На правах рукописи

Со Ту

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИ СФАЛЕРИТА ИЗ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД ТИОЛЬНЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ И ФРАКЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОЗДУШНО-ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Специальность

25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель:	Николаев Александр Александрович кандидат технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	
Курков Александр Васильевич	доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского», г. Москва, заместитель генерального директора по технологии
Иванова Татьяна Анатольевна	кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем комплексного освоения недр РАН», старший научный сотрудник
Ведущая организация	Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГУП ЦНИГРИ), г. Москва.

Защита диссертации состоится «01» марта 2017 года в 14-30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте http://www.misis.ru/.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан « » декабря 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Сульфидные медно-цинковые руды России являются комплексным и труднообогатимым минеральным сырьем. Основной технологией обогащения таких руд является флотация. В настоящее время совершенствование технологии флотации такого минерального сырья проводится по нескольким направлениям: изучение реагентных режимов флотации минералов и руд, подбор более совершенного флотационного оборудования или схемных решений. Изучение реагентного режима флотации часто сводят к подбору реагентов и их расходов для достижения максимально возможных показателей обогащения. Вместе с тем, кинетика флотации является одним из «инструментов», позволяющих повысить технологические показатели и эффективность флотационного обогащения. Большой вклад в развитие данного направления внесли ученые И.Н. Плаксин, В.И. Классен, В.А. Мокроусов, К.Ф. Белоглазов, С.И. Митрофанов, О.С. Богданов, О.Н. Тихонов, А.Д. Погорелый, В.А. Чантурия, А.А. Абрамов, В.А. Бочаров, В.Д. Самыгин, С.А. Кондратьев, В.З. Козин, Ю.Б. Рубинштейн и другие.

Кинетика минерализации пузырьков зависит от режимных и гидродинамических факторов, а на макроуровне влияет на кинетику флотации минералов и технологические показатели обогащения. Поэтому изучение кинетики флотации минералов, скорости минерализации пузырьков воздуха при использовании собирателей и их композиций с целью повышения технологических показателей флотационного обогащения является актуальной методикой, позволяющей в комплексе с другими методами исследований решать задачу повышения эффективности и оптимизации флотации сульфидных минералов из колчеданных медно-цинковых руд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.», проект «Комбинированная технология комплексной переработки трудообогатимых руд и техногенного сырья цветных н благородных металлов» RFMEF157514X0085.

Цель работы – повышение эффективности флотации сфалерита на основе анализа кинетики и фракционной селективности флотации минералов при использовании тиольных собирателей и их композиций.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение кинетики флотации мономинеральных фракций неактивированного сфалерита, пирита тиольными собирателями для выбора композиции собирателей, состоящей из сильного и

слабого собирателя, обеспечивающей наибольшую разницу в кинетике извлечения между сфалеритом и пиритом;

- изучение адгезии сфалерита к воздушной фазе после обработки его поверхности растворами сильных или слабых тиольных собирателей;

- исследование кинетики минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита флотационной крупности при использовании тиольных собирателей и их композиций с разным соотношением сильного и слабого собирателя в них;

- выбор собирателей (композиций) и разработка реагентного режима флотации колчеданной медно-цинковой руды в цикле коллективной и медно-цинковой флотации, обеспечивающих повышение технологических показателей флотации.

- проведении укрупнено-лабораторных испытаний реагентных режимов коллективной и медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды.

Методы исследований. Для решения поставленных задач были использованы следующие современные методы исследований: рентгено-флюоресцентная спектрофотометрия спектрофотометр ElvaX (ООО Элватех, Украина), минералогический анализ проводили с использованием комплекса MLA System Quanta 650 (FEI, США); оценку шероховатости поверхности аншлифа сфалерита проводили на оптическом профилометре Veeco WYKO NT1100 (Veeco Instruments, США); измерение удельной поверхности сфалерита и пирита проводили с использованием прибора удельной поверхности минералов NOVA 1200 (Quantachrome, США); оценку минерализации пузырька воздуха в динамических условиях проводили на экспериментальной установке, методы пенной флотации и флотометрического анализа.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и результатов исследования обеспечивается значительным объемом лабораторных экспериментов, статистической обработкой полученных результатов и подтверждается сходимостью экспериментальных данных с расчетными.

Научная новизна работы:

1. Установлены кинетические зависимости минеральной нагрузки пузырька воздуха от времени минерализации в динамическом режиме и определены константы интенсивности минерализации воздушно-дисперсной фазы зернами сфалерита флотационной крупности в условиях использования композиций собирателей, состоящих из сильного и слабого собирателя.

2. Определена работа адгезии поверхности сфалерита к воздушной фазе после обработки его поверхности сильным или слабым собирателем, позволяющая произвести научно обоснованный выбор собирателя на основе энергетических показателей межфазного взаимодействия.

3. Установлена взаимосвязь между извлечением сфалерита и селективностью процесса флотации по отношению к пириту при использовании тиольных собирателей и их композиций, что позволяет предложить критерий фракционной селективности, рассчитываемый, как разность долей трудно флотируемых фракций сфалерита и пирита или средне флотируемых фракций сфалерита и пирита.

Практическая значимость работы.

Разработан реагентный режим флотации колчеданных руд с использованием композиции собирателей в коллективном и медно-цинковом циклах флотации, включающий использование в качестве собирателя в коллективном цикле флотации композиции дитиофосфата с тионокарбаматом и бутилового ксантогената калия, а в медно-цинковом цикле флотациии композиции дитиофосфатов натрия с тионокарбаматом, что позволило:

- достичь повышения суммарного извлечения меди, цинка с учетом извлечения железа в коллективный концентрат на 44,43% по сравнению с базовым режимом, когда в качестве собирателя использован бутиловый ксантогенат калия;
- достичь повышения суммарного извлечения меди, цинка с учетом извлечения железа в медно-цинковый концентрат на 32,05% по сравнению с базовым режимом, когда в качестве собирателя использован бутиловый ксантогенат калия.

На защиту выносятся:

- установленные кинетические зависимости минеральной нагрузки воздушно-дисперсной фазы зернами сфалерита от времени минерализации в динамическом режиме и интенсивности минерализации воздушно-дисперсной фазы зернами сфалерита флотационной крупности композициями, состоящими из сильного и слабого собирателей;

- результаты работы адгезии сфалерита к воздушной фазе после обработки его поверхности сильным или слабым собирателем (бутиловым ксантогенатом калия или дитиофосфатом натрия) и выбор собирателей;

- принципы выбора типа собирателя и соотношения собирателей в композиции (ксантогенаты, дитиофосфаты, тионокарбаматы) для флотации сфалерита на основе анализа критерия фракционной селективности;

- результаты укрупненных исследований по флотации колчеданной медно-цинковой руды в коллективном и медно-цинковом циклах при выбранных реагентных режимах.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на Международных научных конференциях ИПКОН РАН «Проблемы освоения недр в XX веке глазами молодных» 2014 г. Москва; Международных научных конференциях ИПКОН РАН «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодных» 2015 г; «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Материалы XVIII

Международной научно-технической конференции, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», 2013 г. Екатеринбург; «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Материалы XX Международной научно-технической конференции, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», 2015 г. Екатеринбург; научных конференциях «Неделя Горняка» 2014 г. Москва; научных конференциях «Неделя Горняка» 2015 г. Москва; X Конгресс обогатителей стран СНГ, 2015 г. Москва.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях рекомендованных ВАК – 4, в прочих печатных изданиях – 6, одно ноу-хау. Всего – 11 научных работ.

Структура работы и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 65 наименований. Диссертация содержит 111 страниц, 7 таблиц, 34 рисунков и одно приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы, сформулирована цель, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен аналитический обзор литературы по теме исследования, рассмотрены вопросы флотации сульфидов цинка и железа, описаны их основные физические и флотационные свойства, композиции собирателей для флотации, приведены основные реагентные режимы флотации сульфидных руд в медно-цинковом и пиритном циклах.

Пирит достаточно хорошо флотируется ксантогенатами и дитиофосфатами в слабокислой или нейтральной среде. В щелочной среде флотация неактивированного пирита ухудшается, а депрессия происходит в сильно щелочной известковой среде. Дитиофосфаты и дитиокарбоматы сорбируются на пирите в значительно меньшей степени, чем на халькопирите, поэтому их применение часто бывает более предпочтительным при селективной флотации сульфидных медно-пиритных руд. Пирит сравнительно быстро окисляется, при этом на его поверхности в зависимости от pH и окислительнов-осстановительного потенциала образуются гидроокись железа, карбонаты железа и хорошо растворимые соединения железа.

Флотационные свойства сфалерита зависят не только от содержания примесного железа в его составе, но и формы его нахождения в минерале (изоморфная примесь, эмульсионная вкрапленность пирротина). При изоморфной форме примесного железа с уменьшением его содержания флотируемость сфалерита повышается.

Медно-цинковые руды относятся к труднообогатимым, так как они представляют сложный минеральный комплекс, содержащий сульфиды меди, цинка, железа, породообразующих минералов. Трудности флотации таких руд вызваны близостью флотационных свойств сульфидных минералов, сложным ионным составом жидкой фазы пульпы.

Сульфидные медно-цинковые руды обогащают по схемам прямой селективной или коллективно-селективной флотации. При обогащении первичных вкрапленных и сплошных колчеданных руд с невысоким содержанием вторичных сульфидов меди или слабой активацией сульфидов цинка, возможностью раскрытия минералов без чрезмерно тонкого измельчения применяют схему прямой селективной флотации с последовательным выделением медного, цинкового и пиритного концентратов. В случае наличия в рудах вторичных и легко окисляемых минералов меди, активированного сфалерита используют коллективную схему флотационного обогащения.

Основным собирателем для флотации сульфидных медно-цинковых руд России являются ксантогенаты. Эти реагенты относят к сильным собирателям, обладающим высокой собирательной способностью по отношению к сульфидным минералам, что делает их малоселективными. Другим распространенным классом собирателей являются дитиофосфаты щелочных металлов, которые обладают меньшим собирательным действием к сульфидам и более селективны.

В последнее время появилось значительное количество работ, рассматриваюших возможность повышения селективности флотации руд цветных металлов за счет использования композиций собирателей, как ионогенных (ксантогенаты, дитиофосфаты, тиокарбаматы) так и неионогенных (тионокарбаматы), которые позволяют улучшить показатели селективной флотации руд.

Во второй главе приведены методы и методики исследований. Результаты минералогического анализа проб пирита и сфалерита приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Минеральный состав пробы пирита и сфалерита

Название	Массовая доля, %
Проба пирита	
Пирит	94,99
Галенит	0,29
Кварц и алюмосиликаты	3,78
Карбонаты железа, магния, природное железо	0,02
Борнит	0,14
Рутил	0,02
Другие	0,76
Итого	100
Проба сфалерита	
Сфалерит	92,71
Галенит	6,9
Кальцит	0,39
Итого	100

Результаты минерального анализа показывают, что проба пирита не содержит минералов, влияющих на его флотируемость. Основной примесью в пробе сфалерита является галенит, который может влиять на флотируемость сфалерита.

Дробление руды проводили в лабораторной щековой дробилке, измельчение – в шаровых мельницах. Рассев материала вели на стандартном наборе сит, используя механический встряхиватель.

Экспериментально определена шероховатость поверхности аншлифа сфалерита, использованного для изучения характеристик смачивания. Определение массовых долей меди, цинка и железа в пробах колчеданной медно-цинковой руды и продуктах ее флотационного обогащения проводили на рентгено-флуоресцентном спектрометре.

Измерение pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы проводили с использованием лабораторного иономера И-160М.

Смачивание поверхности сфалерита каплей воды на воздухе проводили после кондиционирования его поверхности с растворами собирателей заданной концентрации, после чего проводили расчет работы адгезии.

Изучение кинетики минерализации пузырька воздуха в динамических условиях проводилось на экспериментальной установке, состоящей из кюветы с плоско параллельными стенками, в которую заливалась суспензия сфалерита, миикрошприца для ввода пузырька газа в ее верхнюю часть, магнитной мешалки и системы для оптического увеличения и цифрового фотографирования изображений, подключенной к персональному компьютеру. Суспензию сфалерита флотационной крупности перемешивали в растворах тиольных собирателей и их композиций, изменяя время перемешивания. После чего анализировали факт и количество минеральной нагрузки на пузырьке воздуха. Схема установки и методика изучения кинетики приведены в работе.

Пенную флотацию минералов вели в механической флотационной машине с объемом камеры 50 $см^3$ при постоянном расходе воздуха. Навеску минерала крупностью –0,071+0,044 мм (5г) загружали в камеру флотационной машины, pH=8–12 при постоянном расходе собирателя и пенообразователя.

Минералы перемешивали с водой заданного pH = 8-12, с последующим добавлением собирателей или их композиции. В качестве собирателей использовали бутиловый ксантогенат калия, бутиловый дитиофосфат натрия, композицию изобутилового дитиофосфата и тионокарбаматов (MTF), композиции бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата, бутилового ксантогената калия и MTF, бутилового дитиофосфата натрия и MTF с разным соотношением собирателя в композиции. В качестве пенообразователя использовали Т-80.

Подготовленную для флотации навеску минерала (5 г) помещали в камеру флотационной

машины, заливали водой заданного объема и pH. Проводилось последовательное кондиционирование навески минерала с водой (3 мин), собирателем (5 мин) и пенообразователем (1 мин), после чего снимали кинетику флотации каждого минерала, для чего вели пенную флотацию с порционным съемом пенного продукта. Общее время флотации составило 5 мин.

Для флотометрических анализов кинетики флотации минералов использовали программу Spectr, разработанную Д.В. Шехиревым (кафедра ОПИ НИТУ «МИСиС»), позволяющую по данным кинетики флотации рассчитать спектры флотируемости.

Укрупненные лабораторные исследования по флотации сульфидной медно-цинковой руды проводили в большеобъемных флотационных машинах механического типа «Механобр».

В третьей главе представлены результаты исследований смачивания водой поверхности аншлифа сфалерита (шероховатость поверхности Ra = 811,55 нм), обработанного в растворах сильного и слабого тиольного собирателя, расчета работы адгезии и результаты кинетики минерализации пузырька воздуха при использовании композиций собирателей бутилового ксантогената калия (BX), дибутилдитиофосфата натрия (Af) и их композиций. Данные собиратели являются самыми распространенными, широко используемыми в практике флотации сульфидных руд и не дорогими по сравнению с другими собирателями.

Полученные значения краевых углов смачивания поверхности аншлифа сфалерита водой после кондиционирования с растворами сильного (BX) и слабого (Af) собирателя (таблица 2).

Таблица 2 – Краевой угол смачивания и удельная работа адгезии воздуха к поверхности неактивированного сфалерита в растворах собирателей

Собиратель	pH = 8				pH = 10			
	c=0,01%		c=0,1%		c=0,01%		c=0,1%	
	θ,°	W_a, эрг/см^2	θ,°	W_a, эрг/см^2	θ,°	W_a, эрг/см^2	θ,°	W_a, эрг/см^2
BX	75,5	54,53	93,50	77,18	90,00	72,74	95,50	79,72
Af	80,25	60,42	86,50	68,30	81,00	61,36	93,00	76,55

Для оценки эффективности действия собирателей необходимо определить работу адгезии, так как краевой угол смачивания не позволяет оценить энергетику взаимодействия воздушный фазы с поверхностью минерала.

Удельная работа адгезии поверхности твердого тела к воздуху рассчитана по известной формуле:

$$W_a = \gamma_{ж-г}(1-\cos\theta) \quad (1)$$

где $\gamma_{г\text{-}ж}$ – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела фаз «жидкость-газ» ($\gamma_{вода\text{-}воздух}$=72,8 эрг/см^2); θ – краевой угол смачивания.

При pH=8 с увеличением концентрации растворов собирателей с 0,01% до 0,1% работа адгезии воздуха к поверхности неактивированного сфалерита увеличивалась для BX (ΔW_a = 22,6 эрг/см^2), а для Af (ΔW_a = 7,88 эрг/см^2). В более щелочной среде аналогичное повышение концентрации приводило к повышению работы адгезии для BX (ΔW_a =6,97 эрг/см^2) и для Af (ΔW_a = 15,19 эрг/см^2).

Показано, что с увеличением концентрации собирателя и увеличением pH среды адгезия поверхности минералов и воздушный фазе изменяется по разному.

То есть при малых концентрациях собирателя в слабощелочной среде, например в цикле коллективной флотации (pH = 8), лучшим с точки зрения флотируемости сфалерита должен быть Af, так как работа адгезии поверхности сфалерита к воздуху на 4,75 эрг/см^2 выше, чем для BX. При больших расходах собирателя, соответствующего высоким концентрациям его в жидкой фазе пульпы, закрепление сфалерита на пузырьке воздуха должно быть лучшим при использовании в качестве собирателя BX, так как работа адгезии на 8,88 эрг/см^2 больше по сравнению с Af. В более щелочных растворах, например, при селективной флотации медно-цинковых руд (pH=10) и малых концентрациях собирателя лучшая флотируемость должна наблюдаться в случае использования BX, а при высоких концентрациях собирателя работа адгезии для BX и Af была сопоставимой (таблица 2).

Для прогнозирования селективности флотации исследована кинетика минерализации пузырька воздуха в динамических условиях. Изучено влияние типа собирателя и композиций, состоящих из сильного и слабого собирателя, на кинетику минерализации стационарного пузырька воздуха при разном времени агитации суспензии сфалерита, общее время не превышало 120 с. Для оценки минеральной нагрузки пузырька воздуха проводили фотографирование пузырька воздуха с закрепившимися на нем зернами сфалерита через заданные промежутки времени и обработку цифрового изображения (рисунок 1).

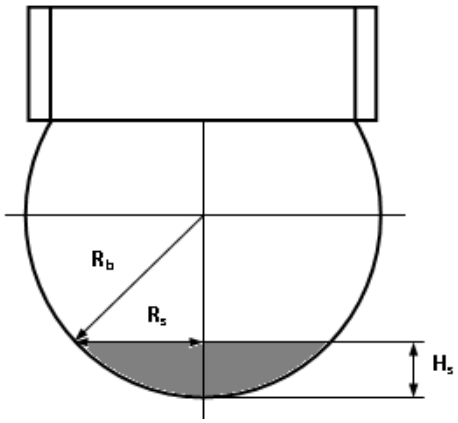


Рисунок 1 – Схема расчета сегмента минеральной нагрузки (серый фон) пузырька воздуха

При закреплении частиц сфалерита на пузырьке воздуха они располагаются на сегменте его поверхности, поэтому расчет степени минерализации проводили с использованием известных формул:

площадь шарового сегмента, занятого закрепившимися на пузырьке минеральными зернами: $S_s = 2\pi R_s H_s$ (2)

где H_s – высота шарового сегмента, мм; R_s – радиус шарового сегмента, мм.

высота шарового сегмента минеральной нагрузки: $H_s = R_b - (R_b^2 - R_s^2)^{0,5}$ (3)

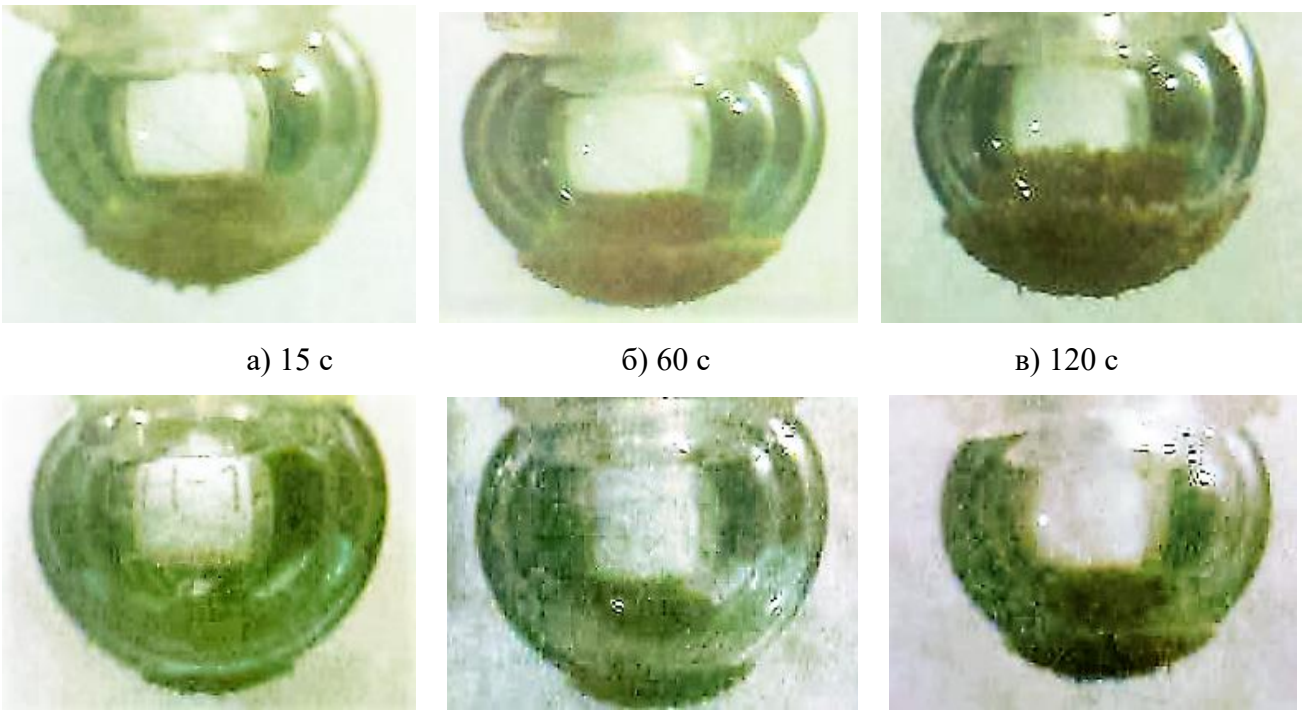
где R_b – радиус пузырька воздуха, мм.

Для сравнительной оценки результатов рассчитана относительная площадь сегмента минеральной нагрузки: $S_{\%} = (S_s / S_b) \cdot 100\%$ (4)

где S_b – площадь поверхности пузырька воздуха.

Для исследования кинетики минерализации использовали композиции сильного и слабого собирателя в определенных соотношениях: 75%-25%, 25%-75%, так как показано ранее что отдельные собиратели не дают эффекта.

Фотографии пузырька воздуха с закрепившимися на нем зернами сфалерита в растворах тиольных собирателей и их композиций (концентрация 0,1%) показаны на рисунке 2.



а) 15 с б) 60 с в) 120 с

г) 15 с д) 60 с е) 120 с

Рисунок 2 – Минерализация пузырька воздуха в растворах композиций собирателей:
а) – в) 75% ВХ – 25% Af, г) – е) 25% ВХ – 75% Af

Установлено, что с увеличением времени агитации суспензии минерализация пузырька воздуха возрастает, а интенсивность минерализации меняется в зависимости от типа собирателя и состава композиции.

Визуально можно заметить, что для композиции 75% BX – 25% Af с увеличением времени агитации суспензии минеральная нагрузка пузырька воздуха увеличивается. В случае композиции 25% BX – 75% Af увеличение минеральной нагрузки происходит медленнее, нагруженность пузырька воздуха меньше, чем в предыдущем случае. Данные наблюдения согласуются с описанными выше данными по работе адгезии воздуха к поверхности сфалерита, когда в слабощелочной среде большие значения работы адгезии наблюдались для Af по сравнению с BX.

Рассчитанная площадь шарового сегмента минеральной нагрузки относительно всей площади пузырька воздуха изменялась в зависимости от используемого собирателя (композиции), (рисунок 3).

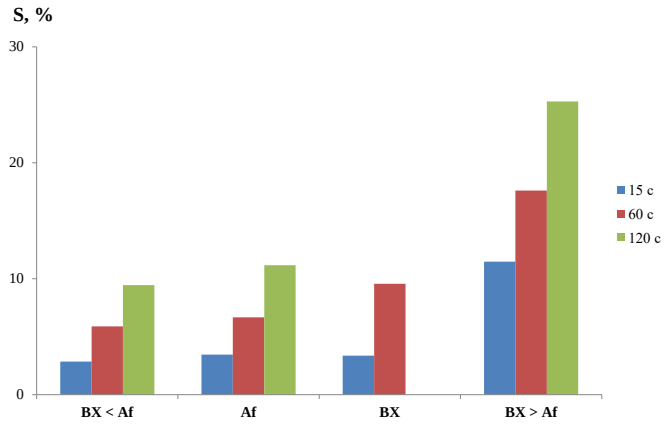


Рисунок 3 – Влияние типа собирателя и их композиций на относительную площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита при разной продолжительности перемешивания суспензии

При времени агитации суспензии 15 с относительная площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита при использовании BX или Af была одинаковой 3,4 – 3,5 %. Когда в качестве собирателя использовали композицию 25% BX – 75% Af относительная площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита снижалась до 2,85%, наоборот, преобладание BX в композиции (75% BX – 25% Af) приводило к росту площади минерализации пузырька до 11,47%.

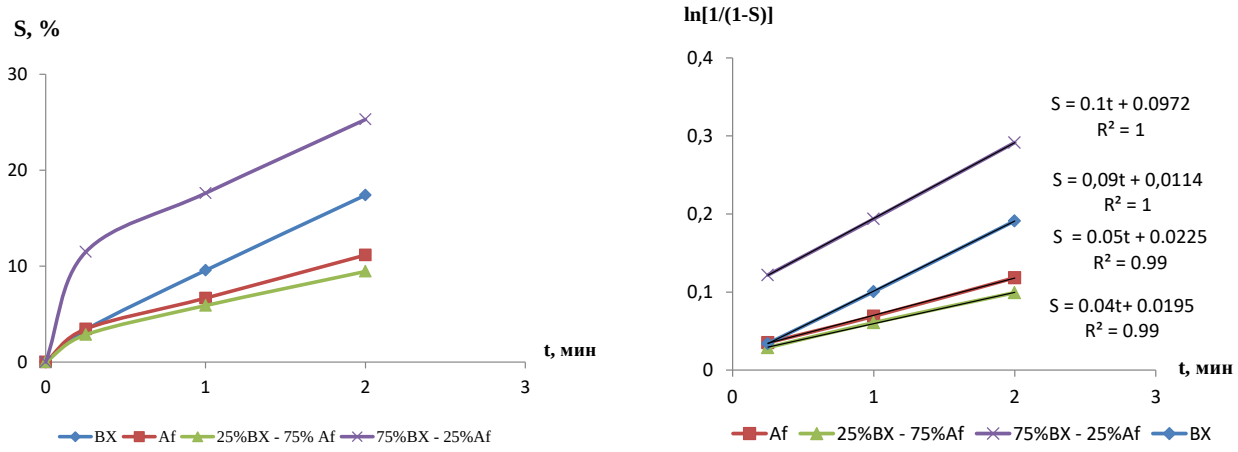
Более длительное кондиционирование суспензии (60 с) приводило к росту относительной площади минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита (BX) 9,56% и (Af) 6,67%. С применением композиции (BX–Af), когда в ней преобладал Af относительная площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита уменьшалась до 5,89%, а когда в композиции

преобладал БХ относительная площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита увеличивалась до 17,61%.

При максимальном времени агитации суспензии относительная площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита для Af составила 11,16%. Для композиции 25% БХ – 75% Af относительная площадь минерализации пузырька воздуха была ниже (9,44%), а для композиции 75% БХ – 25% Af достигала максимального значения (25,29%).

Полученные значения площади минерализации пузырька воздуха использовали для построения кинетических кривых минерализации.

Кинетика минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита флотационной крупности изображена на рисунке 4.



а) *б)*

Рисунок 4 – Кинетика минерализации пузырька воздуха сфалеритом при использовании сульфгидрильных собирателей и их композиций в классических *(а)* и спрямленных координатах *(б)*

Кинетические кривые минерализации в первом приближении можно аппроксимировать уравнением скорости минерализации первого порядка вида:

$$S = 1 - \exp(-kt) \qquad (5)$$

где S – площадь минерализации пузырька воздуха минеральными зернами за время t; k – константа (интенсивность) минерализации пузырька воздуха.

Тогда из угловых коэффициентов наклона прямых (рисунок 5б) можно заключить, что наибольшая интенсивность минерализации пузырька воздуха (k = 0,1 мин$^{-1}$) достигается при использовании композиции 75% БХ – 25% Af, немного ниже для БХ (k = 0,1 мин$^{-1}$), а при использовании Af интенсивность минерализации снижалась в два раза (k = 0,05 мин$^{-1}$), что было близко и в случае использования композиции 25% БХ – 75% Af (k = 0,04 мин$^{-1}$).

Установлено, что увеличение продолжительности агитации суспензии сфалерита приводит к повышению минерализации пузырька воздуха, но интенсивность минерализации зависит от типа собирателя и соотношения сильного и слабого собирателя в композиции собирателей.

Выявлено, что максимальная удельная работа адгезии воздуха к поверхности неактивированного сфалерита наблюдалась для композиции 75% ВХ – 25% Af. Действие данной композиции на неактивированный сфалерит проявилось в наибольшей площади минерализации пузырька воздуха и максимальной интенсивности его минерализации. Это может быть причиной повышения извлечения сфалерита в пенный продукт и повышения кинетики его флотации.

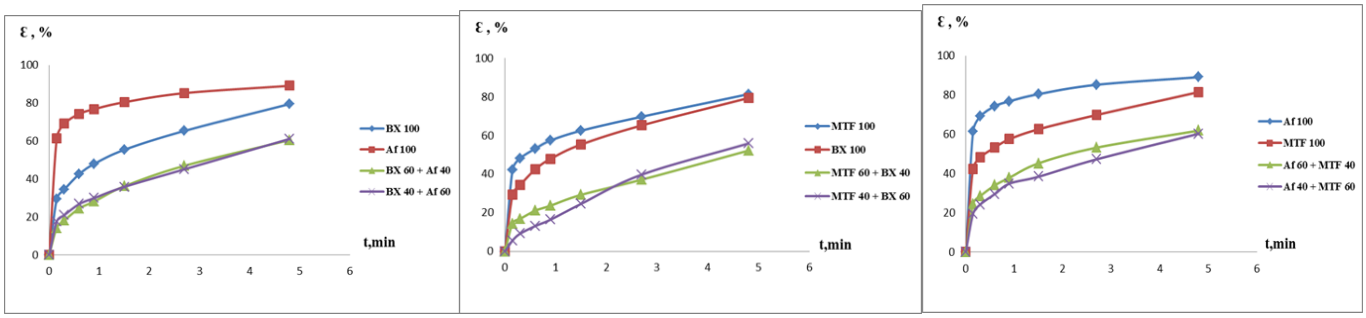
Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных определены условия минерализации при флотации.

В четвертой главе представлены результаты исследования кинетики флотации сфалерита и пирита при использовании разных композиций тиоловых собирателей.

При флотации минерального сырья актуальной остается задача не только выбора селективных собирателей и исследования реагентных режимов флотации на общее извлечение ценного компонента, но также и кинетику флотации минералов. Это может проявляться в неодинаковых извлечениях разных минералов в пенный и камерный продукты.

С использованием результатов кинетики флотации сфалерита и пирита при pH=8-12 и их флотометрического анализа проведен расчет показателя фракционной селективности минералов с учетом кинетики их флотации и распределения минералов по фракциям флотируемости. Использование такого расчета и методики позволило оценить показатели селективности сфалерита и пирита при флотации трудно-, средне- и быстро флотируемых фракций при использовании в качестве собирателей бутилового ксантогената калия, дитиофосфата натрия, MTF и композиций этих собирателей.

Результаты исследования кинетики флотации мономинеральных фракций сфалерита композициями собирателей в слабо щелочной среде (pH=8) приведены на рисунке 5.



а) *б)* *в)*

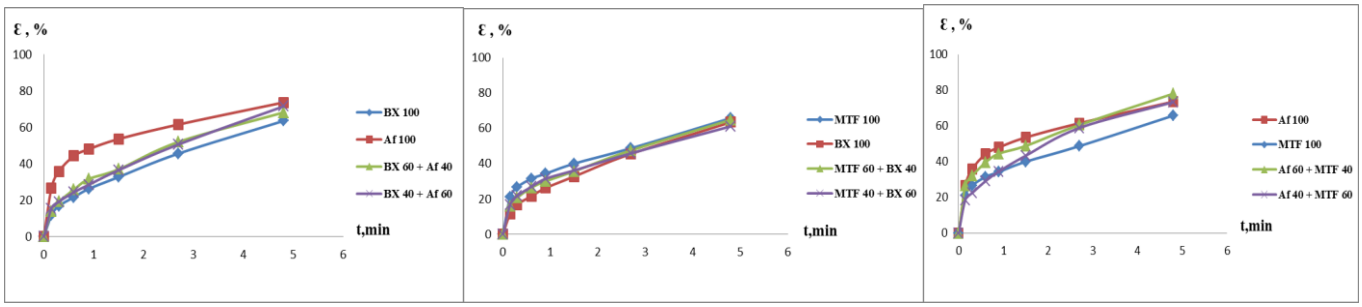
Рисунок 5 – Кинетика флотации неактивированного сфалерита композициями собирателей при pH=8 *а)* BX–Af, *б)*MTF–BX *в)* Af–MTF

Анализ кинетики флотации сфалерита в слабощелочной среде (pH=8) при расходе собирателя 100 г/т показал, что с увеличением времени флотации извлечение сфалерита в пенный продукт возрастало до 79,5% (BX), до 89,1% (Af), до 60,6% (BX>Af) и до 61,2% (BX < Af). При флотации сфалерита при pH = 8 максимальное извлечение наблюдалось при использовании Af.

При использовании собирателей, содержащих MTF, извлечения были следующими: 81,5% (MTF), 52,2% (MTF>BX) и 55,9% (MTF<BX).

То есть, максималльное извлечение неактивированного сфалерита достигалось при использовании Af (89,1%), следующим был собиратель MTF (81,5%). С применением композиции (Af>MTF) и (Af<MTF) извлечение сфалерита были близки 60,3 – 61,9%.

В более щелочной среде (pH=10) абсолютные значения извлечений сфалерита и вид кинетических кривых менялся, рисунок 6.



а) *б)* *в)*

Рисунок 6 – Кинетика флотации неактивированного сфалерита композициями собирателей при pH=10: *а)* BX–Af, *б)*MTF–BX *в)* Af–MTF

Сфалерит плохо флотировался BX о чем свидетельствует извлечение (63,5%). Напротив, использование Af повышало флотационное извлечение сфалерита до 73,7%. Тенденция сохранилась и для композиции собирателей BX – Af: когда в ее составе преобладал BX извлечение сфалерита составляло 68,2%, а когда в ее составе преобладал Af извлечение сфалерита возрастало до 71,5%.

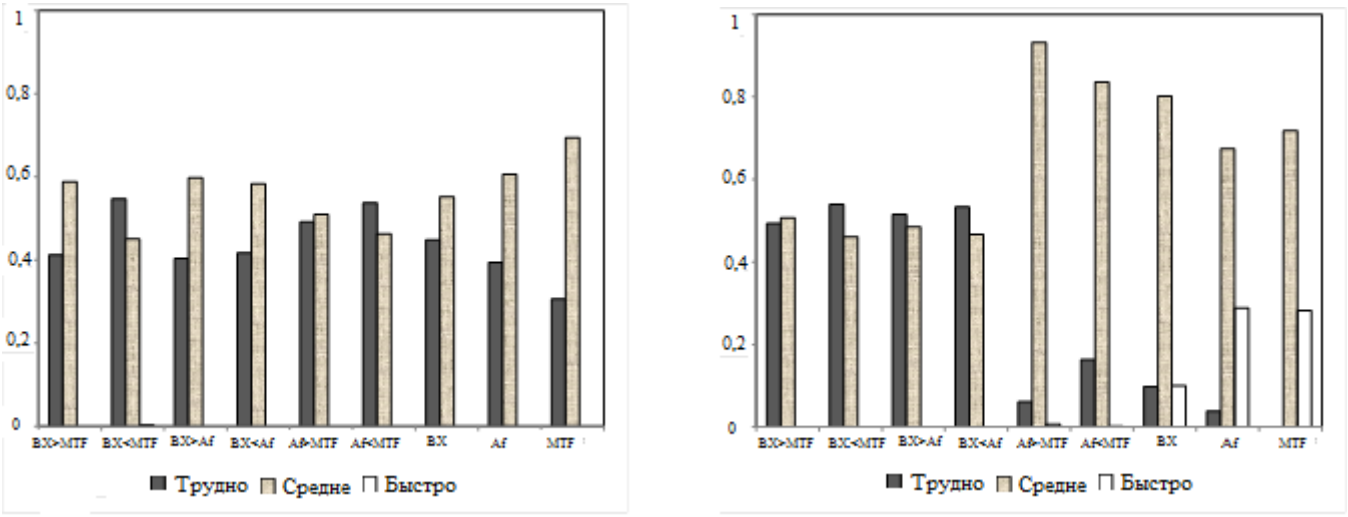
Флотация сфалерита MTF позволяла получить лучшие показатели по извлечению (65,8%) по сравнению с BX. Использование композиции MTF–BX показало, что когда в ее составе преобладает MTF, извлечение сфалерита было 64,9%, а когда преобладал BX извлечение минерала снижалось до 61,2%.

Более высокие показатели по извлечению сфалерита наблюдались при использовании композиции Af–MTF: преобладание в ее составе Af приводило к росту извлечения до 78.1%, что на 4,4% выше по сравнению с Af. Когда в композиции преобладал MTF извлечение сфалерита было 73 %, что сопоставимо с Af.

Основным минералом колчеданных руд является пирит. Поэтому в работе оценено влияние используемых собирателей и их композиций на спектр флотируемости пирита (рисунок 7).

Под трудно-, средне- и быстро флотируемыми фракциями понимали фракции с диапазоном констант скорости флотации К = 0,0001–0,01 мин$^{-1}$, К = 0,01–1 мин$^{-1}$ и К = 1–100 мин$^{-1}$ соответственно.

Анализ спектров флотируемости пирита показал, что при pH=8 и 12 для всех собирателей и их композиций, быстро флотируемые фракции отсутствовали. При pH=10 быстро флотируемые фракции пирита наблюдались при его флотации только BX, Af и MTF, причем их доля составила 0,1, 0,3 и 0,29 соответственно.

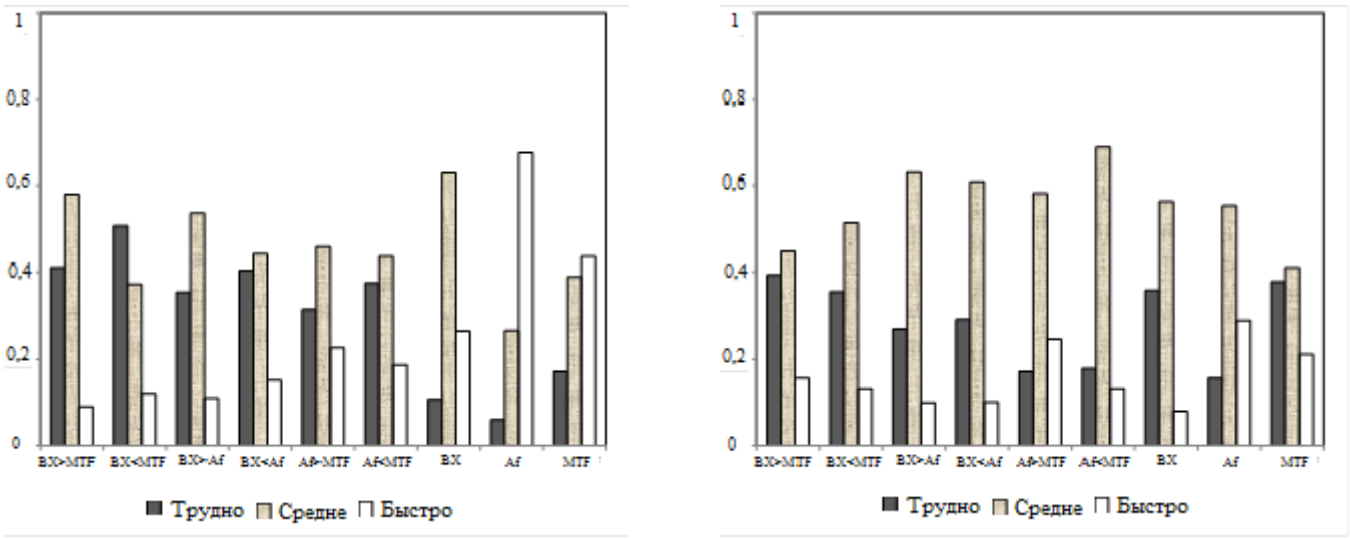


а) *б)*

Рисунок 7 – Гистограмма спектра флотируемости пирита композициями сульфгидрильных собирателей *q*=100 г/т: *а)* pH=8; *б)* pH=10

Принципиально иной был вид гистограммы спектра флотируемости сфалерита, изображенный на рисунке 8.

Кинетика флотации сфалерита показала, что в большинстве случаев распределение минерала было по всем фракциям флотируемости (быстро, средне и трудно флотируемых), но с разной их долей в зависимости от собирателя и pH.



а) *б)*

Рисунок 8 – Гистограмма спектра флотируемости сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей q=100 г/т: *а)* pH=8; *б)* pH=10

Анализ спектров флотируемости рутинных кинетических опытов по флотации нескольких минералов разными собирателями при разных pH, а тем более реагентных режимах флотации, является весьма трудоемкой операцией. Поэтому актуальной задачей является расчет универсального показателя, позволяющего сравнить кинетику флотации по фракциям флотируемости. Для этой цели был использован показатель селективности по фракциям флотируемости.

По результатам полученных экспериментальных данных рассчитан показатель селективности, E_ε:

$$E_\varepsilon = \varepsilon^{ZnS} - \varepsilon^{FeS_2}, \quad (6)$$

где ε^{ZnS} и ε^{FeS_2} извлечения сфалерита и пирита в пенный продукт, доли единицы.

Положительные значения E_ε ($E_\varepsilon > 0$) свидетельствовали о том, что извлечение сфалерита выше чем пирита, а если $E_\varepsilon < 0$, то извлечение пирита выше сфалерита. Случай $E_\varepsilon = 0$ свидетельствовал о равных извлечениях минералов.

Данные флотометрического анализа позволяют получить информацию о доле быстро-, средне- и трудно флотируемых фракций (рисунок 8 и 9). Эти данные позволяют сравнить кинетику флотации минералов. В работе эта информация использована для расчета показателя фракционной селективности, который рассчитывали как разность долей фракций флотируемости между двумя флотируемыми минералами-сфалеритом и пиритом:

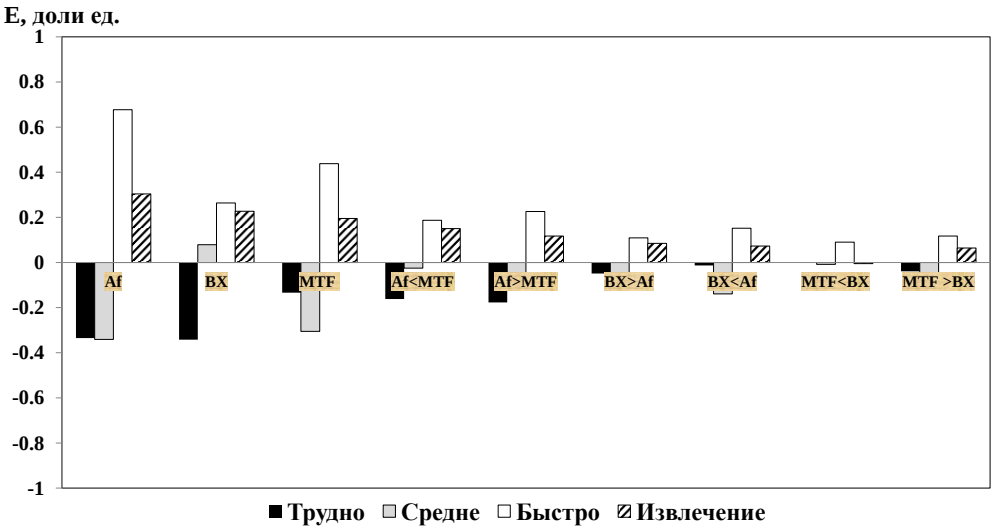
$$E_\tau = f_\tau^{ZnS} - f_\tau^{FeS_2} \quad (7)$$

$$E_{с} = f_{с}^{ZnS} - f_{с}^{FeS_2} \quad (8)$$

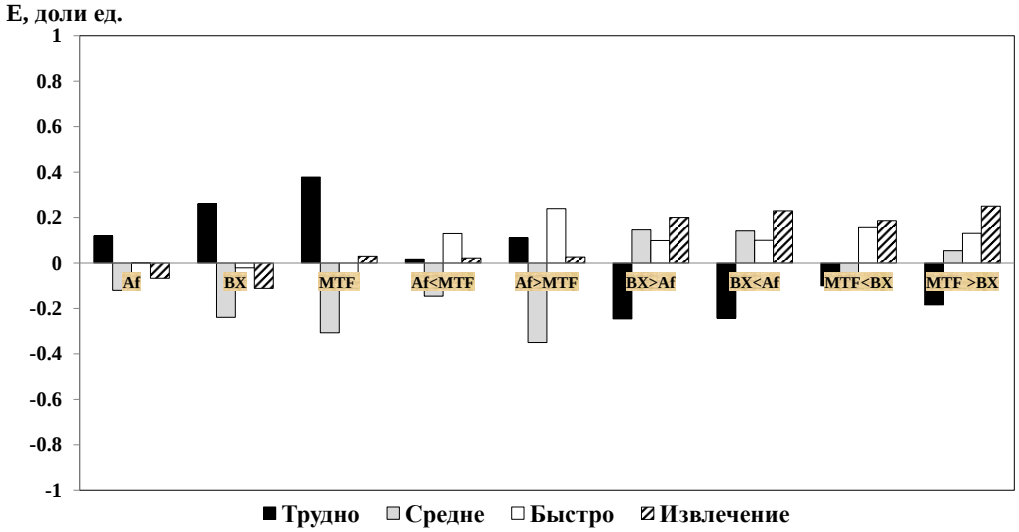
$$E_{б} = f_{б}^{ZnS} - f_{б}^{FeS_2} \quad (9)$$

где $f_{т}^{ZnS}$, $f_{с}^{ZnS}$ и$f_{б}^{ZnS}$ – доля трудно, средне и быстро флотируемых фракций сфалерита, $f_{т}^{FeS_2}$, $f_{с}^{FeS_2}$, $f_{б}^{FeS_2}$ доля трудно, средне и быстро флотируемых фракций пирита.

Таким образом, показатели селективности по фракциям флотируемости позволяют оценить различия в кинетике флотации минералов и вклад их разных фракций флотируемости в прогнозирование технологических показателей обогощения. На основе результаов расчетов показателей фракционной селективности при флотации пирита и сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей для вышеуказанных условий флотации построены гистограммы, изображенные на рисунках 9.



а)



б)

Рисунок 9 – Показатель селективности при флотации сфалерита и пирита композициями сульфгидрильных собирателей 100 г/т *а)* pH=8; *б)* pH=10

При pH=8 и расходе собирателя 100 г/т наибольшая селективность наблюдалась при флотации минералов Af, об этом свидетельствует E_ε = 0,304, а наименьшая при флотации композицией MTF–BX E_ε = 0,005–0,064. Показатели фракционной селективности в части быстро флотируемых фракций составили $E_б$ = 0,677 и $E_б$ = 0,1 соответственно. Селективность по трудно флотируемым фракциям составила $E_т$ = -0,335 и $E_т$ = -0,04, а по средне флотируемым фракциям E_c = -0,341 и E_c= -0,08 соответственно. То есть, в слабощелочной среде наиболее селективным собирателем, как по извлечению, так и по кинетике флотации, оказался Af, а наименее селективным – композиция MTF–BX. Отмечено, что при pH=8 значение E_c<0.

Анализ показателя селективности по извлечению E_ε показал, что при pH=10 наибольшие значения E_ε = 0,186–0,25 наблюдались для композиций MTF–BX и BX–Af при расходе 100 г/т. То есть извлечение сфалерита при флотации этими композициями было выше по сравнению с пиритом. Для композиций Af–MTF или только MTF уровень извлечения сфалерита и пирита практически не отличался, о чем свидетельствуют близкие к нулю значения E_ε =0,02, то есть, селективность этой композиции снизилась в 10 раз по сравнению с предыдущей. Флотация минералов только Af или только BX приводила к тому, что показатель селективности становился отрицательным E_ε = –0,07 или –0,11, то есть извлечение пирита было выше по сравнению со сфалеритом.

В пятой главе приведены результаты флотации колчеданной медно-цинковой руды в циклах коллективной и медно-цинковой флотации композициями сульфгидрильных собирателей.

В работе пенную флотацию медно-цинковой сульфидной руды Гайского месторождения вели в лабораторной флотационной машине с объемом камеры 3 л при постоянном расходе воздуха. Навеску руды массой 1 кг предварительно измельчали в шаровой мельнице стальными шарами (6 кг) с добавлением 0,4 л воды. Время измельчения 30 мин, содержание класса -0,074+0 мм в измельченной руде 75-80%. Схема флотации руды изображена на рисунке 10.

Расходы композиций собирателей были 20 г/т, пенообразователя (Т-80) 10 г/т в коллективном и медно-цинковом циклах флотации. Хвосты коллективной флотации являлись питанием основной медно-цинковой флотации, которая проходила с получением медно-цинкового концентрата. В медно-цинковую флотацию добавляли 1кг/т CaO. Время коллективной флотации составило 2 мин, а медно-цинковой флотации 8 мин. Пенный и камерный продукты сушили, взвешивалии, направляли на анализ для определения массовых долей меди, цинка и железа.

Представленная проба рядовой руды с тониной помола 80% класса минус 74 мкм подвергалась флотационным испытаниям по следующим реагентным режимам:

1. Коллективный цикл флотации.

Базовый. Бутиловый ксантогенат калия (20г/т), Т-80 (10г/т).

Испытываемый. Композиция собирателей CDT (12 г/т), представляющая смесь дитиофосфата и тионокарбамата, и бутилового ксантогената калия (8 г/т), Т-80 (10 г/т).

2. Медно-цинковый цикл флотации.

Базовый. Бутиловый ксантогенат калия (20 г/т), Т-80 (10 г/т).

Испытываемый. Композиция бутилового дитиофосфата натрия (8 г/т) и CDT (12 г/т), Т-80 (10 г/т).

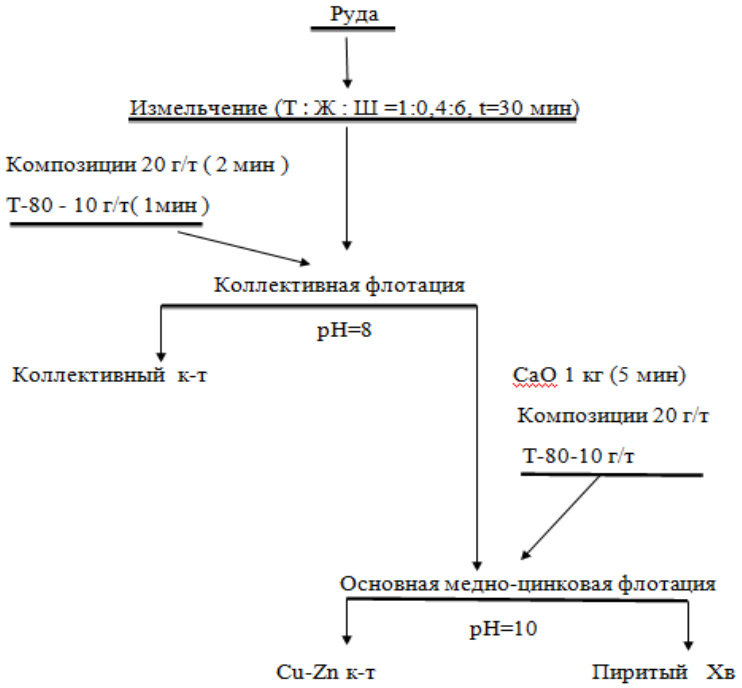


Рисунок 10 – Схема флотации колчеданной медно-цинковой руды

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний флотации сульфидной медно-цинковой руды приведены в таблице 3 и 4.

Таблица 3 – Сравнительные показатели базового и предлагаемого режимов для коллективного цикла флотации сульфидной медно-цинковой руды Гайского месторождения

Реагентнй режим	Расход собирателя, г/т	Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
				Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Базовый	ВХ20	Коллективный концентрат	10,32	4,78	1,02	34,54	40,66	21,15	15,70
		Хвосты коллективный флотации	89,68	0,80	0,44	21,34	59,34	78,85	84,30
		Руда	100	1,21	0,78	23,73	100	100	100
Испытываемый	CDT12+ВХ8	Коллективный концентрат	19,39	4,13	1,43	34,84	71,05	51,55	32,06
		Хвосты коллективный флотации	80,61	0,40	0,32	17,76	28,95	48,45	67,94
		Руда	100	1,13	0,54	21,07	100	100	100

Из таблицы 3 следует, что использование в качестве собирателя композиции CDT и бутилового ксантогената калия в коллективном цикле флотации позволило повысить извлечение меди и цинка в коллективный концентрат при сохранении качества по сравнению с использованием в качестве собирателя только бутилового ксантогената калия. Об этом свидетельствуют суммарные извлечения меди, цинка с вычетом извлечения железа в коллективный концентрат 90,54% по предлагаемому режиму и 46,11% по базовому режиму.

Таблица 4– Сравнительные показатели базового и предлагаемого режимов для медно-цинкового цикла флотации сульфидной медно-цинковой руды Гайского месторождения

Реагентный режим	Расход собирателя, г/т	Наименование Продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
				Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Базовый	ВХ20	Cu-Zn концентрат	22,98	2,58	1,33	34,96	48,89	61,43	35,39
		Хвосты Cu-Zn флотации	66,70	0,19	0,13	16,65	10,45	17,43	48,92
Испытываемый	Af8+CDT12	Cu-Zn концентрат	39,98	2,86	1,34	34,56	82,93	86,52	62,47
		Хвосты Cu-Zn флотации	55,93	0,20	0,12	12,30	8,11	10,84	31,11

Результаты флотации руды в медно-цинковом цикле флотации выявили, что лучшие технологические показатели достигнуты при использовании в качестве собирателя композиции бутилового дитиофосфата натрия и CDT, суммарное извлечение меди, цинка за вычетом извлечения железа в медно-цинковый концентрат составило 106,98%, что больше по сравнению с базовым режимом 74,93%.

Выводы:

1. Установлены кинетические зависимости минеральной нагрузки пузырька воздуха от времени минерализации в динамическом режиме и определены константы интенсивности минерализации воздушно-дисперсной фазы зернами сфалерита флотационной крупности в условиях использования композиций собирателей, состоящих из сильного и слабого собирателя.

2. Определена работа адгезии поверхности сфалерита к воздушной фазе после обработки его поверхности сильным или слабым собирателем, позволяющая произвести научно обоснованный выбор собирателя на основе энергетических показателей межфазного взаимодействия.

3. Установлена взаимосвязь между извлечением сфалерита и селективностью процесса флотации по отношению к пириту при использовании тиольных собирателей и их композиций, что позволяет предложить критерий фракционной селективности, рассчитываемый, как разность долей трудно флотируемых фракций сфалерита и пирита или средне флотируемых фракций сфалерита и пирита.

4. Разработан реагентный режим флотации колчеданных руд с использованием композиции собирателей в коллективном и медно-цинковом циклах флотации, включающий использование в качестве собирателя в коллективном цикле флотации композиции дитиофосфата с тионокарбаматом и бутилового ксантогената калия, а в медно-цинковом цикле флотациии композиции дитиофосфатов натрия с тионокарбаматом, что позволило:

- достичь повышения суммарного извлечения меди, цинка с учетом извлечения железа в коллективный концентрат на 44,43% по сравнению с базовым режимом, когда в качестве собирателя использовании бутиловый ксантогенат.
- достичь повышения суммарного извлечения меди, цинка с учетом извлечения железа в медно-цинковый концентрат на 32,05% по сравнению с базовым режимом, когда в качестве собирателя использовании бутиловый ксантогенат калия.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Николаев А.А. Исследование закономерностей кинетики флотации неактивированного сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей флотометрическим методом / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) ГИАБ – 2015, № 6. - С. 86-95.

2. Николаев А.А. Исследование фракционной селективности пирита и сфалерита с учетом кинетики их флотации композициями сульфгидрильных собирателей / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) ГИАБ – 2015, № 9. - С. 95-105.

3. Николаев А.А. Исследование влияния типа сульфгидрильного собирателя на кинетику флотация галенита / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // 10-ая Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых», М:ИПКОН РАН, 2013. - С. 334-336.

4. Николаев А.А. Исследование кинетики флотации сфалерита и пирита сочетаниями сульфгидрильных собирателей / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // 11-ая Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами

молодых», М:ИПКОН РАН, 2014. - С. 315-317.

5. Николаев А.А. Принципы использования сочетаний собирателей в циклах флотации медно-цинковых колчеданных руд / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // (Ноу-хау) НИТУ «МИСиС», 10-009-2014 ОИС. 24.04.2014.

6. Николаев А.А. Исследование влияния типа сульфгидрильного собирателя на флотируемость сульфидов цветных тяжёлых металов / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Материалы XVIII Международной научно-технической конференции. Екатеринбург, 3-4 апреля -2013. - С. 340-341.

7. Николаев А.А. Исследование кинетики флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // X Конгресс обогатителей стран СНГ.Сборник материалов. Том II.- М :МИСиС. 2015. - С. 642-646.

8. Николаев А.А. Исследование кинетики флотации неактивированного сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // X Конгресс обогатителей стран СНГ.Сборник материалов. Том II.- М :МИСиС.2015. - С. 646-650.

9. Николаев А.А. Кинетика флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Материалы XX Международной научно-технической конференции. Екатеринбург, 15-16 апреля - 2015. - С. 333-335.

10. Николаев А.А. Критерий селективности действия собирателя в коллективно-селективных циклах флотации сульфидных руд / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // Обогащение руд. 2016, № 4. - С. 23-28.

11. Николаев А.А. О кинетике минерализации пузырька воздуха сфалеритом в условиях применения тиольных собирателей и их композиций. / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // Обогащение руд. 2016, №5. - С. 14 - 18.