмельчение грубого коллективного медно-цинкового концентрата, крупность которого в классе -0,044 мм составляет 92–95%; основная медно-пиритная флотация [125].

Селекция минералов меди и цинка чаще всего осуществляется с использованием схемы, основанной на процессе подавления сфалерита [130-132]. Из представленной схемы селективной флотации следует, что полученный коллективный концентрат подвергли десорбции с использованием сернистого натрия 2000 г/т и активированного угля 300 г/т. После десорбции пульпа подвергалась сгущению до 60% твердого с добавлением сульфида натрия 500 г/т и доизмельчению до 95% класса - 0,044 мм с использованием извести в количестве 800 г/т [133]. Следующим этапом является основная медно-пиритная флотация [125].

В основной медно-пиритной флотации подавление сфалерита обеспечивается применением сернистого натрия — 300 г/т и сульфата цинка — 4000 г/т [125]. Данная операция проводилась в щелочной среде, с добавлением извести 350 г/т, что поддерживало значение pH в диапазоне 8,5 – 9,0. Пенные и камерные продукты были высушены, взвешены и подвергнуты анализу содержания меди и цинка при помощи рентгено-флуоресцентного спектрометра [125].

Результаты селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата при дозировании композиций реагентов-модификаторов во флотацию II представлены на рисунках 5.2 и 5.3. Время медно-пиритной флотации в данной серии опытов составляло 5 минут. В этом случае частные показатели извлечения меди, цинка и железа в медно-пиритный концентрат определялись относительно руды.

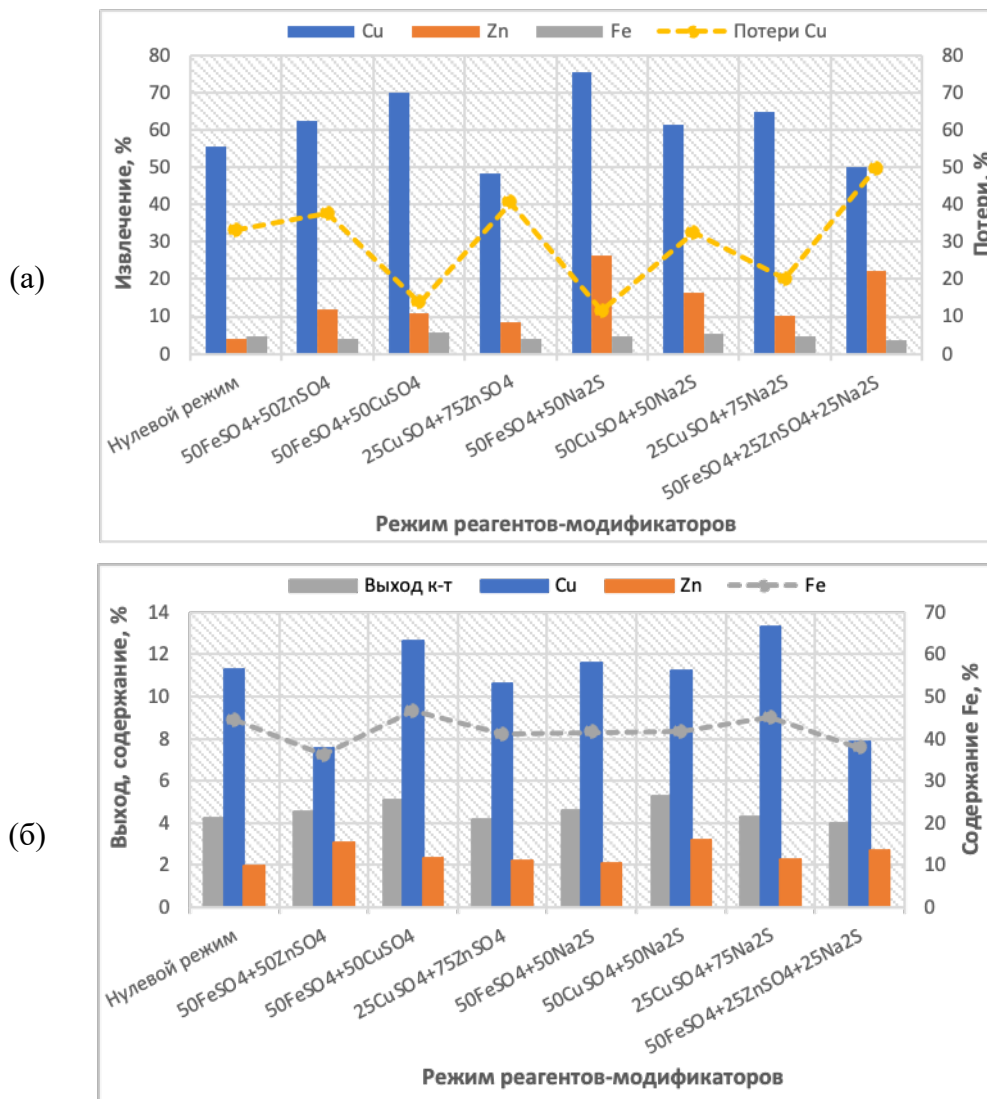


Рисунок 5.2 – Извлечения меди, цинка и железа в медно-пиритный концентрат (а) и показатели выхода концентрата с содержанием указанных металлов (б) при расходе композиций модификаторов в медно-цинковую флотацию

По данным рисунка 5.2 (а) можно отметить, что применение композиций данных модификаторов в медно-цинковой флотации оказывает значительное влияние на технологические показатели селективной флотации коллективного концентрата. Установлено, что композиция железного и медного купоросов ($0,5FeSO_4+0,5CuSO_4$), а также железного купороса с сернистым натрием ($0,5FeSO_4+0,5Na_2S$) дала наилучшие результаты по извлечению меди в медно-пиритный концентрат (рис. 5.4, а). В первом случае медно-

пиритный концентрат содержал 13% меди при извлечении 69,87 %, а во втором – 12% меди при извлечении 75,45%. В сравнении с нулевым опытом без применения модификаторов (при котором содержание меди составило 11% при извлечении 55,72%), применение смесей данных модификаторов позволило достичь прироста извлечения меди на 14,15% и 19,73% соответственно.

Следует отметить, что в случае смеси $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ потеря меди с камерным продуктом составили 11,54%. Несмотря на это, медно-пиритный концентрат с наибольшим содержанием меди (13,32%) достигается при введении в медно-цинковую флотацию другой смеси реагентов $0,25\text{CuSO}_4 + 0,75\text{Na}_2\text{S}$, при которой содержание цинка в нем сохраняется на уровне 2,3% (рис. 5.2, б).

На рисунке 5.3 показаны технологические характеристики камерного продукта медно-пиритной флотации.

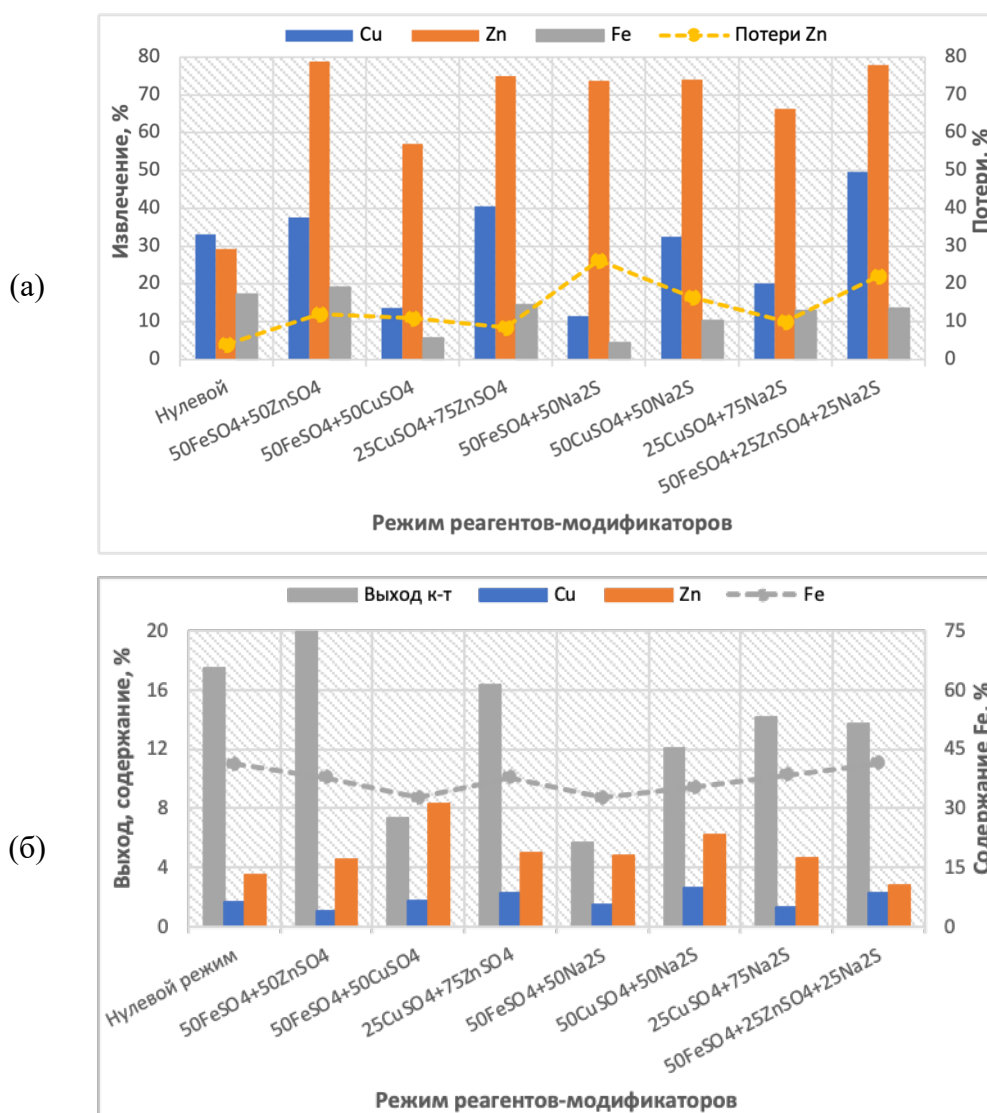


Рисунок 5.3 – Извлечения меди, цинка и железа в медно-пиритный концентрат (а) и показатели выхода концентрата с содержанием указанных металлов (б) при расходе композиций модификаторов в медно-цинковую флотацию

Как видно из рисунка 5.3, применение при медно-цинковой флотации смеси железного и цинкового купоросов в соотношении 0,5:0,5, а также железного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия в соотношении 0,5:0,25:0,25 — обеспечивает высокий уровень извлечения цинка в цинковый продукт (рис. 5.3, а). В результате этого извлечение цинка в цинковый продукт составило 78,86% в первом случае и 77,9% — во втором. Это позволило достичь прироста извлечения цинка в цинковый продукт на 49,67% и 48,71% по сравнению с нулевым (29,19%).

При использовании смеси железного и медного купоросов ($0,5FeSO_4+0,5CuSO_4$) качество полученного продукта по содержанию цинка оказалось наибольшим (рис. 5.3, б). При этом содержание цинка в продукте составило 8,3%, при этом содержание меди оставалось на уровне 1,72%. Дозирование указанной выше смеси в коллективную медно-цинковую флотацию позволяет повысить содержание цинка в получаемом цинковом продукте на 4,83% по сравнению с нулевым опытом без применения модификаторов (3,47%).

В таблице 5.1 приведены балансовые показатели металлов при селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата, полученного в ходе экспериментов с использованием реагентов-модификаторов в коллективном цикле флотации колчеданной медно-цинковой руды. Частные извлечения меди, цинка и железа в продукты рассчитывались от коллективного концентрата, полученного за 9,3 минуты медно-пиритной флотации.

Таблица 5.1 – Балансы металлов селективной флотации коллективного концентрата от питания медно-пиритной флотации

Реагентный режим	Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
			Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Нулевой режим	Cu-Пу продукт	9,73	5,42	33,20	3,54	29,75	7,82	12,59
	Zn продукт	90,27	1,38	42,17	2,65	70,25	92,18	87,41
	Колл. к-т	100	1,77	41,30	2,74	100	100	100
50 г/т $FeSO_4$ + 50 г/т $ZnSO_4$	Cu-Пу продукт	22,57	7,09	34,79	3,22	65,72	22,26	15,46
	Zn продукт	77,43	1,08	35,41	5,13	34,28	77,74	84,54
	Колл. к-т	100	2,44	35,27	4,70	100	100	100
50 г/т $FeSO_4$ + 50 г/т Na_2S	Cu-Пу продукт	44,89	11,58	41,5	2,09	86,74	50,88	26,32
	Zn продукт	55,11	1,44	32,63	4,76	13,26	49,12	73,68
	Колл. к-т	100	5,99	36,61	3,56	100	100	100
50 г/т $FeSO_4$ + 25 г/т $ZnSO_4$ + 25 г/т Na_2S	Cu-Пу продукт	22,51	7,84	37,77	2,71	50,27	20,95	22,07
	Zn продукт	77,49	2,25	41,40	2,78	49,73	79,05	77,93
	Колл. к-т	100	3,51	40,58	2,76	100	100	100

Анализ таблицы 5.1 показывает, что при совместном введении сульфата железа и сульфида натрия (по 50 г/т) в медно-цинковую флотацию достигается максимальное извлечение меди в медно-пиритный концентрат — 86,74 %. При этом извлечение железа в этот концентрат составляет 50,88 %, а цинка — в цинковый концентрат — 73,68 %, что подтверждает высокую селективность процесса.

Таким образом, наилучшие технологические показатели медно-пиритной флотации и высокая эффективность селективного разделения минералов меди и цинка достигаются при совместном применении железного купороса и сульфида натрия при их расходах 50 г/т ($\epsilon_{\text{Cu}} = 75,5\%$), при повышении качества медно-пиритного концентрата до 12%, а также цинковый продукт с содержанием цинка 4%.

5.2 Исследование кинетики селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата

Методика проведения кинетики флотационных опытов предусматривала фракционный сьем пенного продукта после времени флотации 0,21 минуты, 0,43 минуты, 0,64 минуты, 1, 2 и 5 минут. На рисунке 5.4 изображена схема экспериментальных опытов, направленных на изучение кинетики селективной флотации коллективного концентрата.

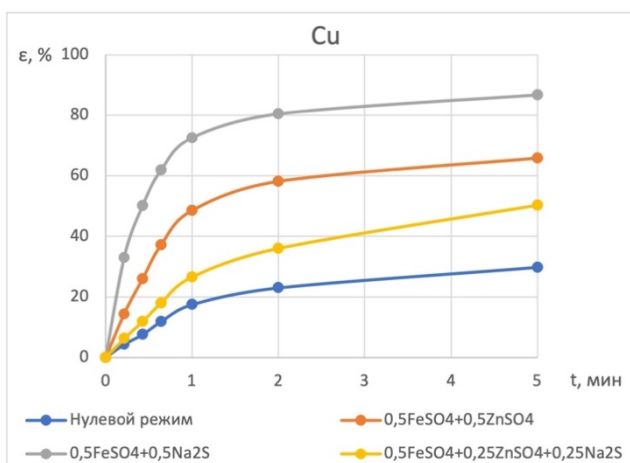


Рисунок 5.4 – Схема опытов по изучению кинетики селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата

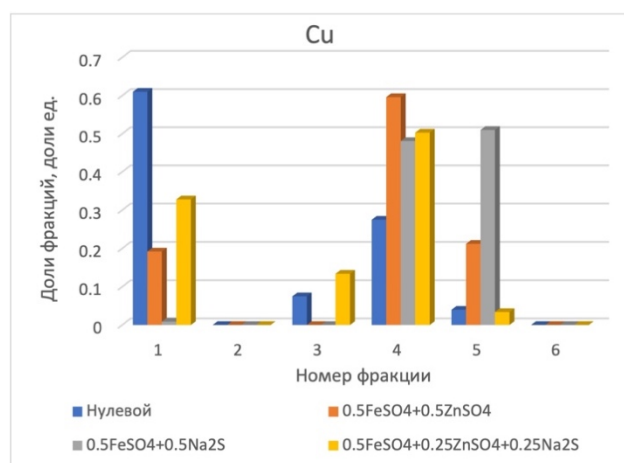
Кинетика селективного флотационного разделения минералов меди и цинка изучалась на основе анализа распределения концентрата по фракциям, которые отличаются по своей флотуруемости указанных минералов в пенный продукт основной медно-пиритной флотации [127]. С использованием программы SPECTR, разработанной Д. В. Шехиревым [137-139],

была проведена оценка спектра флотируемости минералов меди и сфалерита [138, 139]. Фракционный анализ селективной флотации включает разделение флотируемого материала на шесть различных фракций, основываясь на их способности к флотируемости. Каждая из фракций характеризуется определённым диапазоном скоростей флотации, а ее кинетические характеристики описываются уравнением, предложенным К. Ф. Белоглазовым. Для каждой фракции устанавливаются соответствующие диапазоны константы скорости флотации: для первой фракции $0 < K < 0,0001 \text{ мин}^{-1}$, для второй — $0,0001 < K < 0,001 \text{ мин}^{-1}$, для третьей — $0,001 < K < 0,01 \text{ мин}^{-1}$, для четвёртой — $0,1 < K < 1 \text{ мин}^{-1}$, для пятой — $1 < K < 10 \text{ мин}^{-1}$, и для шестой — $10 < K < 100 \text{ мин}^{-1}$ [139, 140].

Полученные кинетические зависимости селекции коллективного концентрата при введении композиций модификаторов с сернистым натрием в медно-цинковую флотацию представлены на рисунках 5.5–5.7.



(а)

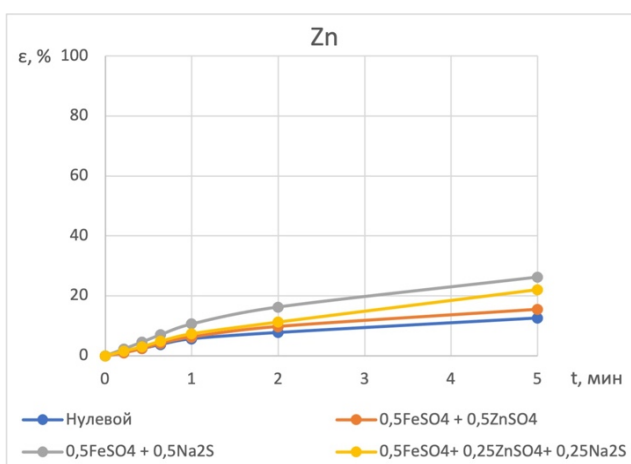


(б)

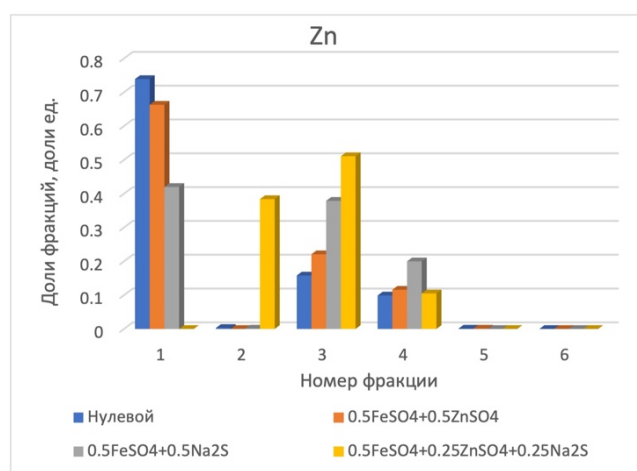
Рисунок 5.5 – Кинетика флотации меди в медно-пиритный продукт (а) и распределение по фракциям (б) при дозировании композиций модификаторов в медно-цинковую флотацию

Из рис. 5.5(а) видно, что введение композиций реагентов-модификаторов в медно-цинковую флотацию привело к значительному увеличению скорости флотации меди по сравнению с нулевым опытом, проведенным без применения реагентов-модификаторов. Наибольшую скорость флотации меди показала смесь реагентов железного купороса с сернистым натрием $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$. Уже на ранних стадиях флотации (0,21 мин) извлечение меди в этом случае достигало 32,98%, что более чем в 7 раз превышает показатель нулевого опыта (4,3%). Эффективность композиции реагентов подтверждена ростом извлечения меди с 22,98% (нулевой режим) до 80,46% за 2 минуты и 86,74% за 5 минут флотации.

Фракционный анализ (рис. 5.5, б) выявил распределение минералы меди между трудно-, средне- и легкофлотируемыми фракциями. В нулевом режиме доля трудно флотируемых фракций составляет 0,61 [143], средне флотируемых – 0,35, легко флотируемых – 0,04 относительных единиц. Наибольший эффект на флотируемость минералов меди оказывает применение композиции, состоящей из железного купороса и сернистого натрия в равных долях. В случае данной смеси ($0,5FeSO_4 + 0,5Na_2S$) доля труднофлотируемых фракций снизилась до 0,009, доля среднефлотируемых увеличилась до 0,481, а доля легкофлотируемых возросла до 0,51 относительных единиц. В результате максимальный переход меди в медно-пиритный концентрат объясняется ее высокой флотационной скоростью (рис. 5.9,а).



(а)



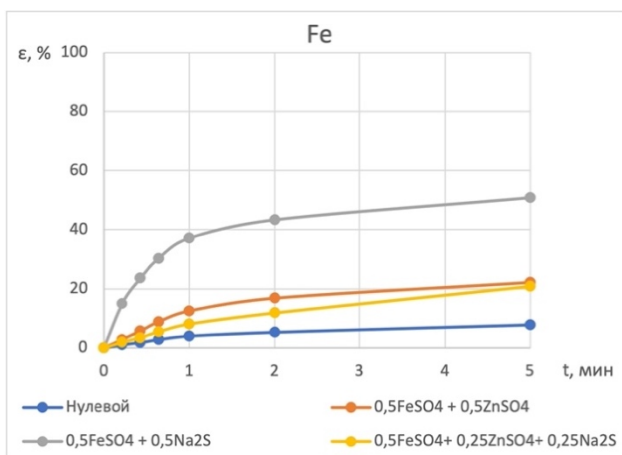
(б)

Рисунок 5.6 – Кинетика флотации цинка в медно-пиритный концентрат (а) и распределение по фракциям (б) при дозировании композиций модификаторов в медно-цинковую флотацию

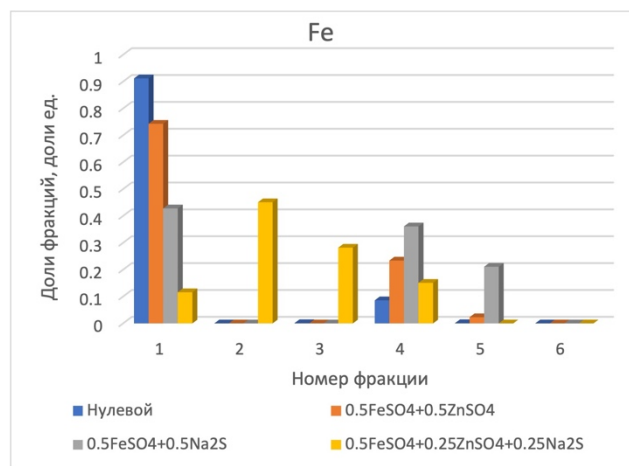
Анализ данных на рис. 5.6(а) показывает, что добавление композиций реагентов-модификаторов в медно-цинковую флотацию привело к незначительному росту скорости флотации цинка по сравнению с нулевым опытом [127]. Так, применение смеси реагентов $0,5FeSO_4 + 0,5Na_2S$ приводит к наибольшему извлечению цинка в указанный продукт, достигая значения 26,32% за 5 минут, что в два раза превышает значение контрольного опыта (12,59%). Во всех случаях наименьшее влияние на скорость флотации цинка оказывает $0,5FeSO_4 + 0,5ZnSO_4$, обеспечивая всего 15,46% извлечения цинка. Таким образом, несмотря на подавление флотации сфалерита в известковой среде при использовании сернистого натрия и цинкового купороса, данные смеси реагентов-модификаторов слегка ускоряет его флотацию.

Данные рисунка 5.6(б) указывают на преобладание цинка в трудно- (0,742) и среднефлотируемых (0,257) фракциях, в то время как его содержание в легкофлотируемой

фракции ничтожно мало (0,001) при флотации без реагентов-модификаторов. Применение во флотации II композиций $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{Na}_2\text{S}$ и $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$ снижает долю труднофлотируемых фракций до 0,42 и 0,38 с ростом доли среднефлотируемых до 0,58 и 0,62 о.е. соответственно, а легкофлотируемые фракции полностью отсутствуют. Именно этим объясняется влияние данных смесей реагентов на труднофлотируемые фракции минералов цинка в медно-пиритный концентрат.



(а)



(б)

Рисунок 5.7 – Кинетика флотации железа в медно-пиритный концентрат (а) и распределение по фракциям (б) при добавлении композиций модификаторов в медно-цинковую флотацию

Кинетические кривые флотации железа (рис. 5.7,а) показывают значительное ускорение процесса при добавлении композиций модификаторов в медно-цинковую флотацию по сравнению с контрольным опытом без их применения. Наибольшую скорость флотации железа обеспечивает композиция $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{Na}_2\text{S}$, достигая 50,88% за 5 минут флотации. Минимальный прирост скорости флотации железа отмечен при введении во флотацию II смесей $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{ZnSO}_4$ и $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{ZnSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$.

По данным, представленным на рис. 5.11(б), во всех вариантах эксперимента наблюдается высокая доля труднофлотируемой фракции, особенно в нулевом опыте (0,912 относительных единиц). Однако при добавлении смеси $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$ ее доля значительно снижается до 0,428 относительных единиц соответственно. В то же время доля легкофлотируемой фракции остается наибольшей, достигая 0,221 относительных единиц. Наибольший переход минералов железа в среднефлотируемые фракции (№3 и №4) отмечается при использовании $0,5\text{FeSO}_4+0,25\text{Na}_2\text{S}$, тогда как при введении $0,5\text{FeSO}_4+0,5\text{ZnSO}_4$ возрастает доля этих фракций, но сохраняется высокая доля труднофлотируемых.

Таким образом, анализ кинетики селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата показал, что дозирование реагентов-модификаторов в операцию медно-цинковой флотации увеличивает селективность процесса по меди в медно-пиритной флотации. Наилучшая кинетика флотации меди наблюдается при дозировании смеси железного купороса и сернистого натрия по 50 г/т в коллективный цикл медно-цинковой флотации, что обеспечило доли легко- и среднефлотируемых частиц 0,51 и 0,481 соответственно.

Выводы к главе 5

1. Применение в коллективном цикле флотации колчеданной медно-цинковой руды реагентов-модификаторов флотации минералов меди, цинка и пирита оказало положительное действие в цикле селекции коллективного медно-цинкового концентрата.

2. На основании экспериментальных данных селективной флотации установлено, что наиболее эффективное разделение коллективного медно-цинкового концентрата достигается при введении композиции железного купороса и сернистого натрия по 50 г/т каждого. Данный реагентный режим обеспечил извлечение 86,6% меди в медно-пиритный концентрат, при уровне потерь цинка 26,3%. При этом массовая доля меди в целевом продукте составила 11,6% при содержании цинка 2,1%.

3. При кинетических исследований селективной флотации коллективного концентрата максимальная скорость флотации меди в процессе медно-пиритной флотации достигается при использовании композиции 50 г/т железного купороса и 50 г/т сернистого натрия. Фракционный анализ подтвердил, что в этом случае основная часть минералов меди сосредоточена в средне флотируемой фракции с диапазоном значений константы скорости флотации $0,1 < K < 1 \text{ мин}^{-1}$, и легко флотируемой фракции — $1 < K < 10 \text{ мин}^{-1}$, что обеспечило доли средне- и легкофлотируемых частиц 0,48 и 0,51 относительных единиц соответственно.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

Результаты выполненных теоретических и экспериментальных исследований позволяют сформулировать следующие основные выводы:

1. Медно-цинковые колчеданные руды уральских месторождений относятся к категории труднообогатимых вследствие высокого содержания пирита и тонковкрапленного взаимного сростания сульфидов меди, цинка и железа. Традиционные схемы коллективно-селективной флотации обеспечивают получение кондиционных медных и цинковых концентратов, однако характеризуются значительными потерями ценных компонентов с отвальными хвостами.

2. Теоретически обоснован, экспериментально подтвержден и технологически апробирован эффективный способ повышения селективности флотации медно-цинковых колчеданных руд за счет применения композиций металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием в коллективном медно-цинковом цикле флотации.

3. Композиции металлосодержащих реагентов-модификаторов - железного, цинкового, медного купоросов с сернистым натрием существенно влияют на физико-химические характеристики минеральной поверхности, в том числе на дзета-потенциал, гидрофобность и поверхностную энергию зерен сфалерита и пирита.

4. Методом электроосмоса доказано, что обработка зерен сфалерита раствором со смесью железного купороса и сернистого натрия в соотношении 50 % : 50 % приводит к нейтрализации его поверхностного заряда (дзета-потенциал близок к нулю), что способствует закреплению аполярных форм собирателей. Обработка чистым FeSO_4 , напротив, сообщает поверхности сфалерита выраженный положительный заряд, благоприятствующий адсорбции анионных собирателей. Установлена значительно меньшая чувствительность поверхности пирита к действию исследуемых модификаторов.

5. Методом измерения краевого угла смачивания аполярной органической жидкостью ТГКК в растворе бутилового ксантогената калия, установлен ряд увеличения гидрофобности поверхности сфалерита после предварительной обработки его зерен различными реагентами: $\text{FeSO}_4 < 0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4 < 0,5\text{FeSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,25\text{Na}_2\text{S} < 0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S} < \text{ZnSO}_4 < \text{Na}_2\text{S}$. Закрепление капли аполярной жидкости на поверхности таблетки, спрессованной из зерен пирита, обработанных реагентами модификаторами не наблюдалось ни в воде, ни в растворе бутилового ксантогената калия

6. Результаты потенциометрии и кондуктометрии растворов и жидкой фазы суспензий осадков гидроксидов кальция, железа, цинка и меди подтвердили, что введение в такие суспензии сернистого натрия позволяет направленно регулировать окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), pH и ионный состав пульпы, создавая

восстановительную среду, благоприятную для селективной флотации сульфидов меди и цинка от пирита.

7. Экспериментально определены оптимальные составы растворов из реагентов-модификаторов с сернистым натрием для коллективной медно-цинковой флотации. Наибольшее суммарное извлечение меди и цинка (91,7 % и 44,2 % соответственно) достигнуто при использовании смеси 25 г/т CuSO_4 , 25 г/т ZnSO_4 и 50 г/т Na_2S . Показано, что применение смеси FeSO_4 (50 г/т) и Na_2S (50 г/т) обеспечивает максимальное извлечение меди (92,6 %) при подавлении флотации пирита. Кинетические исследования подтвердили, что использование двухкомпонентной смеси 50 г/т FeSO_4 + 50 г/т Na_2S способствует ускоренной флотации минералов меди и цинка при снижении флотоактивности пирита.

8. На основе симплексного планирования эксперимента разработаны статистические модели, описывающие влияние состава тройных композиций модификаторов ($\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$) на технологические показатели коллективной медно-цинковой флотации. Теоретически и экспериментально определен оптимальный состав реагентной композиции: 25 г/т CuSO_4 + 20 г/т ZnSO_4 + 55 г/т Na_2S , обеспечивающий высокое извлечение меди (91,9 %) и цинка (45 %) в коллективный концентрат при минимальном извлечении железа (12,55 %).

9. Укрупненные лабораторные испытания подтвердили эффективность применения композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов с сернистым натрием в коллективном цикле флотации при дальнейшей селекции коллективного концентрата. Наилучшие результаты селективного разделения коллективного концентрата достигнуты при использовании смеси железного купороса и сернистого натрия в соотношении 50 % : 50 %. Предложенный реагентный режим позволяет повысить селективность разделения медных и цинковых минералов от пирита и сократить потери цветных металлов с хвостами переработки, обеспечив получение медно-пиритного концентрата с содержанием меди 11,6 % при извлечении 86,6 %, с пониженными потерями цинка (26,3 %). Кинетика протекания медно-пиритной флотации подтвердила, что применение композиции 50 г/т FeSO_4 + 50 г/т Na_2S обеспечивает максимальную скорость флотации минералов меди, основная масса которых (~99 %) сосредоточена в легко- и среднефлотируемых фракциях (константы скорости флотации $K = 1\text{--}100 \text{ мин}^{-1}$), при одновременном переводе пирита в категорию труднофлотируемых фракций. Доля средне флотируемой фракции достигает 0,48 относительных единиц, а легко флотируемой 0,51 относительных единиц.

Проведенные исследования показали перспективность применения композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов с сернистым натрием в технологии флотации медно-цинковых колчеданных руд. Разработанные режимы обеспечивают улучшение

технологических показателей коллективно-селективной флотации, повышают эффективность извлечения меди и цинка и способствуют снижению флотоактивности пирита, что открывает возможности для внедрения данных решений в промышленную практику обогатительных фабрик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайбакова Л. Ф. Тенденции и особенности развития мирового и российского рынков меди // Издательский дом «Среда». 2024. - №6. - С. 1–27. DOI 10.31483/r-110291.
2. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2022 году.
3. Бочаров В.А. Комплексная переработка сульфидных руд на основе фракционного раскрытия и разделения минералов // Цветные металлы. 2002. №2 С. 30–33
4. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения полезных ископаемых в 2-х томах. М.: Руда и металлы, 2007. 880 с.
5. Бочаров В.А., Рыскин М.Я., Поспелов Н. Д. Развитие технологии переработки медно-цинковых руд Урала//Цветные металлы. 1979. №10. С. 105–107.
6. Рыков К. Е. Влияние условий образования пирита на его флотационные свойства. Изв. Вузов. «Цветная металлургия», 1962. 1. С. 22–26.
7. Митрофанов С. И. Селективная флотация, изд. «Недра», Москва, 1967. 585 с.
8. Плаксин И. Н. Обогащение полезных ископаемых. Избранные труды. М.: Наука, 1970. 312 с.
9. Молошаг В.П., Грабежев А.И., Викентьев И. В., Гуляева Т. Я. Фации рудообразования колчеданных месторождений и сульфидных руд медно-золото-порфировых месторождения Урала. // Литосфера. № 2. 2004. С. 30–51.
10. Викентьев И. В. Новое в минералогии колчеданных месторождений Урала // Вестник РУДН, серия инженерные исследования, 2009. № 1. С. 17–21.
11. Чантурия Е.Л. Развитие теории и методов модификации технологических свойств минералов в разделительных процессах обогащения труднообогатимых руд цветных и редких металлов. Автореф. докт. дисс. М., МГТУ. 2006.
12. Чантурия Е.Л., Бортников Н.С., Кринов Д.И., Керзин А.Л. О взаимосвязи внутреннего строения, химического состава и технологических свойств пирита на примере Гайского месторождения. ФТПРПИ. 2005. № 3. С. 90–98.
13. Абрамов А. А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Книга 1, том III, Москва, 2005. 575 с.
14. Полькин СИ., Адамов Э. В. Обогащение руд цветных металлов. М.: Недра, 1983. 400 с.
15. Томова И. С., Бочаров В.А. Особенности обогащения цветных металлов на фабриках Скандинавских стран // Цветные металлы. 1989. -№ 11. С. 103–113.
16. Бочаров В.А., Рыскин М.Я. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов. М.: Недра, 1993. 288 с.

17. Абрамов А. А., Леонов СБ. Обогащение руд цветных металлов. М.: Недра, 1991. 407 с.
18. Бочаров В.А. Комплексная переработка руд цветных металлов с применением комбинированных технологий // Обогащение руд. -1997.-№ 3-с.3-6.
19. Бочаров В.А. Комплексная переработка сульфидных руд на основе фракционного раскрытия и разделения минералов // Цветные металлы. -2002. -№2-с.30-37.
20. Околович А.М., Фигурнова Л. И. Особенности флотации сфалерита из полиметаллических сульфидных руд. М.: Наука, 1977. 116 с.
21. Ясинская А. А. О зависимости главнейших физических свойств цинковых обманок от химического состава. Минералогический сб. №5. Львовское геол. о-во, 1951.
22. Соложенкин П.М. Исследования взаимодействия минералов и их парамагнитных центров с флотационными реагентами в процессе флотации руд. - Автореф. докт. дисс. М., Ин-т стали и сплавов, 1971.
23. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения полезных ископаемых. 2-е изд. М.: Недра, 1993. 413 с.
24. Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. М.: Издательство Московского Государственного Горного Университета, 2006. 417 с.
25. Авдохин В.М., Абрамов А. А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М.: Недра, 1989. 232 с.
26. Адамов Э. В. Технология руд цветных металлов. М.: МИСиС, 2007. 515 с.
27. Шубов Л.Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. и др. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Книга 1, М.: Недра, 1990. 400 с.
28. Дуденков С В., Шубов Л. Я. и др. Основы теории и практика применения флотационных реагентов. М.: Недра, 1969. 273 с.
29. Bushnell C.H.G., Krauss C.J., Brawn G. Some reasons for selectivity in copper activation of minerals. - The Canadian Mining bulletin, 1961, v. 54, N 587.
30. Gaudin A.M., Fuerstenau D.W., Mao.G.W. Activation and deactivation studies with copper on sphalerite. - Mining Engineering, 1959, v. II, N 4.
31. Хан Г.А., Gabriелова Л. И., Власова Н. С. Флотационные реагенты и их применение, Москва, «Недра», 1986.
32. Глембоцкий А.В., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1981. 304 с.
33. Бочаров В.А. О совершенствовании технологии обогащения медно-цинковых руд Урала // Цветные металлы. - 1987. - №6. - С. 80–84.

34. Бочаров В.А., Поспелов П. Д. Комплексное использование медно-цинковых руд Урала // Изв. ВУЗ. Цветная металлургия. - 1974. - №21. - С. 22–27.
35. Кисляков Л. Д., Козлов Г. В., Нагирняк Ф.И., и др. Флотация медно-цинковых и медных руд Урала. - М.: Недра, 1966. - 390 с.
36. Справочник по обогащению руд. Основные процессы. - М.; Недра, 1983.
37. Поплаухин А.С., Бабаджан А.А., Аржанников Г.И. Повышение комплексности использования медно-рудного сырья - важнейшее задача обогатителей Урала // Цветная металлургия. - 1979. - №5 - С. 2–8.
38. Абрамов А.А., Горловский СИ., Рыбаков В. В. Обогащение руд цветных и редких металлов в странах Азии, Африки и Латинской Америки. - М.: Недра, 1991.-312с.
39. Серавкин И.Б., Пирожков П. И., Скуратов В. Н. Минеральные ресурсы Учалинского горно-обогатительного комбината. // Башк. кн. изд. - Уфа: 1994.-328с.
40. Совершенствование технологии обогащения медно-цинковых руд на Гайской обогатительной фабрике с целью повышения извлечения металлов и качества концентратов: Отчет о НИР / Ин-т "Унипромедь". Рук. Аржанников Г.И. № ГР 79027606.- Свердловск: 1985. - 153 с.
41. Абрамов А.А. Технология обогащения руд цветных металлов. - М.; Недра, 1983.-334 с.
42. Митрофанов СИ., Митрофанов В. И., Мещанинова В. И. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов.- М.; Недра, 1984.- 116 с.
43. Оптимизация технологических параметров обогащения медно-цинковой руды Александрийского месторождения; Отчет о НИР / Институт "Унипромедь". Рук. Авербух. А.В. - № ГР 1981044551. - Екатеринбург. - 1998. - 102с.
44. Абрамов А.А . Флотационные методы обогащения. - М.: Недра, 1984.-383с.
45. Эйгелес М.А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. М.: Недра, 1977. 216 с.
46. Бородавская М.Б., Горжевский Д.И., Кривцов А. И. Колчеданные месторождения мира. - М: Недра, 1979. - 284 с.
47. Обогащение медно-цинковых руд за рубежом / Обзорная информация: Серия обогащение руд цветных металлов. М.: 1980, вып. 3. - С. 48.
48. Семидалов С.Ю., Блехарская Т. П., Максимова Ю. А. Разработка технологии обогащения труднообогатимых колчеданных руд. //Рациональная переработка руд цветных металлов: Сб. науч. тр. - Свердловск:1990.-С. 45–51.
49. Неваева Л. М. Реагентные режимы флотации медных, медно-молибденовых и медно-цинковых руд за рубежом // Цветные металлы. -1982. -№3 -с.112-116.

50. Тарасов А. В., Бочаров В.А. Комбинированные технологии цветной металлургии. - М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2001. - 304 с.
51. Совершенствование технологии обогащения тонковкрапленных 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.
52. Сабанова М. Н. Технология обогащения медно-цинковой руды месторождения «Юбилейное» в условиях Сибайской обогатительной фабрики / Тезисы Международного совещания «Плаксинские чтения-2010». -с.270-272.
53. Исследование и разработка схемы селективной флотации руды Александрийского месторождения с фракционным выделением природного активированного сфалерита и неактивированного сфалерита в отдельные цинковые концентраты: Отчет о НИР// ФГУП «Институт «Гинцветмет». - М., 2001.
54. Жукова Л. А. Теория статического и динамического осаждения и соосаждения ионов. М.: Энергоиздат, 1981, 80 с.
55. Миненко Владимир Геннадиевич. Научное обоснование и разработка комбинированных процессов глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий. Диссертация ... доктора технических наук. – М.: ИПКОН РАН. – Москва, 2023; 405.
56. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов – 2-е изд., перераб, и доп. / Ю. Г. Фролов – М.: Химия, 1988. – 464 с.
57. Горячев Б. Е., Андрианова Е. С , Шальнов А. С. Исследование смачиваемости поверхности индивидуальных химических соединений // Цветные металлы. 1997. No 11–12, с. 15–17.
58. Горячев Б. Е., Андрианова Е. С , Шальнов А. С. Исследование смачиваемости поверхностей, представленных смесью сульфидных и оксидных химических соединений // Цветные металлы. 1998. No. 1, с. 10–13.
59. Горячев Б. Е., Шальнов А. С , Фокина Е. Е. и др. Флотируемость частиц с химически неоднородной поверхностью и ее связь с физико-химическими характеристиками смачивания // Цветные металлы. 2002. No5,с. 9–13.
60. Фомина О. Н. Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов. М.:Протектор, 2015.- 384 с.
61. Гропянов А.В., Ситов Н.Н. , Жукова М. Н. Порошковые материалы:учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2017. -74 с.

62. Ахметов Аманкельды. Разработка технологии получения порошковых композиционных быстрорежущих сталей. Диссертация ... кандидата технических наук. – М.: НИТУ МИСИС. – Москва, 2023. — 145 с.
63. Годэн А.М. Флотация. - М.: Госгортехиздат, 1959. - 653 с.
64. Митрофанов СИ. Селективная флотация. М.: Недра, 1967. - 584 с.
65. Ребиндер П. А., Липец М. Е., Римская М. М. Физикохимия флотационных процессов. - М.: Metallurgizdat, 1933. - 230 с.
66. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е., Недосекина Т. В. Электрохимические исследования смачивания сульфидных минералов в условиях флотации. Галенит и сульфиды меди. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1996. №1.
67. Чантурия В.А., Лебедев В. Д., Лунин В. Д. и др. Исследование механизма адсорбции ксантогената и его производных на сульфидах при электрохимической обработке флотационных пульп. // Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М.: Наука. 1978. с. 4–7.
68. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А. А., Рубинштейн Ю. Б. и др. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра, 1990. - 301 с.
69. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. / А.Д. Зимон – М.: Химия. – 1974. – с.73.
70. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. – М.: Metallurgy, 1985, – 256 с.
71. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976, – 390 с.
72. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Действие композиций из железного, цинкового купоросов и сернистого натрия на флотацию медно-цинковых колчеданных руд. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023;12:139–151. https://giab-online.ru/files/Data/2023/12/12_2023_139-151.pdf
73. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Роль симплексного планирования эксперимента в совершенствовании прогнозирования и оптимизации составов многокомпонентных систем реагентов-модификаторов при флотации медно-цинковых руд // Проблемы недропользования. 2024. №3. С. 87-98Ю
74. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Моделирование и оптимизация составов трехкомпонентных смесей модификаторов методом симплексного планирования для анализа их влияния на флотацию медно-цинковых колчеданных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 8. – С. 141–152.

75. Бочаров В.А., Агафонова Г. С., Херсонская И.И., Лапшина Г. А., Херсонский М.И., Касьянова Е.Ф., Серебрянников Б.Л., Иванов Н.Ф., Морозов Б.А., Карбовская А.В. Способ флотационного разделения сульфидных медно-цинково-пиритных концентратов, содержащих активированные катионами меди и кальция сульфиды цинка: Патент 2054971 (РФ). 1996.
76. Кокорин А.М., Лучков Н. В., Смирнов А. О. Способ селективного выделения медных минералов в концентраты при обогащении медно-цинковых пирротинсодержащих руд: Патент 242570 (РФ). 2011.
77. Абрамов А. А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. - М.: Недра, 1978. - 280 с.
78. Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек Н.А. и др. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990. - 363 с.
79. Горячев Б. Е. Электрохимическая кинетика формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности халькозина. // Известия высших учебных заведений СССР. Цветная металлургия. 1989. №1, с. 7–12.
80. Горячев Б. Е., Абрамов А. А., Авдохин В.М. О механизме депрессии халькозина цианидами. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1981. №2, с. 95–101.
81. Каковский И.А., Арашкевич В.М. О механизме взаимодействия ксантогенатов с сульфидными минералами. // Цветные металлы. 1963. №6, с. 10–12.
82. Митрофанов СИ. Селективная флотация. М.: Недра, 1967. - 584 с.
83. Самыгин В. Д., Филлипов Л.О., Шехирев Д.В. Основы обогащения руд. - М.: Альтекс, 2003. - 304 с.
84. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов: Теория и практика флотации. - М.: Наука, 1993. - 206 с.
85. Бочаров В.А. Разработка малотоксичных режимов селективной флотации руд цветных металлов на основе изучения механизмов окисления компонентов сульфидной пульпы // Цветные металлы . 1997. №1. - С. 3–5.
86. Кремер В. А. Физическая химия растворов флотационных реагентов. М.: Недра, - 1981. 199 с.
87. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. М.: Недра, 1977. - 191 с.
88. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. М.: Недра, 1978. - 280 с.

89. Елисеев Н. И., Свалов С.А., Кирбитова Н. В. К вопросу об окислении сульфидных минералов во флотационных системах // Горный журнал. 1986. - №5. - С. 103–107.
90. Храменкова О. П. Роль пирита в окисляемости сульфидных руд /Повышение эффективности добычи и обогащения руд цветных металлов. Сб. науч. тр. "Унипромедь". Свердловск: 1980. - С. 107–109.
91. Корюкин Б.М., Качалов В. П., Яценко В. А., Аксеньюшкина М.В. О влиянии некоторых факторов на сорбцию бутилксантогената калия сульфидными минералами /Создание прогрессивных технологий переработки медно-цинковых руд. Сб. науч. тр. "Унипромедь". Свердловск: 1987. - С. 24–30.
92. Глембоцкий А.В. Некоторые пути изыскания селективных реагентов собирателей для флотации бедных руд цветных и редких металлов // Обогащение бедных руд. М.: Наука, - 1973. - С. 18–27.
93. Рябой В.И., Богданов О. С., Зуев В. В. Хемосорбция реагентов на минералах, как процесс образования поверхностных соединений с координационной связью (гипотезы о механизме действия флотореагентов). Труды ин-та Механобр. Л.: - 1977, вып. 145. - С. 59–89.
94. Захарченко В. Н. Коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1989. - 238.
95. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974, - 416 с.
96. Мелик-Гайказян В. И., Гольман А. М., Каковский И. А. и др. Физико-химические основы теории флотации. - М.: Наука, 1983. - 264 с.
97. Плаксин И. Н., Шафеев Р.Ш. О влиянии поверхностных свойств сульфидных минералов на адсорбцию флотационных реагентов.//Сб. Обогащение руд и углей. АН СССР. 1963, с. 81–90.
98. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. - М.: Недра, 1977. - 191 с.
99. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А. А., Рубинштейн Ю. Б. и др. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра, 1990. - 301 с.
100. Горячев Б. Е. Развитие физико-химических основ смачивания и флотационного поведения сульфидных минералов с химически неоднородной поверхностью. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – М: ИПКОН РАН, 2005. С. 33.
101. Ф. А. Алиев, Т.А. Холмуродов, С. А. Ситнов, М.А. Варфоломеев, А.В. Вахин. Смачивающие свойства породы и методы его определения: учебно-методическое пособие. – Казань: Издательство Казанского университета, 2022. – 25 с.

102. Горячев Б. Е. Поверхностное натяжение границ раздела диксанта-генид-воздух и диксантогенид-вода. – 2006 // Цветные металлы. – № 11. – С. 11–14.
103. Морозов В. И., Чантурия В.А., Двойченкова Г. П., Чантурия Е.Л. Анализ гидрофобных взаимодействий в системе “алмаз – органическая жидкость – неорганический люминофор” при модифицировании спектрально-кинетических характеристик алмазов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2022. – № 2. – С. 94–104.
104. Мазур О. С. Электрокинетические исследования осадков ксантогенатов и дитиофосфатов цинка и железа, и солей модификаторов флотации медно-цинковых колчеданных руд. Выпускная квалификационная работа магистра. – М.: НИТУ «МИСиС», 2017. – 103 с.
105. ГОСТ Р 8.887–2015 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Потенциал электрокинетический (дзета-потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения.
106. Хомушку А.О. Методы экспериментального определения поверхностного натяжения жидкостей. Международный научный журнал «ВЕСТНИК НАУКИ». – 2024. №1 (70) Том 2. С 795–804. – С. 795–804.
107. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М., «Химия», 1974. – 416 с.
108. Речкалов В.Г., Ушаков В. Л., Пызин Г.П., Бескачко В.П. Компьютерная обработка изображения в методе определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости по форме поверхности капли // Вестник ЮжноУральского гос. ун-та. Серия: Математика. Механика. Физика. - 2010. - № 30 (206).
109. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Действие композиций из железного, цинкового купоросов и сернистого натрия на флотацию медно-цинковых колчеданных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 12. – С. 139–151. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_12_0_139.
110. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976, – 390 с.
111. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. – М.: Metallurgia, 1985, – 256 с.
112. Хтет Зо У, Горячев Б. Е. Оптимизация составов многокомпонентных смесей реагентов-модификаторов при флотации медно-цинковых руд на основе симплексного планирования эксперимента. Материалы II Всероссийской научно-практической конференции, Иркутск, 2024. – С. 96–101.
113. Чжо Зай Яа. Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации сфалерита на основе соединений

железа (II), меди (II) и цинка. диссертация ... кандидата технических наук : 25.00.13. – М.: МИСиС, 2018. – С. 227.

114. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Моделирование и оптимизация составов трехкомпонентных смесей модификаторов методом симплексного планирования для анализа их влияния на флотацию медно-цинковых колчеданных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 8. – С. 141–152. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_8_0_141.

115. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Роль симплексного планирования эксперимента в совершенствовании прогнозирования и оптимизации составов многокомпонентных систем реагентов-модификаторов при флотации медно-цинковых руд // Проблемы недропользования. 2024. №3. С. 87–98. <https://elibrary.ru/item.asp?id=73533569>

116. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Действие композиций металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов при флотации медно-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 11. – С. 128–142. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_11_0_128. <https://elibrary.ru/item.asp?id=59373902>

117. Наинг Лин У. Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации пирита на основе соединений железа (II) : диссертация ... кандидата технических наук : 25.00.13. – М.: МИСиС, 2015. – С. 142.

118. Okafor F. O., Oguaghamba O. A., 2009. Procedure for optimization using Scheffe's models. Journal of Engineering Science and Application (JESA), Vol. 7, No. 1, pp. 36–47.

119. Шехирев Д.В., Смайлов Б.Б. Кинетика извлечения частиц различного минерального состава при флотации свинцово-цинковой руды. Обогащение руд. 2016;2:20–27.

120. Шехирев Д.В., Смайлов Б.Б., Мураитов Д., Думов А.М. Оценка обогатимости флотационным методом на основе анализа распределения по фракциям флотируемости. Обогащение руд. 2017;4:28–36.

121. Шехирев Д.В. Методика расчета распределения материала по флотируемости. Обогащение руд. 2022;4:27–34.

122. Белоглазов И. Н. Уравнение кинетики флотационного процесса. Журнал «Записки Горного института». 2008;177:129–132.

123. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Моделирование и оптимизация составов трехкомпонентных смесей модификаторов методом симплексного планирования для анализа их влияния на флотацию медно-цинковых колчеданных руд // Горный информационно-

аналитический бюллетень. – 2024. – № 8. – С. 141–152. https://giab-online.ru/files/Data/2024/8/08_2024_141-152.pdf

124. Афонин Ю. С., Дубровин В. И. Моделирование составов смесей методом симплексных решеток // Радиоэлектроника. Информатика. Управление. – 2004. – № 2. – С. 60–63.

125. Пье Ч.Ч., Чжо З.Яа., Горячев Б. Е. Исследование действия композиций металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации ме дно-цинковых руд на селективную флотацию медно-цинковых концентратов // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2024. – № 2. – С. – 306–317.

126. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Действие композиций металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металловпри флотации медно-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 11. – С. 128–142. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_11_0_128. <https://elibrary.ru/item.asp?id=59373902>

127. Заварухина Е.А., Орехова Н.Н. Влияние дополнительного собирателя на селективность флотационного разделения сульфидов меди и цинка // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – № 3. – С. 305—311.

128. Бочаров В.А., Агафонова Г. С., Херсонская И.И., Лапшина Г. А., Херсонский М.И., Касьянова Е. Ф., Серебрянников Б.Л., Иванов Н.Ф., Морозов Б.А., Карбовская А.В. Способ флотационного разделения сульфидных медно-цинково-пиритных концентратов, содержащих активированные катионами меди и кальция сульфиды цинка: Патент 2054971 (РФ). 1996.

129. Зимбовский И.Г. Современные реагенты-собиратели для флотации медно-цинковых сульфидных руд. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013;5:117–122.

130. Мамонов С. В., Волкова С. В., Чинова Н.Б., Хисамова А.С., Горайчук П.К. Совершенствование технологии обогащения медно-цинковой руды колчеданного месторождения Уральского типа. Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2023;3:86—96.

131. Зимин А. В., Арустамян М.А., Калинин Е.П., Соловьева Л. М., Немчинова Л. А. Классификация технологических схем флотационного обогащения колчеданных медных и медно-цинковых руд. Горный журнал. 2012;11:28–33.

132. Кокорин А.М., Лучков Н. В., Смирнов А. О. Способ селективного выделения медных минералов в концентраты при обогащении медно-цинковых пирротинсодержащих руд: Патент 242570 (РФ). 2011.

133. Каюмов А. А. Повышение эффективности флотации теннантита из колчеданной медно-цинковой руды на основе селективных реагентных режимов флотации : диссертация ... кандидата технических наук. – М.: НИТУ «МИСиС», 2019. – С.168.
134. Чжо Зай Яа. Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации сфалерита на основе соединений железа (II), меди (II) и цинка. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М.: МИСиС, 2018. – С. 26.
135. Со Ту. Повышение эффективности флотации сфалерита из медно-цинковых руд тиольными собирателями на основе анализа кинетики и фракционной селективности минерализации воздушно-дисперсной фазы : диссертация ... кандидата технических наук. – М.: НИТУ «МИСиС», 2016;11.
136. Николаев А. А., Со Ту, Горячев Б. Е. Исследование закономерностей кинетики флотации неактивированного сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей флотометрическим методом. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015;6:86–95.
137. Шехирев Д.В., Смайлов Б.Б. Кинетика извлечения частиц различного минерального состава при флотации свинцово-цинковой руды. Обогащение руд. 2016;2:20–27.
138. Шехирев Д.В., Смайлов Б.Б., Мураитов Д., Думов А.М. Оценка обогатимости флотационным методом на основе анализа распределения по фракциям флотируемости. Обогащение руд. 2017;4:28–36.
139. Шехирев Д.В. Методика расчета распределения материала по флотируемости. Обогащение руд. 2022;4:27–34.
140. Белоглазов И. Н. Уравнение кинетики флотационного процесса. Журнал «Записки Горного института». 2008;177:129–132.
141. Флотация в теории и на практике [Текст] / В. Люйкен, Е. Бирбрауэр ; под ред. и доп. инж. Г. П. Унгер. - Москва ; Ленинград ; Гос. науч.-техн. горно-геол.-нефт. изд-во, 1933 (Л. : тип. им. Евг. Соколовой). - Обл., 212 с.
142. Зимбовский Илья Геннадьевич. Физико-химическое обоснование нового реагента собирателя класса пиразола при флотационном разделении сульфидов медно-цинковых руд: диссертация кандидата технических наук. – М.: ИПКОН РАН, 2013. – С. 124.
143. Пье Чжо Чжо. Действие композиций металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов при флотации медно-цинковых руд. Диссертации ... кандидата технических наук. – М.: МИСиС, 2025. – С. 176.
https://misis.ru/files/30993/Диссертация_Пье_Чжо_Чжо.pdf

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Качество жидких продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля из
высокосернистой нефти

<https://www.neftemagnat.ru/enc/272>

А — сырье — высокосернистый газойль (3,0—3,1% S); Б — то же, после гидроочистки (0,30–0,36% S)

	Бензин		Легкий газойль		Тяжелый газойль	
Показатели						
	А	Б	А	Б	А	Б
Октановое число (моторный метод)	78,5	78,6	—			
Цетановое число	—	—	41	39	-	-
Плотность ρ ! °	0,760	0,760	0,920	0,892	0,960	0,900
Фракционный состав, °С						
н, к.	45—48	48	230	228	268	270
50%	133—	142	286	282	420	400
	134					
90%	173—	187	344	339	472	430
	182					
Содержание серы, % (масс.)	0,42—	0,005—	2,50	0,13—	2,84	0,34
	0,45	0,01		0,16		
Коксуемость, % (масс.)	—	—	0,11	0,08	0,57—	0,26—
					1,80	0,51
Углеводородный состав,					*	
% (масс.)			7,9—			
непредельные	22,2	15 •		6,3	'	
			9,5	9,3—		
нафтены	12,6	15	7,8—	12,3		32,5
парафины	45,5	43—40	25,2—	30,7—		
			27,4	34,2		
в том числе:	(40,2)					
изоостроения		•—	—	—	-	—
ароматические	19,7	27—30	55,3—	53,7—	67,2	51,4
			56,7	47,2		

Содержание ароматических углеводородов в тяжелом газойле, который при ограниченном содержании серы в исходном сырье каталитического крекинга может быть использован для получения термогазойля (стр. 82) или электродного кокса.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Результаты минералогического анализа проб медно-цинковых колчеданных руд

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. Н.М.ФЕДОРОВСКОГО»
(ФГБУ «ВИМС»)
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ
119017 Россия, Москва, Старомонетный пер., 31, стр. 1. Тел. (495) 950-35-12, (495) 950-34-85; эл. почта vims-rentgen@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ

Зав. минералогическим отделом

Е.Г. Ожогина

«25» декабря 2024 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-Р-1
---	-------------

25 декабря 2024 г.

На 1-м листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСиС Горячев Б.Е.
Объект испытаний	Руда
Образец	Порошковая проба
Дата получения образца	22.11.2024
Маркировка заказчика	Полиметаллическая руда
Кол-во образцов	1
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Рентгенографический фазовый
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ №191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта»
Оборудование	Рентгеновский дифрактометр Tongda TD-3700 (Dandong Tongda Science&Technology Co., Ltd., Китай). Монохроматизированное CuK α -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: V=40kV, I=30mA, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг 0,02 град 2 θ , время набора импульсов 1,0 с; с-во о поверке № С-А/02-11-2024/386831921 до 01.11.2025. Прибор комбинированный Testo 608-H1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/07-05-2024/337428616, до 06.05.2025
Дата проведения испытаний	15.12.2024 - 23.12.2024

Результаты испытаний

№	Минерал	Теоретическая формула	Массовая доля, %
1.	Пирит	FeS ₂	61
2.	Халькопирит	CuFeS ₂	3
3.	Сфалерит	ZnS	5
4.	Тетраэдрит	(Cu,Fe,Zn,Ag) ₂₄ (Sb,As) ₈ S ₂₆	0.5
5.	Кварц	SiO ₂	21
6.	Кальцит	Ca(CO ₃)	3
7.	Барит	BaSO ₄	2
8.	Хлорит	(Mg,Fe) _{4,75} Al _{1,25} (Si _{2,75} Al _{1,25} O ₁₀)(OH) ₈	2
9.	Иллит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	1
Сумма кристаллических фаз			98,5

Примечания: 1. Данные анализа относятся к IV категории точности рядовой минералогический анализ (ОСТ41-08-266-04).
2. Возможно присутствие в пробе кубанита, марказита, вюрцита в количествах на уровне порога обнаружения методом.

Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено

Исполнитель

Конец протокола

А.В. Дорохова

А.В. Дорохова



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Е.Г. Ожогина
«31» января 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-1
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	1
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минералогический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минералогическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51 (Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-H1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	84,00
2	Кварц	15,00
3	Прочие: халькопирит, блеклая руда	1,00
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

*Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено*

Исполнитель

Астахова

Конец протокола

Астахова Ю.М.



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Е.Г. Ожогина
«31» января 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-2
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	2
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51(Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-N1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	75
2	Кварц	20
3	Карбонат	3
4	Прочие: халькопирит, галенит, сфалерит	2
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

*Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено*

Исполнитель

Астахова
Конец протокола

Астахова Ю.М.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО»
(ФГБУ «ВИМС»)

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

119017 Россия, Москва, Старомонетный пер., 31, стр. 1. Тел. (495) 950-35-12, (495) 950-34-85; эл. почта: vims-rentgen@mail.ru



УТВЕРЖДАЮ

Зав. минералогическим отделом

Е.Г. Ожогина
Е.Г. Ожогина
«31» января 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-3
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	3
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51 (Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-H1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	91
2	Кварц	6
3	Халькопирит	1,5
4	Карбонат	1
5	Прочие: карбонат, блеклая руда, барит	0,5
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

*Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено*

Исполнитель

Астахова Ю.М.

Астахова Ю.М.

Конец протокола



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Е.Г. Ожогина
«*31*» *января* 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-4
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	4
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минералогический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минералогическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51 (Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-H1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	77
2	Кварц	16
3	Сфалерит	3
4	Карбонат	2
5	Галенит	1,5
6	Халькопирит	0,5
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено

Исполнитель

Астахова Ю.М.
Конец протокола

Астахова Ю.М.



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Е.Г. Ожогина
«*31*» *января* 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-5
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	5
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51 (Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-H1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	92
2	Кварц	5
3	Халькопирит	1,5
4	Блеклая руда	1
5	Прочие: карбонат, галенит	0,5
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

*Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено*

Исполнитель

Астахова
Конец протокола

Астахова Ю.М.



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом

Ожогина
«31» января 2025 г. Е.Г. Ожогина

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-6
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	6
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Опτικο-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51(Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-H1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	75
2	Кварц	22
3	Халькопирит	1,5
4	Прочие: сфалерит, серицит, хлорит, блеклая руда	1,5
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

*Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено*

Исполнитель

Астахова

Астахова Ю.М.

Конец протокола



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Ожогина
«31» января 2025 г. Е.Г. Ожогина

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-7
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	7
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51(Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-N1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	74
2	Кварц+серицит	20
3	Халькопирит	3
	Блеклая руда	1,5
4	Карбонат	1,5
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

*Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено*

Исполнитель

Астахова
Конец протокола

Астахова Ю.М.



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом

Е.Г. Ожогина
«*31*» *января* 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-8
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	8
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51(Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-N1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	73
2	Кварц	23
3	Сфалерит	2,5
4	Халькопирит	1
5	Прочие: барит, карбонат, галенит	0,5
	Сумма:	100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено

Исполнитель

Астахова Ю.М.
Конец протокола

Астахова Ю.М.



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Е.Г. Ожогина
«31» января 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-9
---	--------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	9
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Опτικο-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51(Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-N1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	81
2	Кварц	14,5
3	Халькопирит	2
4	Блеклая руда	1,5
5	Карбонат	1
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

*Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено*

Исполнитель

Астахова Ю.М.
Конец протокола

Астахова Ю.М.



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Е.Г. Ожогина
« 31 » *января* 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-ОП-10
---	---------------

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	10
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Опτικο-петрографический, минераграфический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минераграфическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51(Япония). Объект-микрометр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-N1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

№ п/п	Минеральный состав	Массовая доля, %
1	Пирит	96
2	Кварц	2
3	Халькопирит	1
4	Блеклая руда	0,5
5	Карбонат	0,5
Сумма:		100,00

Примечание 1: Результаты анализа относятся к V категории точности, полуколичественный минералогический анализ (ОСТ 41-08-266-04).

Результаты испытаний относятся только к образцу, предоставленному заказчиком, прошедшему испытания
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено

Астахова

Исполнитель

Астахова Ю.М.

Конец протокола

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ



МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения диссертационной работы аспиранта Хтет Зо У:

***Способ дозирования смеси неорганических
реагентов-модификаторов
разнонаправленного действия при
флотации сульфидов цветных металлов***

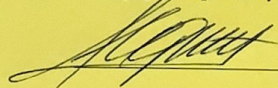
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: Хтет Зо У,
Чжо Зай Яа,
Николаев Александр Александрович,
Горячев Борис Евгеньевич,
Конюхов Юрий Владимирович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 14-654-2025 ОИС от “ 14” октября 2025г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/