

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

На правах рукописи

ПЕСТРЯК ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА

РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ И СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
МАЛОРЕАГЕНТНОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОБОРОТНЫХ ВОД СЛОЖНОГО
СОСТАВА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД В УСЛОВИЯХ
ДЕФИЦИТА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени доктора технических наук

Научный консультант – профессор,
доктор технических наук, В.В. Морозов

Москва – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Применяемые в настоящее время технологии обогащения руд в условиях снижения качества рудного сырья, усложнения горно-геологических условий их разработки и роста экологических требований к горным предприятиям, предполагают максимальное использование оборотного водоснабжения. Создание замкнутых циклов обогащения характеризуется развитой схемой обогатительных операций, извлечением ценных компонентов из вод и возвратом очищенных сточных вод в технологическое производство. Однако применение замкнутого водооборота сопровождается потерями водной фазы, которые достигают 25% от стока хвостохранилища, обусловленными процессами испарения и фильтрации. В связи с этим обогатительные фабрики испытывают дефицит технологической воды и вынуждены увеличивать объем вод, вовлекаемых из природных источников. Кроме того, по мере увеличения доли циркулирующих оборотных вод происходит существенное усложнение ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы, что вызывает модификацию поверхности, снижение контрастности свойств разделяемых минералов, и, в конечном итоге, увеличение потерь ценных компонентов и, как следствие, снижение качества концентратов. При интенсификации горно-обогатительного производства увеличение производственных мощностей предприятия требует расширения водооборота. Поскольку рост объемов вовлекаемых в оборот природных вод экономически не выгоден, то неизбежно ставится задача поиска дополнительных, нетрадиционных водных ресурсов.

В условиях дефицита природной воды перспективными ресурсами для системы оборотного водоснабжения являются промышленные воды сложного химического состава, к которым относятся насыщенные катионами тяжелых металлов фильтраты складированных хвостов, отвалов, сточные воды золоотвалов и других потребителей водных ресурсов, в том числе, хозяйственно-бытовые сточные воды городских очистных сооружений.

Как показал практический опыт, направление вышеперечисленных водных потоков непосредственно в хвостохранилище ГОКа не обеспечивает необходимой глубины их очистки, что приводит к снижению извлечения ценных компонентов и ухудшению качества товарных концентратов. Поэтому при вовлечении сильнозагрязненных вод в схему водооборота необходимо применять процессы очистки сточных и кондиционирования оборотных вод, позволяющих достичь требуемого снижения концентраций нежелательных компонентов.

Существующие способы очистки и кондиционирования оборотных вод предусматривают применение дорогостоящих реагентов, использование сложных технологических установок и физико-химических воздействий для удаления нежелательных, как с технологической, так и с экологической точек зрения компонентов, что значительно увеличивает затраты на обогащение и не всегда технологически оправдано. Во многом неэффективность, используемых на практике схем и методов обработки водной фазы сложного состава, объясняется отсутствием четких представлений о необходимой глубине очистки, а также механизмах и закономерностях протекающих процессов, что, по сути, обусловлено преимущественно эмпирическим подходом к выбору технологического процесса доведения состава оборотной воды до технологически приемлемого. Такой подход использовался при кондиционировании насыщенных флотационными реагентами оборотных вод Уральского региона, Восточного и Центрального Казахстана, Монголии.

Значительный вклад в развитие теории и практики очистки оборотных вод сложного состава при обогащении полиметаллических руд внесли известные российские ученые: И.К. Каковский, А.А. Абрамов, В.М. Авдохин, В.А. Бочаров, Б.Е. Горячев, В.А. Игнаткина, В.В. Морозов, И.В. Шадрюнова, Г.П. Двойченкова и другие, заложившие основы и сформулировавшие методологию моделирования физико-химических процессов взаимодействия ионно-молекулярных компонентов с поверхностью сульфидных и несulfидных минералов.

Однако применение результатов проведенных ранее исследований для оптимизации водооборота предприятий, перерабатывающих медно-молибденовые руды в условиях вовлечения в водооборот загрязненных вод, не позволяет вести процесс обогащения без потерь, что может быть объяснено разнообразием ионно-молекулярных форм примесей в сточных технологических водах, особенностями формирования состава оборотных вод, применяемыми реагентными режимами, природными условиями, а также отличающимся минеральным составом руд. С целью предотвращения ухудшения показателей обогащения медно-молибденовых руд при расширении водооборота необходимо дальнейшее развитие физико-химических основ кондиционирования оборотных вод, выявление закономерностей влияния различных примесей, содержащихся в водной фазе, на состояние и свойства поверхности флотируемых и депрессируемых минералов при их взаимодействии.

Определение предельно допустимых концентраций нежелательных компонентов, превышение которых ведет к нарушению процесса флотации медно-молибденовых руд также является актуальной задачей. Ее решение возможно на основе комплексного подхода, включающего термодинамический и кинетический анализ химических процессов, протекающих на поверхности минералов, и экспериментальные исследования поверхностных и флотационных свойств минералов в условиях варьирования ионно-молекулярного состава оборотных вод.

Достижение величин предельно допустимых концентраций токсичных веществ в жидкой фазе возможно, например, посредством химической очистки с добавлением реагентов – осадителей, что приводит к существенному росту производственных затрат. При смешивании различных водных потоков сложного состава может быть использован эффект взаимного химического связывания нежелательных компонентов в малорастворимые соединения. Однако из-за колебаний водного баланса источников воды, непостоянства состава каждого из них, влияния климатических и других факторов данный подход часто оказывается недостаточно эффективным. Следовательно, для определения условий наиболее полного удаления примесей, необходимо установить оптимальные параметры и закономерности процессов их химического взаимодействия в многокомпонентных системах с образованием труднорастворимых соединений.

Выбранный научный подход позволяет реализовать принцип малореагентного кондиционирования, предусматривающий рационализацию схемы водооборота, создание и поддержание условий для взаимного осаждения нежелательных веществ, находящихся в ионно-молекулярных формах, при помощи реагентов-регуляторов среды, обеспечивающий наиболее полную очистку оборотных вод без существенных затрат.

Цель работы. Создание технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава при обогащении медно-молибденовых руд в условиях дефицита водных ресурсов, обеспечивающее снижение потерь ценных компонентов в разделительных процессах в замкнутых циклах обогащения.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- анализ состава и свойств основных источников оборотных вод и установление причин их загрязнения нежелательными компонентами;
- установление совокупности параметров, вызывающих изменение флотационных свойств рудных и нерудных минералов, приводящих к снижению показателей обогащения медно-молибденовых руд;
- термодинамический и кинетический анализ химических процессов взаимодействия на поверхности минералов и экспериментальные исследования поверхностных и флотационных свойств минералов в условиях варьирования ионно-молекулярного состава оборотных вод;
- установление механизма воздействия ионно-молекулярных компонентов оборотных вод на состояние поверхности и флотирруемость основных рудных и породообразующих минералов;
- установление предельных концентраций нежелательных компонентов ионно-молекулярного состава водной фазы пульпы и оборотных вод;
- выбор режимов кондиционирования, обеспечивающих снижение концентраций ионно-молекулярных компонентов до допустимых значений;
- разработка технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава при обогащении медно-молибденовых руд в условиях дефицита водных ресурсов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. На основании термодинамического и статистического анализа процессов взаимодействия компонентов водной фазы с минералами установлено влияние концентраций меди, железа, кальция, жирных кислот, находящихся в оборотных водах, на состояние поверхности и флотационных свойств рудных и нерудных минералов, что приводит к снижению показателей обогащения медно-молибденовых руд.
2. Установлен эффект активации не окисленных участков поверхности молибденита при концентрации в водной фазе пульпы катионов меди более 0,175 мг/л в интервале pH от 7,3 до 8,6 с образованием сульфидов меди, проявляющийся в увеличении интенсивности закрепления собирателя и флотирруемости минерала в коллективном цикле, уменьшению контрастности флотационных свойств рудных минералов и снижению селективности их последующего разделения.
3. Установлен механизм гидрофилизации окисленных участков поверхности молибденита ионами кальция, заключающийся в образовании на поверхности минерала в интервале pH 8,0 - 9,0 молибдата кальция, который при повышении pH среды переходит в карбонат кальция вследствие замещения молибдат-ионов карбонатными анионами, что препятствует закреплению собирателя и приводит к снижению флотирруемости молибденита в операции коллективной флотации.
4. Установлена взаимосвязь между pH среды, концентрацией жирнокислотных компонентов и составом поверхности основных гипергенных породообразующих минералов в условиях измельчения и флотации, проявляющаяся в том, что в интервале pH от 8,0 до 10,3 и при концентрации жирнокислотных соединений в водной фазе пульпы от 0,22 до 1,8 мг/л происходит гидрофобизация нерудных минералов вследствие образования и закрепления на

их поверхности олеатов кальция, что приводит к ухудшению показателей коллективной флотации.

5. Установлено негативное влияние содержащихся в водной фазе пульпы катионов меди и железа на активность применяемого собирателя AeroMX-5140, обусловленное их взаимодействием с основным компонентом - аллиловым эфиром амилксантогеновой кислоты в нейтральной и слабощелочной среде с образованием не склонных к адсорбции на сульфидных минералах металлорганических координационных соединений, что приводит к увеличению расхода собирателя и снижению показателей медно-молибденовой флотации.

6. На основании термодинамического анализа процессов химического взаимодействия компонентов, содержащихся в водных потоках сложного состава, обоснован принцип малореагентного регулирования процессов взаимного осаждения, заключающийся в создании и поддержании в водной фазе заданных значений pH среды (7,2-7,8), при которых происходит максимально полное взаимное связывание токсичных компонентов (ионов меди, железа, кальция, жирных кислот), подлежащих удалению.

Практическое значение работы заключается в рационализации схемы водооборота, установлении технологических режимов и создании технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод в процессах обогащения медно-молибденовых руд, обеспечивающих повышение извлечения меди и молибдена, соответственно, на 0,35 и 0,5% и сокращение потребления природной воды на 17%. С использованием полученных результатов разработано «Техническое задание на проект расширения системы оборотного водоснабжения на ГОКе предприятия «Эрдэнэт» в части «Разработка схемы и регламента включения в схему водооборота стоков городских очистных сооружений без снижения показателей флотации» с экономическим эффектом 650,2 тыс. долларов США, согласно акту испытаний №112-ОФ/2012 от 23 марта 2012 года. За счет внедрения усовершенствованной схемы оборотного водоснабжения достигнут существенный экологический эффект, заключающийся в снижении концентраций вредных веществ в стоках горно-обогатительного комбината: меди и железа на 20%, ПАВ и других органических соединений на 15%. Разработанные технические решения защищены 2 ноу-хау.

Научные положения диссертационной работы использованы в учебном процессе при подготовке лекционного курса дисциплин «Физическая химия» и «Органическая химия» для специализации «Обогащение полезных ископаемых».

Положения, выносимые на защиту:

1. установленные закономерности формирования состава жидкой фазы оборотной воды и флотационной пульпы в условиях вовлечения в водооборот загрязненных стоков и обоснование совокупности ионно-молекулярных компонентов, в наибольшей степени влияющих на состояние поверхности и флотацию рудных и породообразующих минералов медно-молибденовых руд.

2. Установленные механизм и физико-химические закономерности процессов окисления и активации молибденита ионами меди в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод сложного состава, определяющие условия сохранения контрастности флотационных свойств минералов.

3. Механизм и закономерности гидрофилизации молибденита в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод сложного состава с повышенными концентрациями ионов кальция, определяющие условия сохранения высокой флотиремости минерала.

4. Закономерности процесса гидрофобизации кальциевых и магниевых породобразующих минералов в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод сложного состава с повышенной концентрацией предельных и непредельных жирных кислот, определяющие условия подавления флотиремости нерудных минералов в медно-молибденовой флотации.

5. Экспериментальное обоснование предельно допустимых концентраций ионов меди, железа, кальция, молибдат-ионов и жирных кислот во флотационной пульпе и оборотной воде в процессах измельчения, флотационной и флотационно-биогидрометаллургической переработки медно-молибденовых руд.

6. Закономерности влияния условий взаимного осаждения нежелательных компонентов, содержащихся в оборотных водах, на полноту их осаждения, и установленные значения pH, обеспечивающие снижение концентраций контролируемых ионно-молекулярных компонентов до предельно допустимых значений.

7. Схема и режим малореагентного кондиционирования оборотных вод, включающие смешивание различных типов водных потоков в заданном соотношении при регулировании pH среды, обеспечивающие устойчивые технологические показатели флотационного обогащения медно-молибденовых руд.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном совещании «Плаксинские чтения» (2011–2018 гг.); Конгрессе обогатителей (Москва, 2012–2019 гг.); научном симпозиуме «Неделя горняка» (Москва, 2011–2020 гг.); VIII Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии» (Гинцветмет, Москва, 2012), Международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2015–2019 гг.), на XXV Международном Балканском конгрессе по обогащению полезных ископаемых (Созополь, 2013 г.), Международных конференциях по рециклингу и обогащению полезных ископаемых (Белград, 2013, 2019, Острава, 2014, Мишкольц, 2015).

Методы исследований. Термодинамические расчеты и кинетический анализ равновесий в исследуемых водных системах, ИК, УФ и рентгеновская спектроскопия, рентгенометрический анализ и электронно-микроскопические исследования зерен минералов, активирующих и гидрофобизирующих соединений, электрохимический анализ процессов окисления минералов и их взаимодействия с компонентами жидкой фазы и флотационными реагентами; химический анализ жидкой фазы пульпы, оборотных вод и продуктов их кондиционирования; измерение флотиремости минералов; лабораторные, полупромышленные и промышленные технологические исследования процессов флотации и выщелачивания с применением продуктов кондиционирования оборотной воды, математическая обработка результатов экспериментов.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 49 научных работ, в том числе, в рекомендованных изданиях ВАК РФ 16 статей, 9 входящих в базы WoS/Scopus, 29 тезисов докладов опубликованных в сборниках материалов совещаний и конференций, зарегистрировано 2 НОУ-ХАУ.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются правильным использованием методик термодинамических расчетов и их совпадением с результатами анализа состава поверхности минералов и осадков, удовлетворительной

сходимостью результатов измерений и воспроизводимостью зависимостей параметров технологических процессов при изменении состава оборотных вод, использованием методов математической обработки результатов исследований, достижением максимальной эффективности процессов флотации медно-молибденовых руд в экспериментально обоснованных интервалах варьирования параметров ионно-молекулярного состава водной фазы рудной пульпы, а также положительными результатами промышленной апробации на горно-обогатительном комбинате.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, в проведении теоретического анализа и выборе принципиальных путей решения проблемы, в проведении термодинамических расчетов процессов модифицирования поверхности сульфидных и породообразующих минералов компонентами водной фазы а также процессов, протекающих при кондиционировании оборотной воды, формулировке методологических принципов и обосновании комплексов и методик лабораторных исследований, расширении теоретических представлений о механизме формирования состава оборотных вод разработке научно обоснованных требований к составу оборотной воды и выборе рациональных параметров процессов их кондиционирования, непосредственном участии в научных экспериментах, обработке, интерпретации и апробации результатов исследований, разработке эффективной технологии водоподготовки для условий флотации и выщелачивания медно-молибденовых руд, в организации и проведении экспериментальных исследований, опытно-промышленных и промышленных испытаний, в анализе и обобщении полученных результатов с обоснованием выводов, подготовке публикаций.

Автор выражает искреннюю благодарность коллективам научно-исследовательской лаборатории кафедры ОиНХ НИТУ «МИСиС» и технологической лаборатории ГОКа «Эрдэнэт» за помощь в проведении научных экспериментов, лабораторных и промышленных исследований и испытаний.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, изложенных на 313 страницах машинописного текста, содержит 101 рисунок, 90 таблиц, библиографический список из 275 наименований и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, доказана актуальность исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость исследования, научные положения. Перечислены основные задачи, совокупность которых характеризует пути решения поставленной научной проблемы. Охарактеризована обоснованность и достоверность научных положений и выводов, определен личный вклад автора в выполнение работы.

Приведен анализ снижения технологических показателей и сформулированы задачи, решение которых позволит повысить эффективность процессов обогащения медных и медно-молибденовых руд в условиях замкнутого водооборота.

В первой главе рассмотрено современное состояние, определены причины снижения технологических показателей и сформулированы задачи, решение которых позволит повысить эффективность процессов обогащения медных и медно-молибденовых руд в условиях замкнутого водооборота.

В развитых схемах оборотного водоснабжения, которые нашли применение в районах с значительным недостатком чистой воды, используются комбинированные схемы общего водооборота, в которых в очистные сооружения направляются стоки основной схемы водооборота, а также улавливаемые фильтраты и сточные воды смежных к обогащению производств. В ряде случаев в схемах оборотного водоснабжения используют сточные воды городских и промышленных очистных сооружений. Проведенным анализом показателей обогащения медно-молибденовых руд показано, что при вовлечении в водооборот водных ресурсов, содержащих высокие концентрации ионов тяжелых металлов и органических соединений, вследствие ухудшения флотационных свойств извлекаемых минералов происходит снижение качества получаемых концентратов и увеличение потерь ценных компонентов.

Сохранение требуемых технико-экономических показателей процесса может быть достигнуто путем снижения содержания в водной фазе флотационной пульпы и оборотной воде нежелательных ионно-молекулярных компонентов до предельно допустимых концентраций. В настоящее время для очистки концентрированных сточных и оборотных вод с целью их повторного использования применяются физические, биологические, физико-химические и химические методы. Главными недостатками известных технологий являются их эффективность при очистке малообъемных стоков, большой расход реагентов, существенный рост солесодержания очищенных вод и стоимости.

Значительная часть проведенных исследований посвящена разработке технологий безреагентного кондиционирования оборотных вод, в которых используются традиционные методы водоочистки и в первую очередь связывание загрязнений в нерастворимые соединения и их осаждение. Но существенные колебания объемов вовлекаемых водных потоков и их состава не дают требуемого устойчивого результата по содержанию токсичных компонентов, делая данный подход недостаточно эффективным. Еще одним недостатком данных технологий является малая эффективностью связывания органических соединений.

Несмотря на многочисленные исследования, поддержание высоких показателей при переходе на замкнутый водооборот требует совершенствования методов кондиционирования оборотных вод. Для решения проблемы необходимо провести комплекс теоретических, экспериментальных и технологических исследований, при проведении которых ставились задачи определения механизма процессов, вызывающих изменения поверхностных свойств минералов и установления констант химических реакций, определяющих соотношение между параметрами ионного состава пульпы в граничных условиях. Полученные результаты использовались для определения требований к составу оборотных вод, а также являлись основой для разработки режимов кондиционирования оборотных вод.

В качестве наиболее эффективного подхода к решению проблемы оптимизации технологии кондиционирования оборотных вод применен принцип малореагентного кондиционирования сильнозагрязненных стоков с использованием эффекта взаимного осаждения удаляемых примесей без использования специальных реагентов – осадителей.

Во второй главе приведены методики термодинамических расчетов физико-химического моделирования процессов взаимодействия минералов с компонентами оборотных вод, констант уравнений осаждения в процессах кондиционирования. Представлены основные методики спектральных исследований и приборы для исследования состава поверхности минералов (ДРОН-4-13, SPECORD 75 IR, ПЭ-5400УФ, КФК-3). Приведены описания физико-химических методик контроля ионного состава и физико-

химических параметров оборотной воды и жидкой фазы рудной пульпы, анализа химического состава продуктов обогащения, реализуемые на приборах Эксперт 001, АНИОН 4100, MiniPal. Дано описание электрохимических методик, применяемых при исследованиях систем «минерал – водная фаза» и применяемых приборов и установок (потенциостат Р40-Х, Э-1С). Представлены методики лабораторных и укрупненных технологических испытаний с использованием процессов флотации и выщелачивания руд, очистки и кондиционирования сточных и оборотных вод.

В третьей главе представлены результаты исследования закономерностей формирования и особенностей ионно-молекулярного состава основных потоков оборотных вод горно-обогатительного предприятия. Подтверждено снижение показателей обогащения в условиях расширения водно-ресурсной базы за счет использования загрязненных сточных вод горнопромышленного региона. На основании статистического анализа связей между показателями флотации и составом оборотных вод установлена совокупность параметров, вызывающих изменение флотационных свойств рудных и нерудных минералов, приводящей к снижению показателей обогащения медно-молибденовых руд.

В условиях ГОКа «Эрдэнэт», на котором проводились исследования по оптимизации схемы и разработке регламента водооборота, изучаемыми с целью включения в общую схему потоками являются фильтраты хвостохранилища, складированных отвалов и отходов выщелачивания, а также сточные воды городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ (рисунок 1).

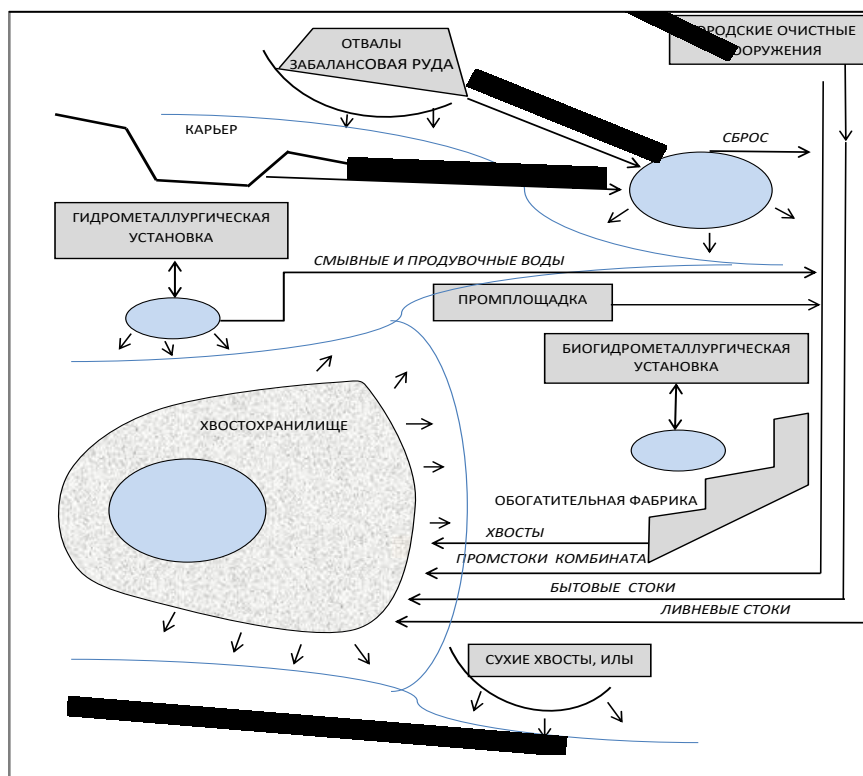


Рисунок 1 – Общая схема водных потоков промышленного узла ГОКа «Эрдэнэт»

Основной поток технологической воды на ГОКе, формируемый за счет вод отстойного прудка хвостохранилища, характеризуется слабощелочной реакцией среды,

высокой концентрацией карбонатных ионов, малыми концентрациями ионов тяжелых металлов. Рудничные и фильтрационные воды, собранные из водоносных слоев под основанием плотины дамбы и отвалов рудника, имеют слабокислую реакцию среды, высокую концентрацию сульфатных ионов и заметные концентрации ионов тяжелых металлов. Подотвальные и реабилитационные воды установки выщелачивания также характеризуются аномально высокими концентрациями ионов меди, железа и других элементов (таблица 1).

Таблица 1. Ионно-молекулярный состав основных источников воды для обогатительной фабрики

Источник воды	Дебит млн м ³ /год	рН	Концентрация ионов, мг/л					
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	HCO ₃ ⁻	[Fe]	[ЖК]
Слив прудка хвостохранилища	67,4	7,8-8,3	160-200	69-95	<0,04	150-180	<0,02	7-8
Фильтрационные воды хвостохранилища	8,90	6,4-7,0	145-234	55-84	1,8-4,5	165-340	0,3-1,5	6-7,5
Рудничные воды	0,8	4,1-5,1	140-237	47-85	8-24	160-324	4-12	<0,1
Рудничные воды после очистки	0,8	8,8-9,3	360-500	47-85	<0,4	160-324	<0,2	7-8
Подотвальные воды рудника	0,4	3,6-4,8	135-210	45-74	6-12	145-304	6-24	<0,1
Сточные воды кучного выщелачивания	1,1	6,1-7,6	140-230	40-80	0,1-1,0	165-230	<0,2	-
Сточные воды городских очистных сооружений	6,84	7,1-7,6	120-150	36-59	<0,01	178-230	0,03-0,04	25-50
Сточные воды золоотвала ТЭЦ	0,6	8,6-8,9	280-420	35-62	<0,01	450-600	<0,01	0,9-1,5
Слив фильтроканала	3,9	6,8-7,1	100-130	34-48	1,0-2,5	150-330	0,02-0,04	5,0-6,5
Вода реки Селенга	25,0	8,0-8,3	38-45	<10	0,0	150-170	<0,3	0,0

Причиной увеличения концентраций ионов меди и железа являются существенное подкисление среды (до 3,6 ед. рН) и сдвиг ОВП водной фазы в область значений, в которых железо присутствует в форме иона Fe²⁺. В подотвальных водах накапливаются водорастворимые соединения молибдена, преимущественно в виде молибдат-иона (MoO₄²⁻), образующегося в результате реакции окисления молибденита.

Для бытовых сточных вод характерны близкие к нейтральным значения рН среды, малые концентрации ионов меди, железа, но существенно более высокие концентрации органических соединений, которые на 30–50% представлены, обладающими собирательными свойствами, предельными и непредельными жирными кислотами (ЖК) ряда C₁₇ – C₂₁ (таблица 1). Сточные воды золоотвала ТЭЦ характеризуются более высокой щелочностью среды (рН = 8,73).

По результатам опробования технологического процесса обогащения медно-молибденовых руд было установлено, что добавление неочищенных водных потоков в оборотную воду ведет к снижению качества концентратов и увеличению потерь ценных компонентов от 1,5 до 2%. Результатами регрессионного анализа установлены параметры ионно-молекулярного состава оборотных вод, вызывающие наибольшее снижение

извлечения меди и молибдена и их содержания в товарных концентратах: $[Cu^{2+}]$ ($R = 0,41 - 0,89$), $[ЖК]$ ($R = 0,38 - 0,76$), $[Ca^{2+}]$ ($R = 0,32 - 0,69$), $[Fe^{2+}]$ ($R = 0,1 - 0,66$).

Полученные результаты послужили основой для проведения дальнейших исследований, направленных на обоснование предельно допустимых концентраций ионно-молекулярных форм нежелательных компонентов и разработки методов их удаления.

В четвертой главе представлены результаты физико-химического моделирования и исследования взаимодействия сульфидных минералов с катионами тяжелых металлов в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации.

С использованием термодинамических расчетов химических процессов была построена диаграмма стабильности молибденита в координатах $pH - E$ (рисунок 2), позволяющая оценить состав поверхности минерала в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации.

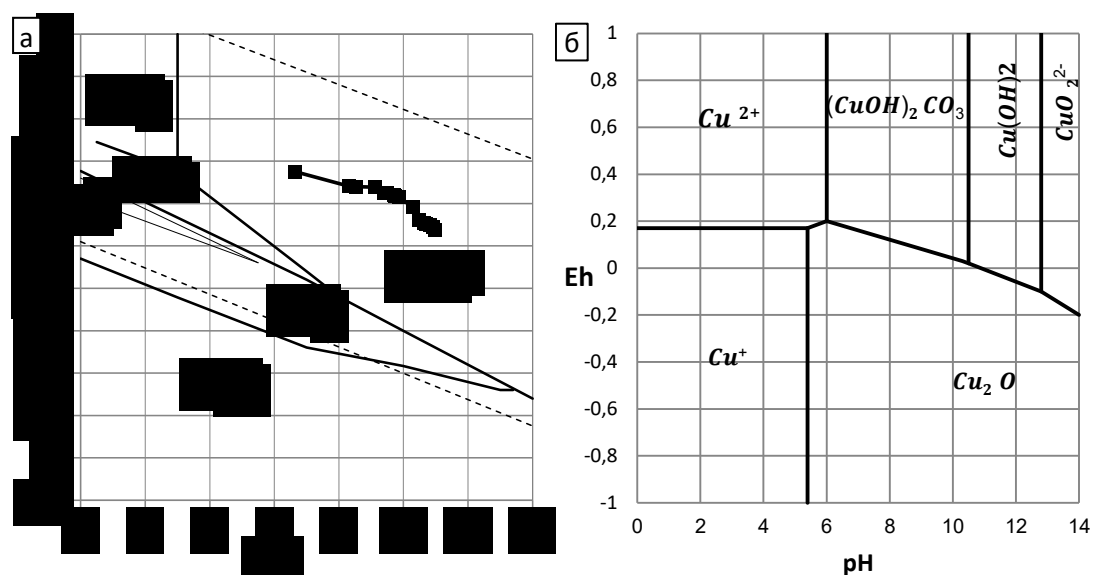


Рисунок 2 – Диаграмма термодинамической стабильности молибденита (а) и ионов меди (б) в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации для концентрации растворенных форм молибдена 10^{-5} моль/л; ● — электродный потенциал молибденита в операциях измельчения и коллективной флотации

Согласно диаграмме (рисунок 2а), в области $pH = 6,5 - 11$ и электродных потенциалов от 0,1 до 0,4 В, характерных для молибденита в условиях измельчения и коллективной флотации, конечным продуктом окисления является молибдат-ион, что соответствует результатам анализа жидкой фазы. В нейтральной и слабощелочной средах скорость окисления молибденита невелика и на поверхности минерала присутствуют участки не окисленного молибденита, или диоксида молибдена.

Анализ диаграммы привносимых с оборотными водами соединений меди, построенной для условий измельчения и коллективной флотации (рисунок 2, б), показывает, что наиболее устойчивым соединением в области $pH = 6-10,5$ является гидрокарбонат меди. Это соединение является как продуктом осаждения ионов меди, так и продуктом окисления медных минералов.

Реакции активации молибденита ионами меди, сопровождающиеся протеканием обменных и окислительно-восстановительных процессов, представлены в диссертации. Учитывая вероятное стадийное протекание реакций активации и несоответствие

концентраций в объеме жидкой фазы и на поверхности минерала, рассматриваются различные реакции активации, включая: - действие на молибденит ионов Cu^{2+} с протеканием окислительно-обменной реакции с образованием H_2MoO_4 , HMoO_4^- , MoO_4^{2-} ; - действие на молибденит ионов Cu^{2+} с образованием MoO_2 по обменной реакции; - действие на молибденит ионов Cu^{2+} , находящихся в равновесии с осажденной формой – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, и протекание окислительно-обменной реакции с образованием HMoO_4^- и MoO_4^{2-} .

Уравнения связи между электродным потенциалом и концентрациями ионно-молекулярных компонентов в водной фазе пульпы были использованы далее для определения условий протекания реакций активации молибденита ионами меди.

Результаты анализа вероятности активации молибденита ионами меди представлены в виде диаграммы Е–рН, на которой обозначены области вероятной и невозможной активации молибденита (рисунок 3).

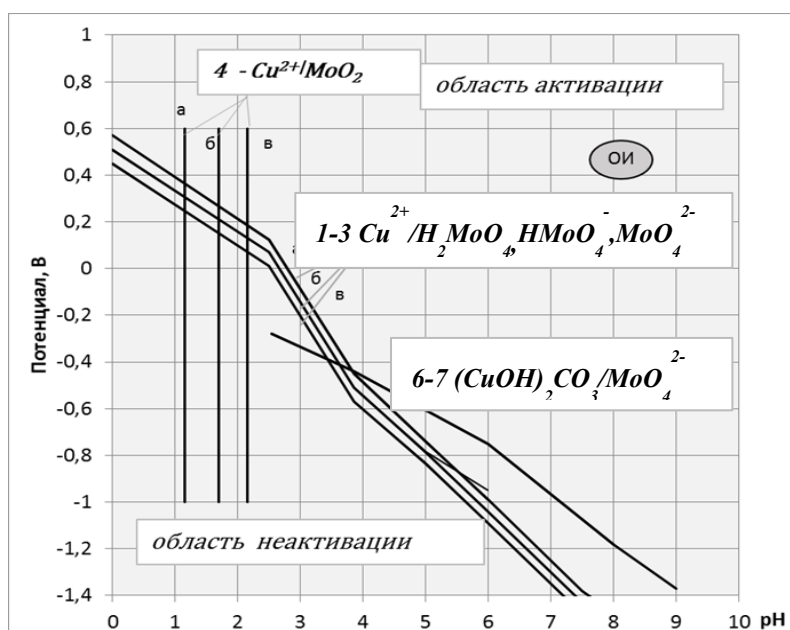


Рисунок 3 – Границы области активации молибденита ионами меди в различных условиях: 1–3 – по средним концентрациям ионов Cu^{2+} , HMoO_4^- , MoO_4^{2-} ; 4 – по средним концентрациям ионов Cu^{2+} в области устойчивости MoO_2 ; 6–7 – по средним концентрациям ионов MoO_4^{2-} в области устойчивости H_2CO_3 и HCO_3^- ; **ОИ** – области потенциалов молибденита и рН среды, соответствующие условиям измельчения

При анализе вероятных механизмов активации рассматривались условия, когда концентрации ионов на поверхности молибденита принимались равными объемным (граничные линии 1–3); когда концентрация молибдат-ионов рассчитывалась как равновесная к фазе MoO_2 (линия 4); и когда концентрация ионов меди рассчитывалась как равновесная к гидроксокарбонату меди (линии 6–7).

Результаты термодинамических расчетов показывают, что молибденит может взаимодействовать с ионами меди, как в условиях измельчения, так и в условиях коллективной медно-молибденовой флотации.

Реакции активации пирита ионами меди (II) и (I) описываются совокупностью уравнений и диаграмм, представленных в диссертации. Конечные результаты расчетов,

показывают, что в условиях измельчения и флотации медно-молибденовых руд активация пирита является вполне вероятной, за исключением режимов, предполагающих использование солей двухвалентного железа.

Результаты термодинамических расчетов справедливы для систем, находящихся в равновесии, достигаемом при относительно долгом течении реакций в рассматриваемой системе. Для проверки расчетов были поставлены опыты по взаимодействию фракции молибденита (–1 мкм) с растворами, содержащими ионы меди с определением концентраций в жидкой фазе. Количественные характеристики изменения концентраций ионов меди и молибдат-ионов в процессах окисления и активации молибденита, представленные на рисунке 4, показывают, что при активации молибденита происходит снижение концентрации ионов меди и увеличение концентрации молибдат-ионов.

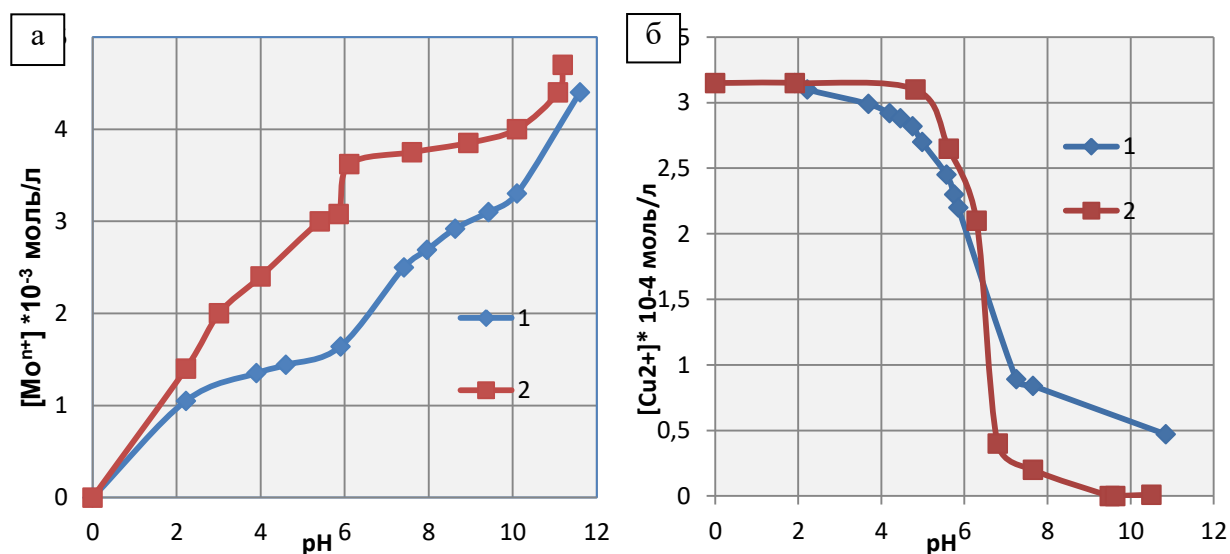


Рисунок 4 – Зависимости концентрации катионов меди (а) и молибдена (б) в жидкой фазе молибденита от pH среды: 1 – без активации; 2 – после активации молибденита ионами меди

По соотношению количеств поглощенной меди и перешедшего в раствор молибдена в мольном исчислении (таблица 2) можно сделать вывод об обменном (при pH=4,6) и обменно-окислительном (при pH=5,9) характере протекающих реакций.

Таблица 2. Изменение содержания ионов меди и молибдена после активации молибденита раствором соли меди

Условия опыта	pH среды	Концентрация, мг/л		Изменение концентрации, мг/л		Изменение концентрации, моль/л	
		Cu ²⁺	Mo ⁿ⁺	Cu ²⁺	Mo ⁿ⁺	Cu ²⁺	Mo ⁿ⁺
В исходном растворе	4,6	20,0	16,4	-	-	-	-
После активации	4,6	18,0	24,9	-2,0	+8,5	-2,84*10 ⁻⁴	+2,6*10 ⁻⁴
В исходном растворе	5,9	20,0	19,2	-	-	-	-
После активации	5,9	14,0	29,8	-6,0	+10,6	-2,2*10 ⁻⁴	+3,1*10 ⁻⁴

Присутствие соединений меди на поверхности молибденита было установлено с применением рентгенофазовой спектроскопии, проведенной с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI-5500VersaProbeII. Качественно-количественный анализ соединений меди на молибдените, проведенный методом

рентгенофазового анализа на компьютеризированном аппарате ADP2 – 01 с использованием Fe K α излучения с обработкой при помощи программы PDWin, показал, что ушедшая из раствора медь закрепляется на поверхности молибденита с образованием сульфидного соединения, близкого к ковеллину, что определялось по совокупности полос на рентгенограммах обработанного молибденита. Доля поверхности, представленная сульфидами меди, достигает 9,6–28,3% (при pH = 10,0 и 8,0). При pH более 10,1 количество диагностируемой меди на поверхности минерала незначительно.

Закрепившиеся на поверхности молибденита соединения меди высоко адсорбционно активны, что подтверждается ИК-спектрами класса молибденита крупностью –1 мкм, прошедшего последовательную обработку ионами меди и аллиловым эфиром амилксантогеновой кислоты. На ИК-спектрах фиксируется возросшее поглощение ИК-излучения в области волновых чисел 1020–1150 см⁻¹, характерных для ИК-спектра собирателя.

Предполагая условием протекания реакции активации наличие не окисленной поверхности сульфидного минерала, была проведена кинетическая оценка возможности активации минералов. Оценка проводилась путем сравнения продолжительности окисления монослоя поверхности молибденита и процесса ее активации ионами меди.

Для получения исходных данных были измерены параметры окислительных процессов на сульфидных минералах и рассчитаны продолжительности окисления их монослоя. Расчетная зависимость продолжительности окисления монослоя поверхности минерала ($T_{ок}$) имеет вид:

$$T_{ок} = C / V = (N_a^{-1} p / M)^{2/3} / V, \quad (1)$$

где C – поверхностная концентрация соединения, моль/м²; V – поверхностная скорость окисления, моль/м² сек; N_a – число Авогадро, моль⁻¹; p – плотность минерала, кг/м³; M – молекулярная плотность минерала, кг моль/м³.

Скорость окисления монослоя поверхности по электрохимическому механизму ($T_{эх}$) рассчитывалась по величинам токов коррозии

$$T_{эх} = g n c / J_k = (g n / J_k)(N_a p / M)^{2/3}, \quad (2)$$

где g – количество электричества, протекающее через систему, в которой по одноэлектронной реакции выделяется 1 моль вещества; n – число электронов, участвующих в реакции; J_k – плотность тока коррозии, а/м²; C – поверхностная концентрация соединения, моль/м²; V – поверхностная скорость окисления, моль/м² сек; N_a – число Авогадро; p – плотность минерала, кг/м³; M – молярная масса минерала, кг/ моль.

Число электронов, принимающих участие в реакции окисления, составляет 2–4 для нейтральных и слабощелочных сред, что связано с окислением серы минерала преимущественно до S⁰ и S₂O₃²⁻, и 6–9 для сильнощелочных сред (окисление серы до SO₃²⁻ ионов).

Определение тока электрохимической коррозии проводилось путем снятия и анализа потенциодинамических поляризационных кривых. Потенциодинамические кривые получали на потенциостате-гальваностате Р40-Х по трехэлектродной схеме в 0,1М растворе сульфата натрия. Коррозионный ток и потенциал определяли, как координаты точки пересечения анодного и катодного Тафелевских участков поляризационной кривой (рисунок 5).

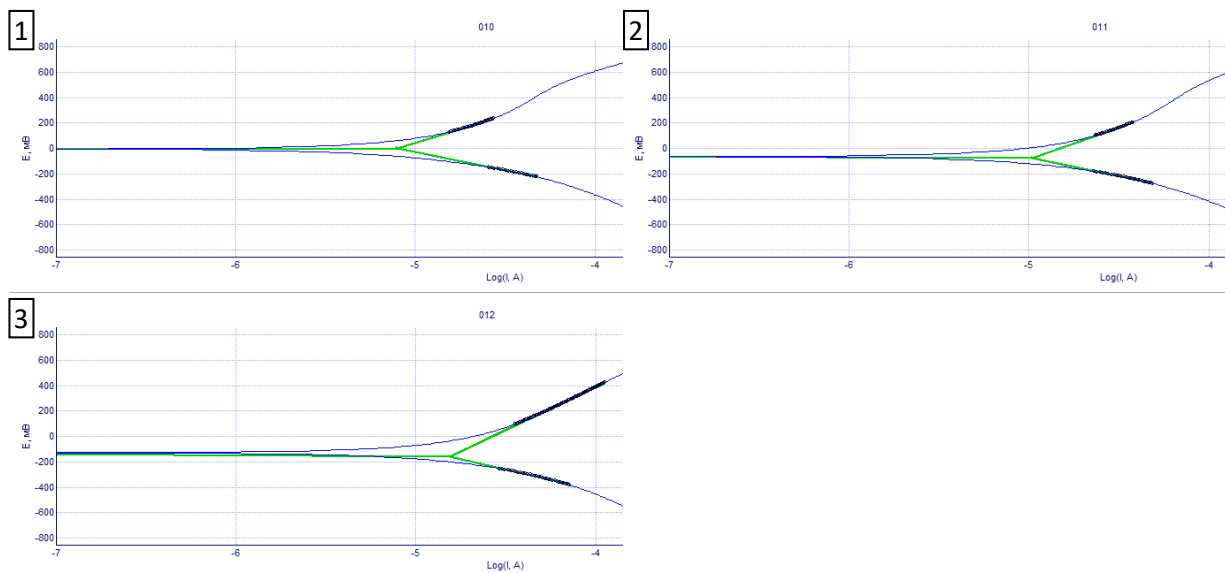


Рисунок 5 – Потенциодинамические поляризационные кривые молибденита при различных рН среды: 1 – рН = 7,3; 2 – рН = 8,5; 3 – рН = 10,1

Время окисления монослоя рассчитывалось как частное от деления константы окисления на приведенную плотность тока коррозии. Константа окисления монослоя поверхности (таблица 3) представляет собой плотность тока, при которой скорость окисления составит 1 монослой в секунду. Результаты расчетов (таблица 3) показали, что молибденит характеризуется продолжительностью окисления монослоя от 4,9 до 6,1 с при рН = 7,3–10,1.

Таблица 3. Параметры процессов окисления и активации молибденита и пирита

рН среды	Плотность тока коррозии; мкА/см ²	Константа окисления монослоя, мкА/см ²	Продолжительность окисления монослоя, с	Продолжительность активации, с
Молибденит				
7,3	7,02	42,8	6,1	4,1
8,6	9,1	54,7	6,0	5,0
10,1	13,54	66,7	4,9	6,9
Пирит				
7,3	3,76	81,0	21,5	7,5
8,6	8,07	81,0	10,0	9,6
10,1	15,19	81,0	5,33	13,7

Как видно из таблицы 3, при росте рН с 7,3 до 10,1 наблюдается уменьшение продолжительности окисления монослоя пирита с 21,5 до 5,33 с. Что свидетельствует о резком увеличении скорости окисления пирита с изменением величины рН.

Продолжительность процесса активации определяли, как время переходного процесса изменения потенциала минерального электрода при подаче в раствор ионов меди. Измерение проводились в амперстатическом режиме ($I = 0$), создаваемом потенциостатом.

Продолжительность процесса активации принималась равной продолжительности «скачка потенциала» при подаче соли меди.

Из полученных данных видно, что продолжительность процесса активации для молибденита при близких к средним концентрациях ионов меди составляет 4,1–6,9 с. Сравнение продолжительности окисления молибденита и времени его активации ионами меди (таблица 3) показывает, что эти величины близки, и активация молибденита ионами меди кинетически вполне достижима. Активация пирита в нейтральной среде кинетически также возможна, о чем говорит превышение времени окисления монослоя минерала над временем его активации.

Продолжительность активации пирита и молибденита увеличивается с ростом pH. Для обоих минералов при pH = 8,6 продолжительности окисления и активации близки между собой. При pH = 10,1 продолжительность активации пирита в 1,5–2,5 раза больше, чем окисления монослоя, что говорит о кинетической затрудненности активации пирита в щелочной среде при коллективной медно-молибденовой флотации.

Результаты измерений скачка потенциала при активации были использованы для определения граничной концентрации ионов меди в условиях измельчения (pH = 8,5), где наиболее вероятно протекание данного процесса. Для этого была построена зависимость скачка потенциала молибденитового и пиритового электродов от концентрации меди.

Полученные результаты показали, что зависимости в полулогарифмических координатах ($\Delta E = f(\lg[Cu^{2+}])$), близки к прямолинейным (рисунок 6, а, б) и отсекают на кривой абсцисс концентрации меди равные 0,175 мг/л для молибденита (точка 1) и 0,3 мг/л для пирита (точка 2), которые принимаются за граничные концентрации активации минералов в рассматриваемых условиях.

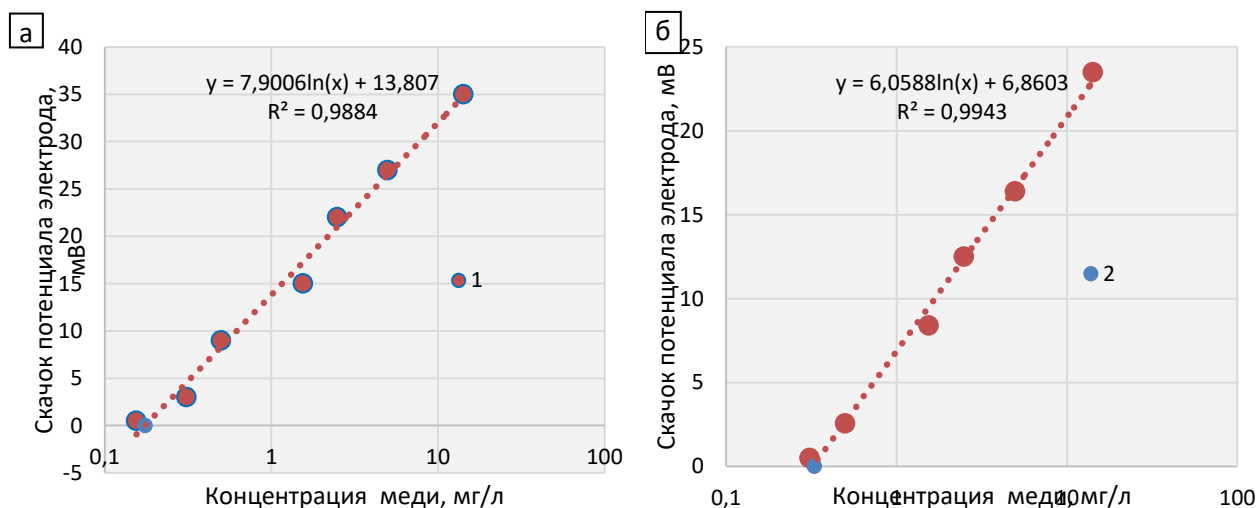


Рисунок 6 – Зависимость скачка потенциала молибденитового (а) и пиритового (б) электродов при подаче раствора соли меди от концентрации ионов меди

В водной фазе пульпы коллективной медно-молибденовой флотации содержатся катионы кальция, также оказывающие влияние на флотацию молибденита. Для оценки термодинамической вероятности воздействия этих компонентов были рассмотрены реакции взаимодействия продуктов окисления молибденита с ионами кальция в присутствии карбонатных и молибдат-ионов.

Результаты расчетов, представленные в форме диаграммы $\lg[\text{Ca}^{2+}] - \text{pH}$ (рисунок 7), показывают вероятность образования молибдата кальция на поверхности молибденита в условиях измельчения. При повышении $\text{pH} > 9$ молибдат кальция будет переходить в карбонат кальция. Однако если молибдат кальция образовался на поверхности молибденита, то и на поверхности минерала вполне возможно сохранение гидрофилизирующих покрытий в форме карбоната кальция.

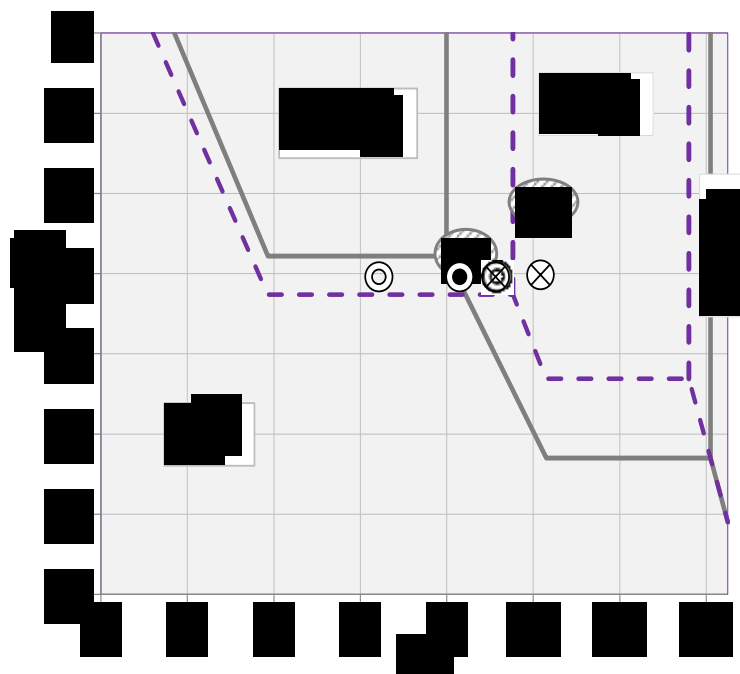


Рисунок 7 – Диаграмма термодинамической устойчивости соединений кальция в присутствии молибдат-ионов: \odot – область pH и концентраций ионов в условиях измельчения; $\odot\Phi$ – область pH и концентраций ионов в условиях флотации; Сплошная линия – $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{H}_n\text{MoO}_m] = 10^{-5}$ моль/л, $[\text{H}_n\text{CO}_3] = 10^{-3}$ моль/л; пунктирная линия – $[\text{Ca}^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{H}_n\text{MoO}_m] = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[\text{H}_n\text{CO}_3] = 10^{-4}$ моль/л. Результаты спектральной проверки: \odot – молибдат кальция; \otimes – карбонат кальция, $\odot\otimes$ – смесь молибдата и карбоната кальция

Результаты рентгеноспектральных исследований на классе молибденита $-5 +0$ мкм показали, что в области $\text{pH} = 6,7-8,5$ на поверхности молибденита диагностируется молибдат кальция, при $\text{pH} = 9,2$ – смесь молибдата и карбоната кальция, при $\text{pH} = 10,3$ – карбонат кальция (таблица 4).

Таблица 4. Результаты рентгеноспектрального анализа поверхности молибденита

Номер образца	Условия обработки, pH	Поверхностная доля, %		
		MoS_2	CaMoO_4	CaCO_3
1	7,8	79,9	20,1	-
2	8,5	61,2	13,3	25,5
3	9,2	61,2	1,3	37,5
4	10,3	67,2	-	32,8

Анализ потенциодинамических кривых молибденита показывает, что при увеличении концентрации ионов кальция наблюдается снижение скорости окисления молибденита, что, вероятно, является следствием блокирования поверхности нерастворимыми продуктами окисления минерала и подтверждает закрепление соединений кальция на поверхности молибденита.

Следующим предметом исследований являлись процессы взаимодействия породообразующих минералов с жирнокислотными соединениями в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации. Условия гидрофобизации породообразующих минералов были определены путем термодинамического метода расчета их взаимодействия с жирнокислотными соединениями.

Построенные в координатах $\lg[Ol^-]$ – pH и представленные на рисунке 8 диаграммы термодинамической устойчивости соединений были рассчитаны для концентрации различных форм угольной кислоты, равной 10^{-3} моль/л, ионов кальция – $3,5 \times 10^{-3}$ моль/л, магния – 10^{-5} моль/л. Взаимодействие ионов меди (10^{-5} моль/л) и железа (II и III) (10^{-5} моль/л) с жирнокислотными соединениями описываются совокупностью уравнений и диаграмм, представленных в диссертации.

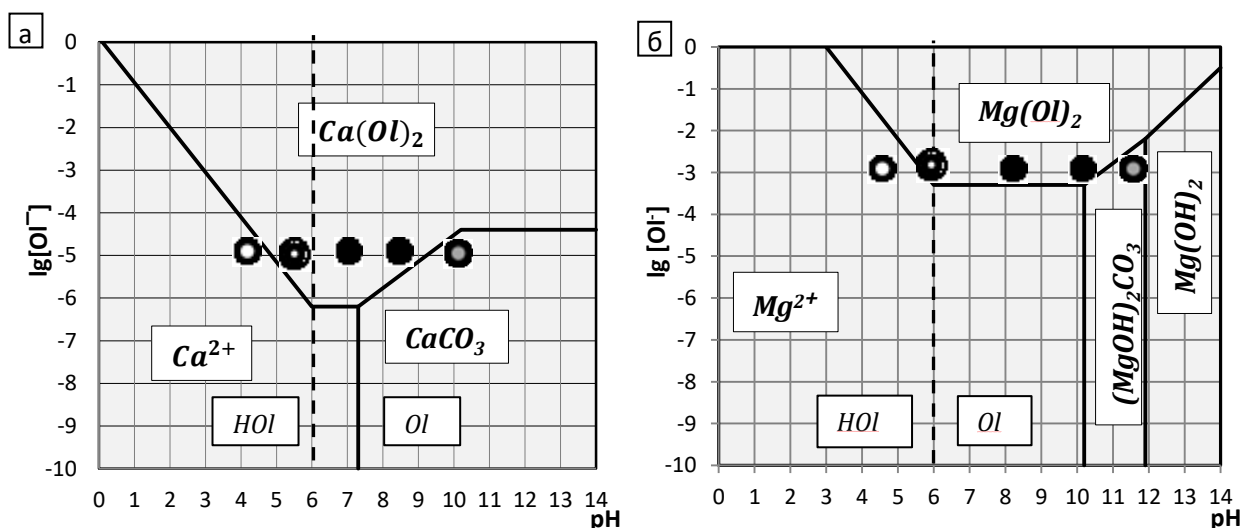


Рисунок 8 – Диаграмма термодинамической стабильности соединений кальция (а) и магния (б) в сточных водах с результатами спектральной проверки состава образующихся соединений: для кальция: \odot – олеиновая кислота; \bullet – олеат кальция и олеиновая кислота; \bullet – олеат кальция; \bullet – карбонат кальция; для магния: \odot – олеиновая кислота; \bullet – олеат магния и олеиновая кислота; \bullet – олеат магния; \bullet – олеат магния и гидрокарбонат магния

Рассчитанные диаграммы были подтверждены результатами спектральных исследований осадков и коллоидно-дисперсных фаз, образующихся в рассматриваемых системах при варьировании исходного ионно-молекулярного состава. Характерные ИК-спектры олеата кальция и магния, полученные на спектрофотометре IR-75, были использованы для идентификации соединений на минералах.

Произведенные расчеты и результаты спектральной проверки позволили определить основные физико-химические закономерности взаимодействия породообразующих минералов с жирнокислотными компонентами оборотных вод. Установлено, что на поверхности кальциевых и кальциево-магниевых породообразующих минералов происходит

взаимодействие олеат-ионов с ионами кальция и магния, сопровождающееся образованием нерастворимых олеатов этих металлов. Олеат кальция устойчив в диапазоне pH от 5 до 9 (при концентрации олеат-ионов – 10^{-5} моль/л). Олеат магния – в интервале pH от 5 до 12 (при концентрации олеат-ионов – 10^{-3} моль/л). Анализ ИК-спектров показывает, что жирнокислотный компонент закрепляется на сериците в виде олеиновой кислоты, олеатов натрия или кальция, что вытекает из появляющихся или усиливающихся полос поглощения при волновых числах 1419–1434 (олеиновая кислота), 1541–1549 (олеаты натрия и кальция), 1710–1736 (олеиновая кислота), 2855, 2926 см^{-1} (все углеводороды).

С использованием уравнений для произведений растворимости олеатов кальция и магния были получены уравнения для расчета предельно допустимой концентрации олеат-ионов в жидкой фазе пульпы:

$$\lg [\text{Ol}^-] = -7,35 - 0,5 \lg [\text{Ca}^{2+}]; \quad (3)$$

$$\lg [\text{Ol}^-] = -5,8 - 0,5 \lg [\text{Mg}^{2+}]. \quad (4)$$

Для условий образования олеатов кальция и магния непосредственно на поверхности минералов граничная концентрация рассчитывалась по уравнениям:

$$\lg [\text{Ol}^-] = -8,35 + 0,5 \lg [\text{HCO}_3^-] + 0,5 \text{ pH}; \quad (5)$$

$$\lg [\text{Ol}^-] = -10,29 + 0,25 \lg [\text{HCO}_3^-] + 0,75 \text{ pH}. \quad (6)$$

Исходя из известного среднего значения pH в операциях измельчения (8,5) и коллективной флотации (10,3) по уравнениям 3-6 рассчитаны граничные значения концентрации олеат-ионов в водной фазе, представленные в таблице 5.

Таблица 5. Граничные концентрации олеат-ионов при образовании или разрушении олеатов кальция и магния в объеме пульпы и на поверхности минералов

Операции, условия	Граничная концентрация олеат-ионов, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ $\frac{\text{мг}}{\text{л}}$			
	при образовании в водной фазе		при образовании на поверхности минералов	
	CaOl_2	MgOl_2	$\text{CaCO}_3/\text{CaOl}_2$	$\text{Mg(OH)}_2/\text{MgOl}_2$
Измельчения (pH=8,5; $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Mg}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$\frac{10^{-6,2}}{0,18}$	$\frac{10^{-4,45}}{10,0}$	$\frac{10^{-6,1}}{0,22}$	$\frac{10^{-4,67}}{6,02}$
Флотации (pH = 10,3; $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Ca}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Mg}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$\frac{10^{-6,3}}{0,12}$	$\frac{10^{-4,55}}{7,94}$	$\frac{10^{-5,2}}{1,8}$	$\frac{10^{-3,17}}{190,6}$

Анализ полученных результатов показывает, что образование олеатов на кальций-магниевых минералах вероятнее при взаимодействии олеат-иона с катионом кальция или на поверхности кальцита. Диапазон граничных концентраций олеат-ионов для образования олеата кальция в условиях измельчения составляет от $10^{-6,3}$ до $10^{-6,1}$ моль/л или 0,12–0,22 мг/л. При флотации для образования олеата кальция на поверхности кальцита при повышенном pH требуется существенно большая концентрация олеатных ионов – до 1,9 мг/л.

Гидрофобизирующее действие жирнокислотных компонентов оборотных вод наиболее сильно проявляется в операции измельчения, где в силу меньшего значения pH (8,5) олеаты кальция более устойчивы.

Одной из вероятных причин снижения показателей флотации является влияние ионов металлов, находящихся в жидкой фазе, на состояние неионогенного собирателя – аллилового эфира амилксантогеновой кислоты, применяемого при флотации медно-молибденовых руд.

При исследовании взаимодействия катионов металлов с эфиром были измерены остаточные концентрации ионов меди и железа после добавок в раствор собирателя. Анализ водной фазы дисперсной системы раствор - собиратель, проводимый атомно-абсорбционным методом, показал, что концентрация ионов меди в жидкой фазе дисперсной системы уменьшилась с 127,3 мг/л до 0,79 мг/л, железа - со 112 мг/л до 6,24 мг/л. Остаточные концентрации металлов в жидкой фазе в несколько раз превышают равновесные к осадкам гидроксидов и гидрокарбонатов железа и меди (при $pH = 8,5$ менее 0,1 мг/л) в водном растворе, что свидетельствует о нахождении катионов металлов в растворе, вероятно, в виде координационных соединений.

Исследования взаимодействия ионов меди с эфиром собирателя с применением УФ-спектроскопии, проводимые методом изомолярных серий, показали, что отношение ионов металла и лиганда в координационном соединении составляет 1 к 2. В исследуемой экстракционной пробе наблюдаются гипсохромный сдвиг полосы с 277 до 273 нм и гипохромный эффект (в области 250 нм), что говорит об образовании комплексов с переносом зарядов от доноров (S) к акцепторам (катионам Cu^{2+}).

Исследование влияния ионов металлов на состояние эфира в водных растворах, проведенные нефелометрическим методом, показали, что средний размер частиц дисперсной фазы в полученных дисперсных системах с ионами меди составил 180 нм, ионами железа (III) – 96 нм. Существенного изменения относительно исходного размера (190 нм) не происходит, что говорит о стабильном коллоидном состоянии соединений в воде.

Закономерности измерений интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему, указывают, что аллиловый эфир амилксантогеновой кислоты образует коллоидные осадки с ионами меди и железа (III). Как видно из рисунка 9 эфир образует с ионами меди коллоидную систему с частицы большего размера, которые увеличивают светорассеяние.

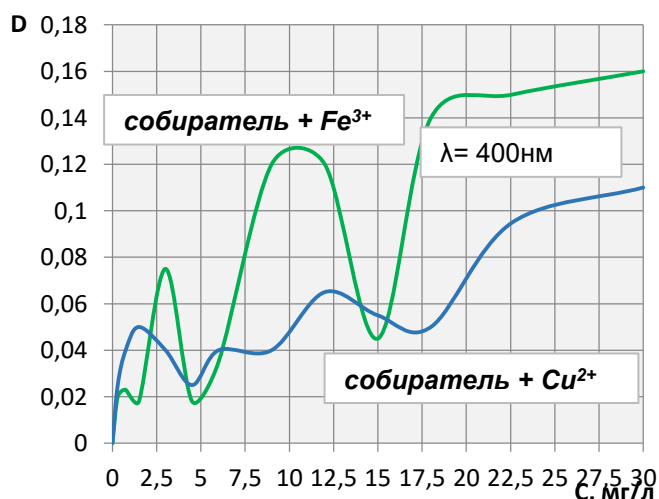


Рисунок 9 – Изменение интенсивности поглощения светового потока в дисперсных системах: неионогенный собиратель – ионы металла

Сравнительный анализ ИК-спектров осадков, полученных в результате взаимодействия ионов металлов меди, железа (II), железа (III) с эфиром при $pH = 8,6$,

показал, что наблюдается взаимодействие ионов металлов с собирателем, фиксируемое по удерживанию образующимся осадком заметных количеств эфира (рисунок 10а).

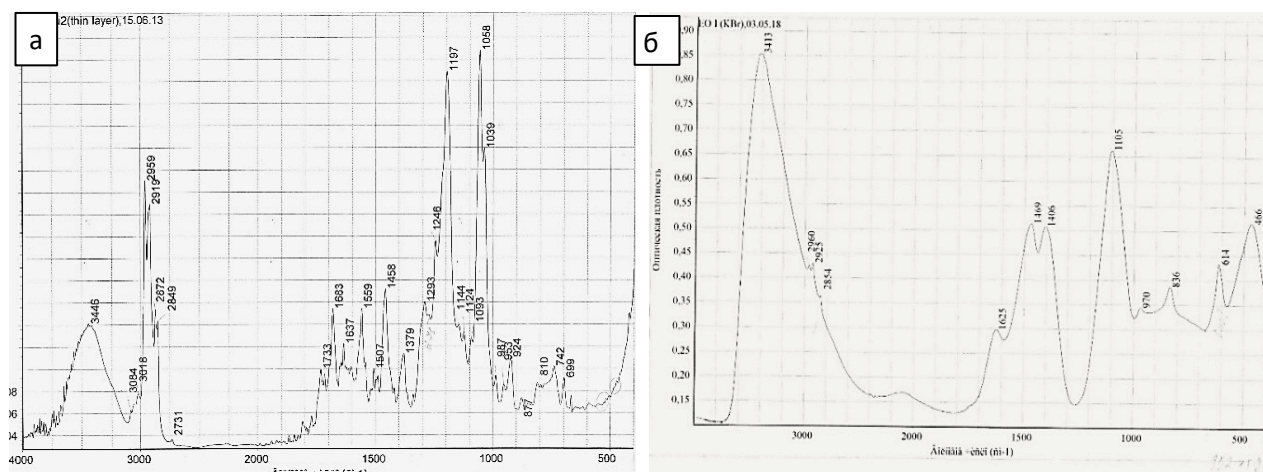


Рисунок 10 – ИК-спектры осадков, образующихся при взаимодействии – ионы меди – собиратель при pH = 8,5 (а) и 10,4 (б)

При получении осадков при pH более 10,3-10,4 наблюдается образование оксидов, гидроксидов или гидрокарбонатов металлов (рисунок 10б). Анализ полученных результатов позволяет заключить, что при ведении процесса флотации в известковой среде при pH до 10,3–10,4 обеспечивается сохранение собирателя в активной форме. Полученные результаты подтверждают обоснованность выбора интервала pH 10,3–10,4 для коллективной флотации как условий, в которых предотвращается непроизводительный расход собирателя на образование комплексов с катионами меди и железа. Полученный результат важен для узла промпродуктовой флотации, где поддерживается меньшее значение щелочности среды (pH=10,0 – 10,2).

В пятой главе представлено экспериментальное обоснование требований к составу оборотных вод, применяемых в процессах измельчения и коллективной флотации.

Для определения степени влияния процесса активации ионами меди на флотацию молибденита были поставлены лабораторные флотационные опыты на минералах в режиме коллективной сульфидной флотации на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт» в интервале pH от 8,3 до 10,8 при концентрации собирателя AeroMX-5140 15 мг/л с использованием в качестве вспенивателя МИБК. Перед флотацией навеска минерала обрабатывалась раствором медного купороса заданной концентрации при различных pH.

При флотации активированного молибденита наблюдается как увеличение извлечения молибденита в концентрат, так и устойчивая флотация минерала в щелочной среде при pH > 10,4, не характерная для не активированного минерала (рисунок 11).

Для оценки влияния процесса активации на флотируемость молибденита в цикле селекции сфлотированный молибденит перефлотировали в среде сернистого натрия. Результаты лабораторных флотационных опытов показали, что активация молибденита ионами меди перед коллективной флотацией приводит к снижению его извлечения в молибденовый концентрат на 7,5% (рисунок 12).

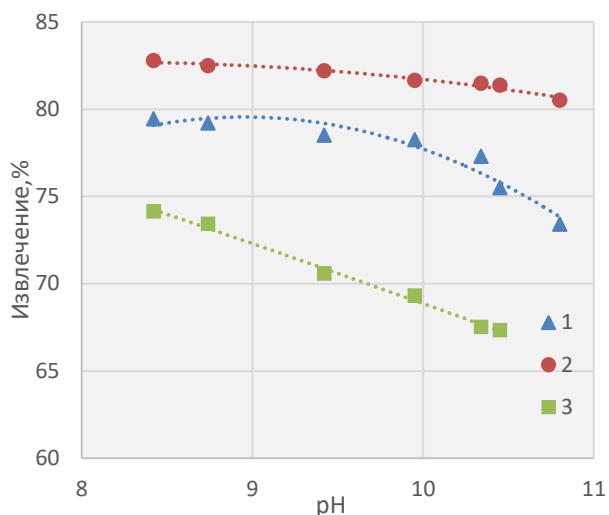


Рисунок 11 – Зависимости извлечения молибденита от pH среды в коллективной флотации: 1 – базовый опыт; 2 – с подачей меди (10 мг/л Cu^{2+}); 3 – с подачей соли железа (2+) (20 мг/л)

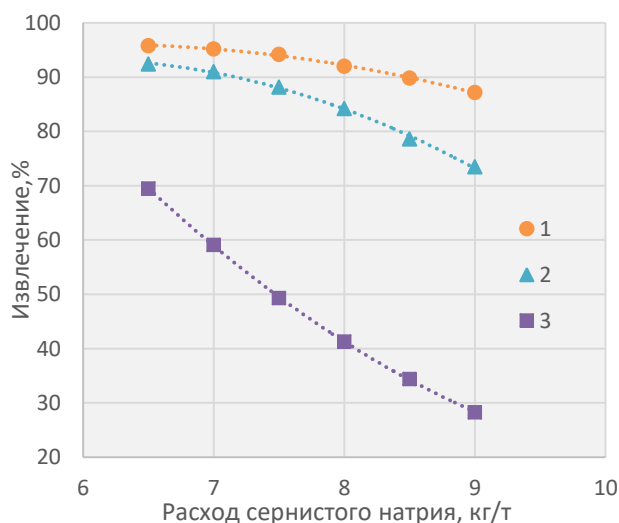


Рисунок 12 – Зависимости извлечения молибденита (1, 2) и меди (3): от расхода сернистого натрия в разделении медно-молибденового концентрата; 1, 3 – базовый опыт; 2 – с предварительной активацией солями меди (10 мг/л Cu^{2+})

В присутствии жирных кислот установлено увеличение флотируемости породообразующих минералов. Результаты флотационных опытов на мономинеральных пробах показали, что первичные минералы медно-молибденовых руд практически не флотируются жирнокислотным собирателем. Из основных гипергенных минералов наибольшей флотируемостью в присутствии жирных кислот обладает кальцит (рисунок 14).

Полученные результаты (рисунок 13) показывают, что возрастание флотируемости породообразующих минералов начинается при увеличении концентрации жирных кислот более 0,4 мг/л (кальцит) и более 1 мг/л (серицит). Наибольшим собирательным действием по отношению к породообразующим минералам обладает олеат натрия.

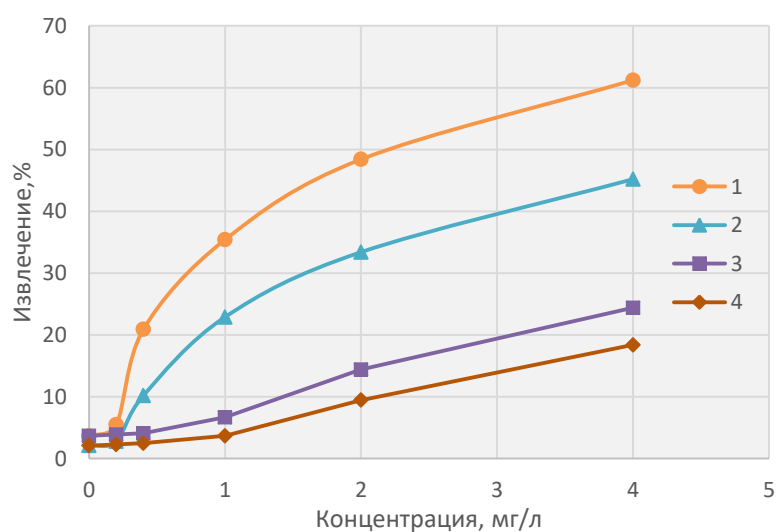


Рисунок 13 – Зависимости флотируемости гипергенных породообразующих минералов от концентрации жирнокислотных компонентов: 1, 3 – кальцит; 2–4 – серицит; 1, 2 – при подаче олеата натрия; 3, 4 – при подаче стеарата натрия

Результаты лабораторных экспериментов при добавках солей кальция показали, что добавление ацетата кальция в операцию измельчения снижает извлечение молибденита на 3–7% (рисунок 14, кривая 1). Если дозирование осуществляется в виде гидроксида кальция, то снижение извлечения молибденита существенно больше, и достигает при концентрации ионов кальция 400 мг/л 23% (рисунок 14, кривая 2). Добавление молибдата натрия дополнительно снижает флотиремость молибденита в обоих режимах.

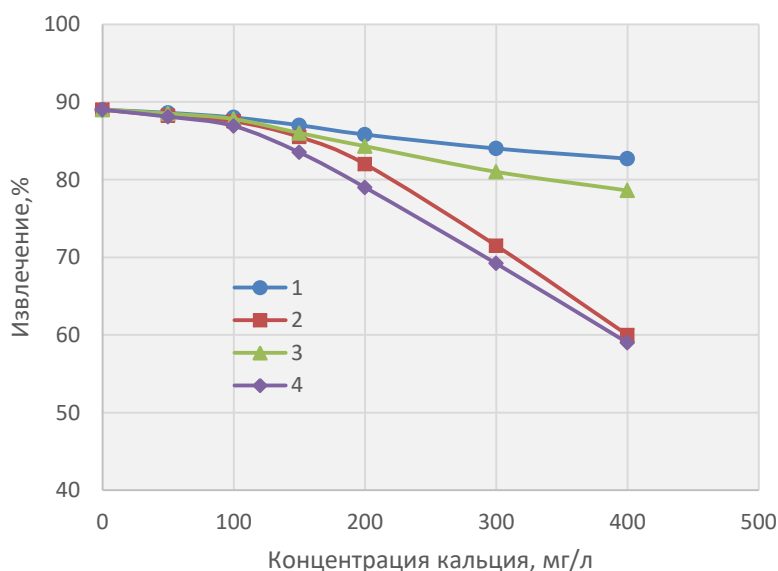


Рисунок 14 – Зависимости извлечения молибденита от концентрации ионов кальция в водной фазе при подаче в измельчение: 1 –ацетата кальция; 2 –гидроксида кальция; 3 –ацетата кальция и молибдата натрия; 2 –гидроксида кальция и молибдата натрия

Полученные результаты подтверждают снижение флотиремости молибденита ионами кальция и усиление эффекта снижения флотиремости молибденита при добавках молибдата натрия. Данная закономерность подтверждает гипотезу о снижении флотиремости молибденита вследствие образования на его поверхности гидрофилизирующих кальциевых соединений.

Анализ результатов флотации руды показывает, что увеличение концентрации ионов кальция и молибдат-ионов оказывает меньшее влияние на флотацию минералов меди и большее – на флотацию молибденита (таблица 6).

При регулировании pH во флотации известью (опыт 4) наблюдается увеличение извлечения меди и молибдена, снижение извлечения железа. Резкое изменение флотиремости минералов происходит при совместной подаче ацетата кальция и молибдата аммония в операцию измельчения (опыты 7 и 8). Снижение извлечения молибденита достигает 10,3%, сульфидов меди и железа 2,5–3%.

При добавках извести в измельчение (до pH = 9,8) наблюдается снижение флотиремости всех сульфидов на 2,5–6%. Схожие результаты имеют место при совместной подаче в измельчение гидроксида кальция и молибдата аммония.

В результате проведенных укрупненных флотационных исследований по замкнутой схеме было показано, что добавление в водную фазу ионов меди при концентрации выше 0,3 мг/л ведет к снижению качества медно-молибденового концентрата за счет извлечения в него пирита (рисунок 15).

Таблица 6. Изменение извлечения меди и молибдена при варьировании концентрации ионов в водной фазе пульпы

№	Ион	Добавки солей, мг/л	pH _{изм} / pH _{флот}	Eh во флотации, мВ	Извлечение в коллект. концентрат, %		
					Cu	Mo	Fe
1	NaOH во флотацию	До pH=10,33	8,54/10,33	221	91,2	74,1	45,2
2	Ca ²⁺ в измельчение	120	8,72/10,34	208	90,7	72,1	45,3
3		260	8,86/10,33	191	90,4	68,6	44,0
4	Ca(OH) ₂ во флотацию	До pH=10,34	8,50/10,34	142	91,6	76,9	40,2
5	MoO ₄ ²⁻ в измельчение	20	10,30/10,5	150	91,0	72,8	44,2
6		60	10,30/10,4	181	91,7	68,2	43,2
7	MoO ₄ ²⁻ + Ca ²⁺ в измельчение	20+260	8,50/10,23	152	91,0	64,7	43,2
8		60+260	8,53/10,33	165	90,1	64,5	42,7
9	Ca(OH) ₂ в измельчение	120	9,3/10,32	184	90,5	70,4	43,2
10		260	9,8/10,32	149	89,3	68,5	38,7
11	MoO ₄ ²⁻ +Ca(OH) ₂ в измельчение	20+260	9,8/10,32	145	90,3	67,5	38,3
12		60+260	9,8/10,33	162	90,2	64,0	39,1

Предельная концентрация катионов меди в водной фазе соответствует значению, полученному при электрохимических исследованиях процесса взаимодействия катионов меди с пиритом.

При увеличении концентрации олеиновой кислоты свыше 0,6 мг/л наблюдается рост извлечения породных минералов и снижение содержания меди в коллективном концентрате (рисунок 16).

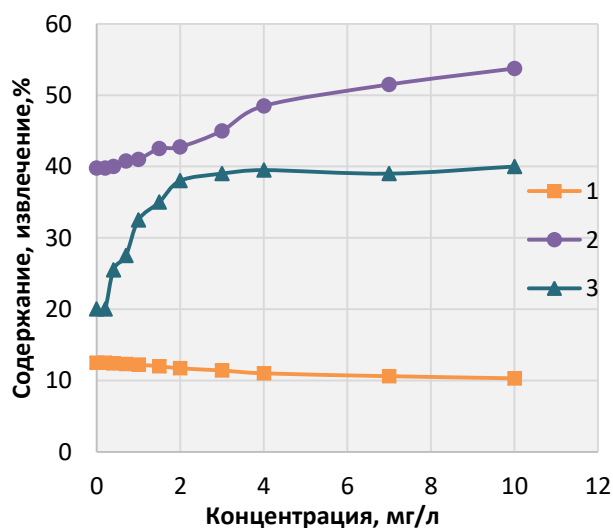


Рисунок 15 – Влияние концентрации ионов меди на показатели коллективной медно-молибденовой флотации: 1 – массовая доля меди; 2 – извлечение пиритного железа; 3 – извлечение сульфидов цинка

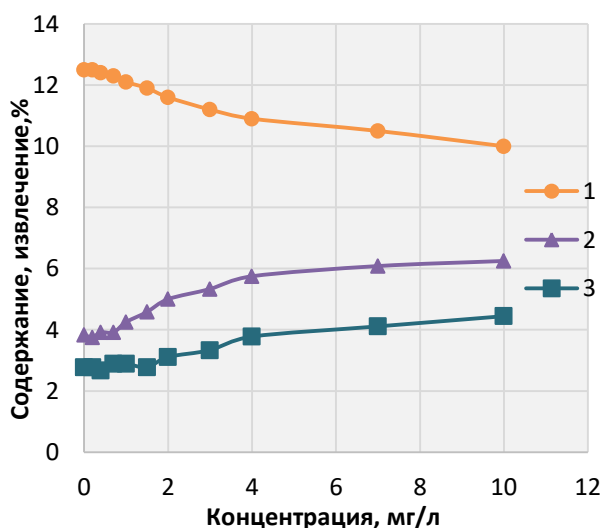


Рисунок 16 – Влияние концентрации олеиновой кислоты на показатели коллективной медно-молибденовой флотации: 1 – массовая доля меди; 2 – извлечение кальциевых минералов; 3 – извлечение магниевых минералов

С учетом корреляции концентраций компонентов в водной фазе пульпы и в оборотной воде, с учетом разбавления технологической оборотной воды свежей речной водой (около

30%), были рассчитаны технологически допустимые концентрации ионов меди, железа, молибдат-иона, кальция и жирнокислотных соединений в оборотной воде (таблица 7).

Таблица 7. Технологически обоснованные предельно допустимые технологические концентрации в водной фазе

Операции	Параметры ионно-молекулярного состава, мг/л				
	[Cu ²⁺]	[Fe ²⁺]	MoO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	[ЖК]
Измельчения (pH = 8,5)	0,3	0,3	4,5	300,0	0,5
Флотации (pH = 10,2–10,3)	-	-	4,5	-	1,0
В оборотной воде	0,6	0,6	5,0	350	1,0

ЖК – жирные кислоты

С учетом фактического состава оборотной воды при разработке технологии кондиционирования в наибольшей мере необходимо создать условия для снижения концентрации катионов меди и железа (0,6 мг/л), жирных кислот (1 мг/л). При этом необходимо выбирать режимы кондиционирования, не приводящие к увеличению концентрации ионов кальция свыше 350 мг/л.

С учетом проведенных исследований для поддержания наилучшего режима промпродуктовой флотации были изучены механизм и физико-химические закономерности процесса кондиционирования водной фазы поциклового водооборота с регулированием щелочности среды добавками извести.

Принципиальная схема комбинированной переработки промпродуктов схемы коллективной флотации включает классификацию и доизмельчение промпродукта, основную, перечистную и контрольную промпродуктовую флотацию, сгущение (дешламацию) хвостов контрольной флотации и их биогидрометаллургическую переработку. Выбранная схема переработки характеризуется повышенным расходом оборотной воды, направляемой в операцию измельчения. Для снижения расхода воды применяется локальный водооборот, включающий подачу осветленной воды в операцию доизмельчения промпродукта.

Результаты исследований показали, что при осветлении оборотной воды наблюдалось ее подкисление и появление ионов меди (таблица 8).

Таблица 8 - Параметры ионного состава в продуктах схемы переработки хвостов промпродуктовой флотации

Операции	параметры			
	Дебит водной фазы, м ³ /ч	pH среды	Концентрация ионов меди, мг/л	Концентрация ионов железа, мг/л
Без подачи извести				
Дешламация	2500	9,0-9,8	1,2-3,0	1,0-5,0
Осветление	2150	8,0-9,0	1,2-3,0	1,0-5,0
С подачей извести				
Дешламация	2500	10,1-10,3	0,2-0,3	0,2-0,5
Осветление	2150	10,3-10,35	Менее 0,1	Менее 01

Снижение pH среды приводит к повышению извлечения в концентрат пирита и снижению селективности флотации. Для снижения концентрации ионов меди и железа в водной фазе оборотной воды и пульпы необходимо подщелачивание среды и перевод катионов меди и железа в осадок. Выбранный режим кондиционирования, предполагающий дозирование извести в операцию дешламации и осветления оборотной воды, позволяет снизить концентрации нежелательных ионов до допустимых значений.

В шестой главе представлены результаты термодинамического анализа и исследования процессов осаждения ионно-молекулярных компонентов в сточных водах. Для очистки был использован подход, предполагающий использование как естественного, так и реагентного осаждения ионов металлов из оборотных вод. Особое внимание было уделено процессам с участием органических соединений, привносимых стоками городских очистных сооружений, отвальными хвостами флотации, ливневыми и паводковыми водами.

При термодинамическом анализе нерастворимые гидроксокарбонаты, карбонаты, олеаты и гидроксиды металлов рассматриваются как фазы, склонные к совместному осаждению. При расчетах суммарная концентрация растворенных карбонатных форм, находящихся в жидкой фазе, составляла $10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л (0,62 – 6,2 мг/л), содержание ионов кальция и магния – $10^{-4} - 10^{-2,5}$ моль/л (5–100 мг/л), железа – 10^{-4} моль/л (5,6 мг/л).

Анализ результатов расчетов (рисунок 17) показывает, что образование олеата меди возможно при концентрации олеиновой кислоты более 10^{-6} моль/л, и происходит в слабокислой и нейтральной средах. Расшифровка совокупности пиков поглощения ИК излучения в спектре продукта взаимодействия олеиновой кислоты с сульфатом меди при pH = 6,1 подтверждает, что анализируемая смесь представляет собой смесь олеиновой кислоты с олеатом меди и захваченной осадком воды. При увеличении pH до 10,1 олеат меди переходит в гидроксокарбонат меди.

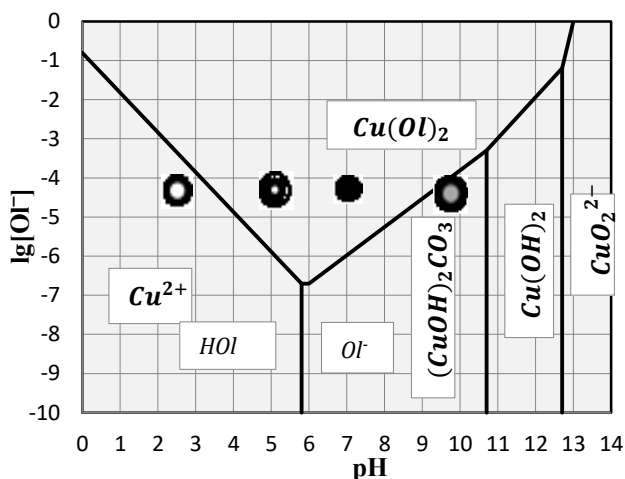


Рисунок 17 – Диаграмма термодинамической стабильности соединений меди в сточных водах с результатами спектральной проверки состава образующихся соединений: ○ – олеиновая кислота; ● – олеат меди и олеиновая кислота; ● – олеат меди; ● – гидроксокарбонат меди

Реакции образования олеатов железа описываются совокупностью уравнений и диаграмм, представленных в диссертации. Образование нормальных олеатов железа возможно при концентрации олеиновой кислоты более 10^{-6} моль/л в интервале pH = 6–8. При

увеличении рН более 8,5 олеат железа переходит в гидроксид и карбонат железа. Спектральный анализ продукта взаимодействия олеиновой кислоты с хлоридом железа(II) при рН = 6,5 показывает, что анализируемая смесь представляет собой смесь олеата железа (II), олеиновой кислоты и небольшого количества воды.

Смещение рН потоков в щелочную область при осаждении нежелательно, поскольку олеат-ион образует другие соединения, например, олеаты натрия, которые не осаждаются и попадают в оборотные воды. Аналогичным образом нежелательно смещение рН в кислую область, поскольку это приводит к растворению олеатов меди и железа с переходом в раствор катионов металлов и молекул олеиновой кислоты.

Для достижения наилучших условий кондиционирования оборотных вод при смешивании водных потоков с разным ионно-молекулярным составом были рассмотрены процессы образования нерастворимых соединений в многокомпонентных системах, в которых присутствует эффект взаимного осаждения примесей.

Результаты термодинамического анализа процессов осадкообразования в рассмотренных системах показали следующее. Для двухвалентного железа и меди возможно осаждение обоих компонентов в области рН > 7,5 (рисунок 18, а). Область одновременного осаждения карбоната кальция и гидрокарбоната меди лежит в при рН > 9,0, области совместного осаждения гидроксида кальция и гидрокарбоната меди в области используемых значений рН (6,0–10,3) не существует (рисунок 18, б).

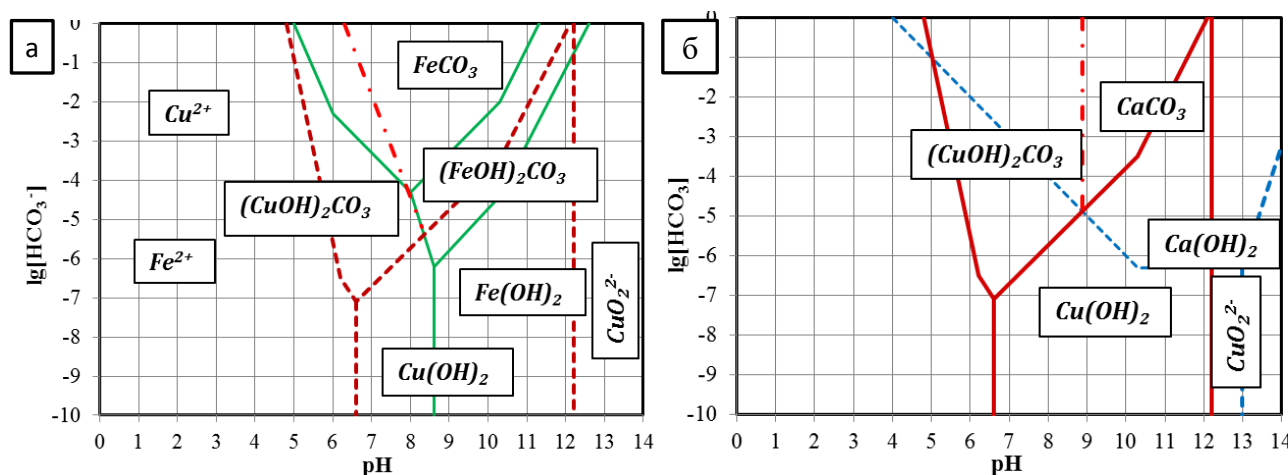
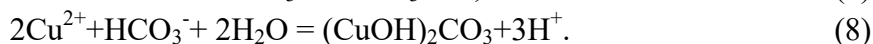
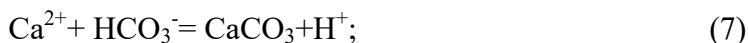


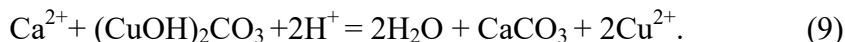
Рисунок 18 – Совмещенные диаграммы устойчивости соединений меди и железа (а), меди и кальция (б) в условиях взаимного осаждения; — — — — — графическая интерпретация уравнений для соотношений концентраций ионов в условиях наиболее полного осаждения из поддамбных вод

Согласно выбранному научному подходу для изыскания условий соосаждения, **когда** за счет образования термодинамически выгодных структур осадков возможен более полный переход ионов в нерастворимые соединения, предлагается определить условия, в которых термодинамически вероятна реакция взаимодействия между собой соединений осаждаемых компонентов.

Так, для совместного осаждения карбоната кальция и гидрокарбоната меди необходимо одновременное протекание реакций:



Условия одновременного протекания данных реакций можно определить, как условия образования гидрокарбоната меди и карбоната кальция при равновесной концентрации гидрокарбонатных ионов:



Уравнение для определения условий совместного осаждения имеет следующий вид:

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] - \lg[\text{Ca}^{2+}] + 2\lg[\text{H}^+] = \lg K. \quad (10)$$

Расчетное значение рН для осаждения ионов из поддамбных вод составило 8,9.

Данное уравнение было экспериментально проверено и подтверждено в лабораторных условиях. Осаждение ионов кальция и меди, находящихся одновременно в модельном растворе проводилось добавками гидроксида натрия, карбоната натрия и известью в присутствии Na_2CO_3 . Анализ полученных зависимостей (рисунок 19) показывает, что наименьшие остаточные концентрации ионов меди (до заданных значений 0,1–0,2 мг/л) и железа одновременно достигаются при содовом осаждении в присутствии извести, что доказывает эффект соосаждения тяжелых металлов с карбонатом кальция в диапазоне рН = 9,5–10.

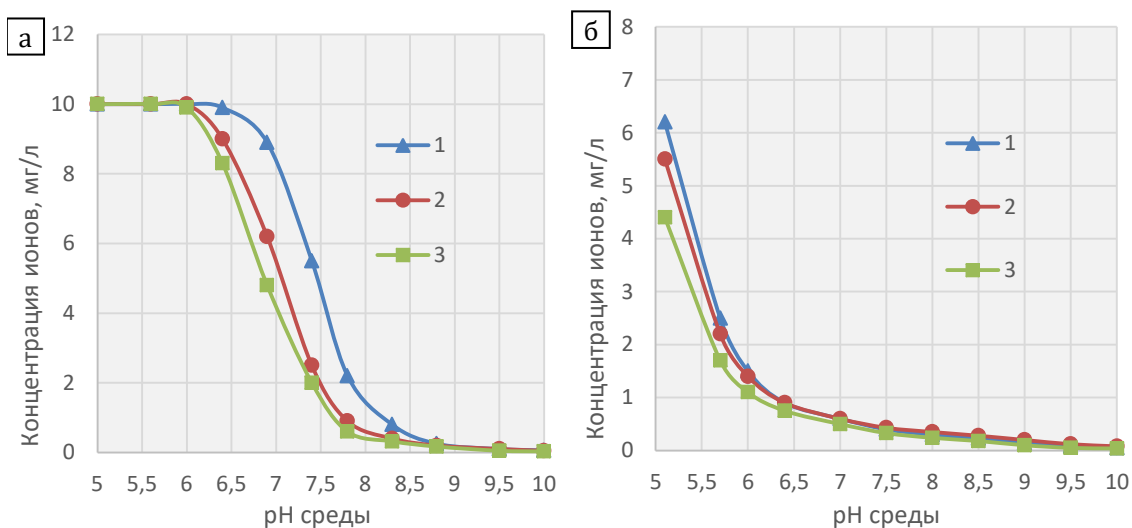


Рисунок 19 – Зависимости изменения концентраций ионов меди (а) и железа (б) при регулировании рН подотвальных вод с использованием NaOH (1), Na_2CO_3 (2) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии Na_2CO_3 (3)

Для условий совместного осаждения олеатов кальция и меди используем реакцию 11, описывающую равновесие в системе олеат кальция–олеат меди:



Условия одновременного протекания рассматриваемых процессов описываются следующим уравнением:

$$\lg[\text{HCO}_3^-] = 12,36 - 2 \lg[\text{Ca}^{2+}] - 3 \text{ pH} \quad (6,36 \leq \text{pH} \leq 10,34) . \quad (12)$$

Преобразование уравнения (18) позволяет получить уравнение для расчета pH для условий одновременного связывания олеат-ионов в олеаты меди и кальция:

$$\text{pH} = 4,12 - 0,67 \lg[\text{Ca}^{2+}] - 0,33 \lg[\text{HCO}_3^-]. \quad (13)$$

Графическая интерпретация уравнения (13) представлена на диаграмме на рисунке 20.

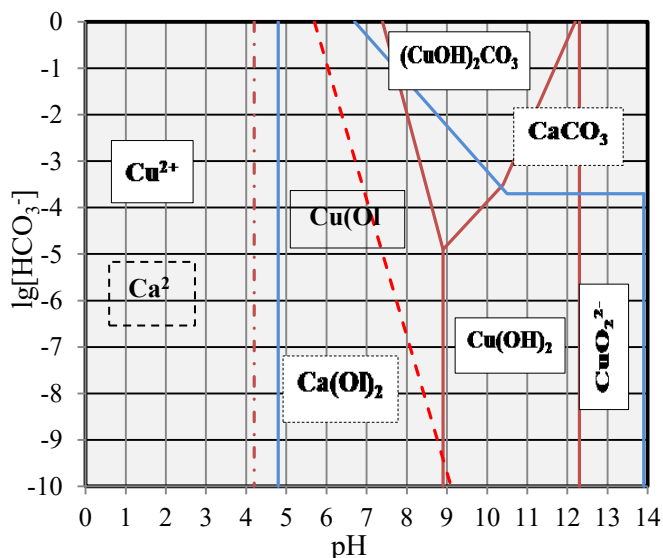


Рисунок 20 – Совмещенные диаграммы устойчивости соединений меди и кальция в условиях взаимного осаждения соединений меди и жирных кислот; - - - - - графическая интерпретация уравнений 12,13 для соотношений концентраций ионов в условиях наиболее полного осаждения

С использованием данных о фактической концентрации бикарбонатных ионов в оборотных водах ($10^{-4,5}$ – 10^{-4} моль/л) был установлен оптимальный интервал значений pH – 7,2–7,8, при котором достигается наиболее полное осаждение олеат-ионов при высокой степени осаждения ионов меди.

Также было определено, что заданный диапазон pH может быть достигнут при смешивании рассматриваемых модельных потоков в следующем объемном соотношении: фильтраты хвостохранилища (раствор, содержащий ионы меди и железа) – 1, стоки городских очистных сооружений (раствор, содержащий олеат-ионы) – 0,8, стоки золоотвала ТЭЦ – 0,2 (раствор с концентрацией ионов кальция 10^{-3} – $10^{-3,5}$ моль/л).

В случае, когда объем городских стоков (раствор, содержащий олеат-ионы) заметно превышает объем фильтратов (раствор, содержащий ионы меди и железа), что соответствует реальной ситуации, с целью более полного и стабильного улавливания нежелательных ионов было предложено применить способ их осаждения с использованием извести или гидроксида натрия, как регуляторов среды. Анализ характера полученных зависимостей показывает, что при использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с повышением pH концентрация ионов меди снижается интенсивнее, чем при использовании NaOH (рисунок 21, а, б). Зависимость изменения концентрации олеат-ионов от pH при использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ носит схожий характер, но имеет более широкий диапазон pH, в котором поддерживается минимум измеряемых

концентраций жирных кислот – в области рН от 6,5 до 8, что соответствует результатам термодинамического моделирования условий связывания олеат-ионов в олеат кальция в указанном диапазоне значений рН.

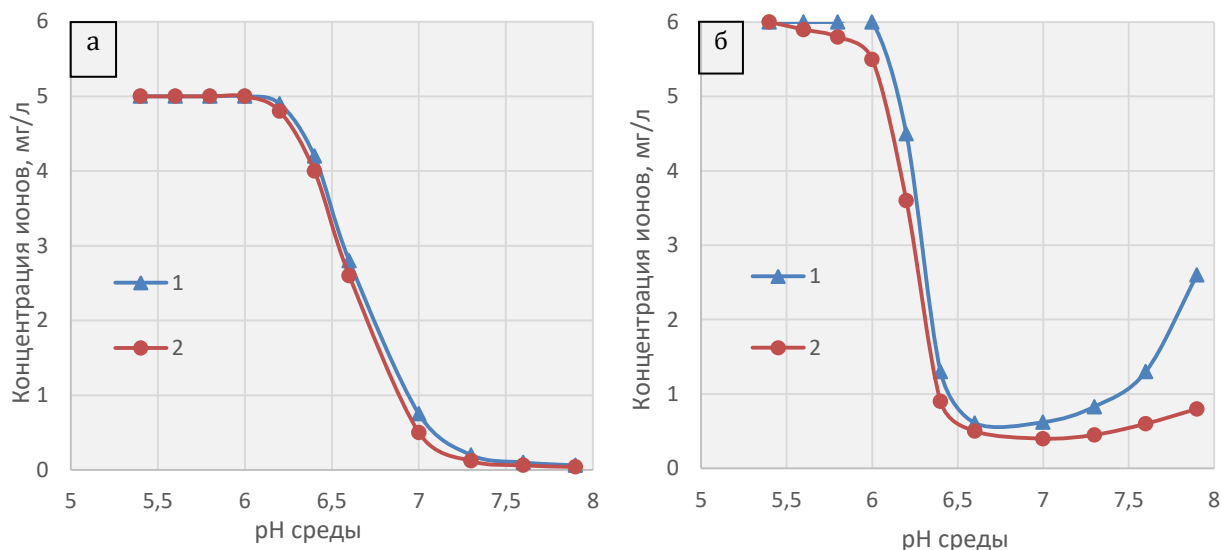


Рисунок 21 – Зависимости изменения концентраций ионов меди (а) и олеиновой кислоты (б) при регулировании рН объединенных дренажных вод и ХБС с использованием NaOH (1) и Ca(OH)₂ (2)

Полученные результаты показательны тем, что добавки извести позволяют одновременно уменьшить концентрацию, как ионов меди, так и олеат-ионов. В данном диапазоне рН (7,2-7,8) удастся достичь рекомендованных для оборотной воды значений концентраций нежелательных ионов, включая ионы железа (таблица 9).

Таблица 9. Предельно допустимые и достигаемые при известковом кондиционировании концентрации компонентов в модельной оборотной воде

Операции	Параметры ионно-молекулярного состава, мг/л				
	[Cu ²⁺]	[Fe ²⁺]	MoO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	[Or]
Предельно допустимые в операции измельчения	0,3	0,3	4,5	360,0	1,0
Достижимые при кондиционировании	0,15	0,1	3,5	324	0,7

В седьмой главе представлены результаты укрупненных исследований и выбора параметров безреагентного и малореагентного кондиционирования высокозагрязненных оборотных вод. Для выбора режимов кондиционирования были использованы реальные водные потоки: воды поддамбного ручья, практически идентичные входному потоку фильтрата и сточные воды городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ. Фильтраты и стоки смешивались между собой в различных соотношениях и выдерживались в течение 12 часов в контакте с атмосферой.

Результаты исследований показывают, что при повышении рН до уровня 6,8-7,3 (за счет добавок сточных вод золоотвала ТЭЦ) концентрация ионов меди снижаются до 0,1 – 0,2 мг/л. Осаждение ионов технических жирных кислот C₁₇-C₂₁ также достигается в интервале рН от 6,8 до 7,3, что полностью соответствует результатам лабораторных исследований. При

регулировании pH дополнительной подачей гидроксида кальция используется способность ионов кальция связывать жирные кислоты в нерастворимые соединения. Полученная зависимость характеризуется наличием минимума концентраций (на уровне 0,6 мг/л) в области pH от 6,5 до 7,8 (в более широкой области, чем при регулировании pH стоками золоотвала ТЭЦ) (рисунок 22).

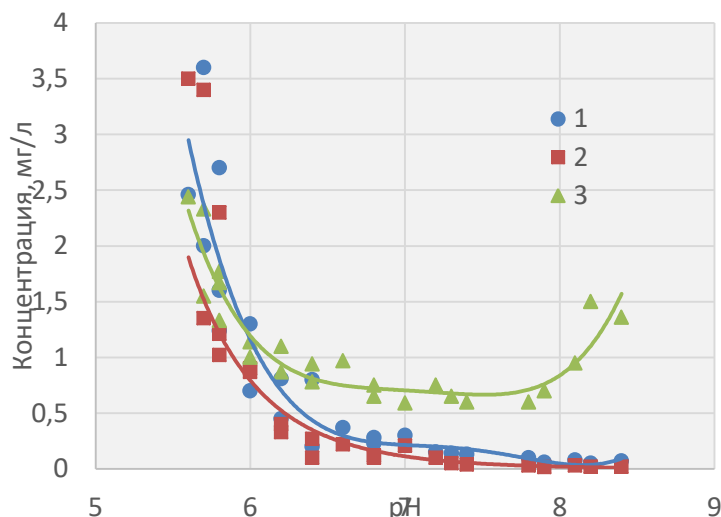


Рисунок 22 - Зависимости концентраций ионов от pH жидкой фазы стоков в фильтрационном канале: 1- медь; 2 – железо; 3 – жирные кислоты (при регулировании pH известью)

Во флотационных опытах в смесь фильтрата хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ добавляли известь (CaO) в количестве до 100 г/м^3 с целью регулирования pH среды. Полученные результаты показали, что при использовании данного режима кондиционирования удастся повысить основные показатели коллективной медно-молибденовой флотации (таблица 10).

Таблица 10. Параметры коллективной медно-молибденовой флотации при добавлении извести в смесь фильтрата хвостохранилища, городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ

№	Расход извести, г/м^3	pH	Концентрация ионов и взвесей, мг/л				Извлечение в колл. конц-т, %	
			Ca^{2+}	Cu^{2+}	жирные кислоты	ТВ	Cu	Mo
1	0	7,22	275,0	0,65	1,05	0,8	85,1	36,1
2	20	7,52	280,0	0,60	0,94	1,1	85,2	36,4
3	40	7,70	298,5	0,57	0,85	1,5	85,4	37,3
4	60	7,75	310,5	0,48	0,68	2,3	86,2	37,8
5	100	7,80	328,0	0,40	0,55	2,6	86,2	39,0

Технология малореагентного кондиционирования была проверена при обосновании водного регламента флотационно-биогидрометаллургической схемы переработки промпродукта. Основные рекомендованные технологические параметры процессов доизмельчения, классификации и промпродуктовой флотации, приведенные в таблице 11, предполагают добавление извести как в доизмельчение песков и перечистную флотацию, так и в операцию осветления оборотной воды.

Таблица 11. Основные технологические параметры промпродуктовой флотации

Операции	Параметры				
	Содерж. кл. -74 мкм, %	pH пульпы	Расход собиранья, г/т	Расход извести, г/т	Расход вспенивателя, г/т
Доизмельчение песков классификации промпродукта	68-70	10,3-10,5		100	
Основная промпродуктовая флотация	72-75	10,3-10,4	2-3		2-3
Контрольная промпродуктовая флотация		10,2-10,3	1-2		1-2
Перечистная промпродуктовая флотация		10,4-10,45		200	
Обесшламливание хвостов промпродуктового цикла	-	10,3-10,4		60	

Технологические исследования проводились на укрупненной флотационно-биогидрометаллургической установке обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт».

Камерный продукт контрольной промпродуктовой флотации в операции обесшламливания сгущали до плотности 50% твердого. Шламы сгущались в сгустителе при добавках извести 100 г/м³, и осветленный слив направлялся в операцию доизмельчения промпродукта. Результаты проведенных испытаний (таблица 12) показали высокую эффективность разработанной технологии.

Таблица 12. Техничко-экономические показатели комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии обогащения медно-молибденовых руд

Характеристика схемы переработки руды	Извлечение в товарные флотац. концентраты, %		Извлечение при выщелач. и электролизе, %		Суммарное извлечение, %	
	Си	Мо	Си	Мо	Си	Мо
Флотационная схема без переработки промпродукта в отдельном цикле (исходная)	84,22	44,50	-	-	84,22	44,50
Комбинированная схема с доизмельчением промпродукта и выщелачиванием хвостов промпродуктового цикла	84,02	44,30	1,40	0,20	85,42	44,50

Переход на замкнутый водооборот с регулированием pH в операции осветления оборотной воды на уровне 10,3-10,4 обеспечивает снижение расхода собирателя на 10%, вспенивателя – на 12% при увеличении расхода извести на 20%. Основной экономический эффект достигнут от сокращения расхода на электроэнергию на 30%.

В восьмой главе представлены результаты разработки и испытаний схемы и регламента технологии малореагентного кондиционирования загрязненных стоков.

Полупромышленные испытания коллективной медно-молибденовой флотации проводились на укрупненной флотационной установке ГОКа «Эрдэнэт», моделирующей полную схему коллективной флотации медно-молибденовых руд. Оборотная вода отбиралась из указанных источников, смешивалась в установленной пропорции и выстаивалась в продолжение 12 часов, что соответствовало предполагаемому времени пребывания оборотной воды в промышленных резервуарах или емкостях. Прошедшая

кондиционирование оборотная вода далее смешивалась со сливом осветлительного прудка хвостохранилища и подавалась в операции измельчения и флотации.

Результаты экспериментов, подтвердили возможность снижения концентрации ионов меди в стоках менее 0,5 мг/л, а олеатных ионов – менее 1 мг/л при совместном кондиционировании сильнозагрязненных стоков. Предварительное смешивание сильнозагрязненных стоков в разработанном режиме кондиционирования уменьшает концентрации ионов меди и жирных кислот в оборотных водах до 0,14 и 0,25 мг/л.

При проведении процесса флотации на оборотной воде, состоящей из смеси слива прудка хвостохранилища, фильтратов хвостохранилища, сточных вод городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ, удалось получить наилучшие результаты по сравнению с другими режимами (таблица 13).

Таблица 13. Результаты укрупненных испытаний по обогащению медно-молибденовых руд с использованием расширенной схемы водооборота

Состав оборотной воды при измельчении и коллективной флотации	Извлечение в концентрат, %		Содержание в концентрате, %	
	меди	молиб.	меди	молиб.
Смесь слива прудка и фильтрата хвостохранилища	84,4	35,3	21,5	49,5
С добавлением в фильтраты хвостохранилища стоков городских очистных сооружений и стоков золоотвала ТЭЦ (1:0,8:0,2) с регулированием pH известью	85,2	36,0	21,6	49,5

В результате проведенных укрупненных исследований были рекомендованы схема и технологический регламент кондиционирования сильнозагрязненных стоков промышленного узла ГОКа «Эрдэнэт», предусматривающие совместное кондиционирование фильтрационных вод со сточными водами городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ. Разработанный режим и схема водооборота, представленные на рисунке 23, предполагают направление стоков золоотвала ТЭЦ первоначально в городские очистные сооружения, затем объединенный сток направляется в основной фильтрационный канал, где смешивается с фильтратом хвостохранилища. Схема не предусматривала направление дебалансного стока городских очистных сооружений в окружающую гидросистему. Особенностью регламента является регулирование pH в фильтрационном канале добавками извести.

Проведенные промышленные испытания по действующей флотационной схеме обогащения медно-молибденовых руд месторождения «Эрдэнэтийн-Овоо» показали, что использование оборотной воды, полученной по расширенной схеме водооборота, и технологии кондиционирования сильнозагрязненных стоков, обеспечивают повышение качества товарных концентратов (на 0,4 и 0,5%) и увеличивают извлечение меди и молибдена (на 0,35 и 0,5%). Годовой экономический эффект от снижения потерь ценных компонентов за счет использования разработанной схемы и регламента водооборота составил 650,2 тыс. долларов США.

Результаты промышленной эксплуатации разработанной схемы и регламента водооборота подтвердили результаты промышленных испытаний и показали устойчивое повышение технологических показателей (таблица 14).

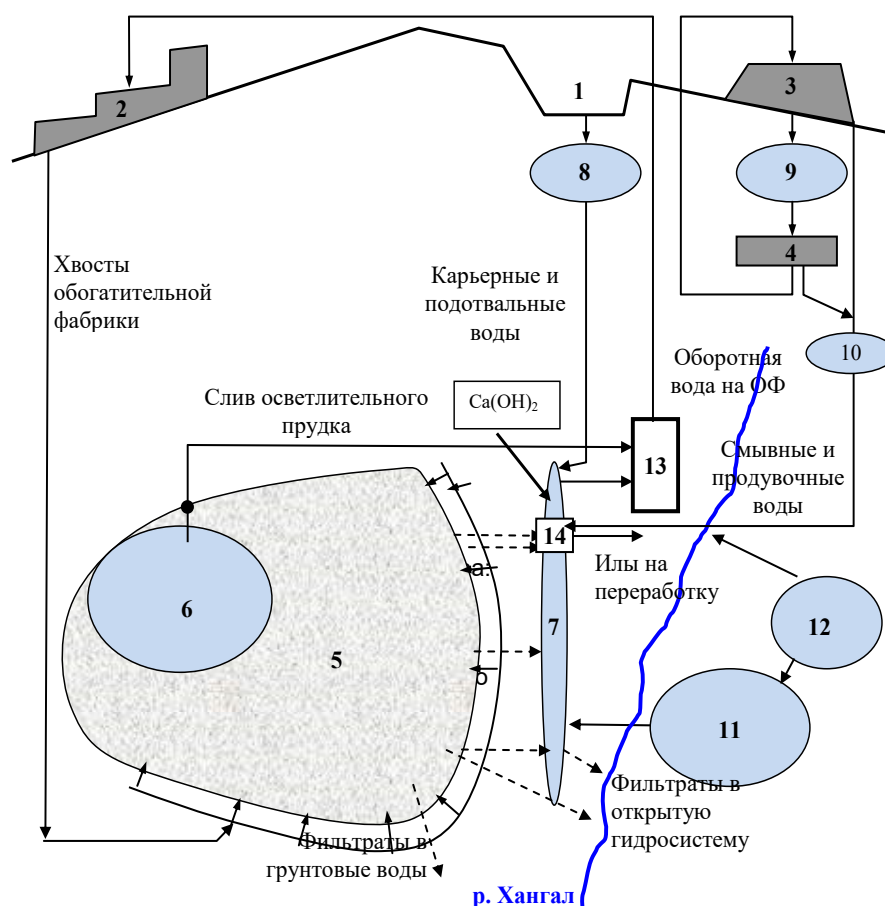


Рисунок 23 – Принципиальная схема водооборота для ГОКа «Эрдэнэт»: 1 – карьер; 2 – обогатительная фабрика; 3 – установка выщелачивания; 4 – электролизеры; 5 – хвостохранилище; 6 – прудок хвостохранилища; 7 - фильтрационный канал; 8 – узел очистки карьерных вод; 9 – узел очистки подотвальных вод установки выщелачивания; 10 – канал сбора подотвальных вод; 11 – городские очистные сооружения; 12 – золоотвал ТЭЦ; 13 – насосная станция; 14 – илосборник

Таблица 14. Сравнительные показатели оборотных вод (ОВ) и процесса обогащения при промышленном использовании схем водооборота для ГОКа «Эрдэнэт»

Схема водооборота	Концентрация в ОВ, мг/л		Содержание в товарном конц-те, %		Извлечение в товарный конц-т, %	
	Сu	ЖК	Сu	Мо	Сu	Мо
Ранее действующая схема с объединением слива прудка и фильтратов хвостохранилища	0,65	0,25	21,5	49,0	86,23	36,3
Проектная схема с дополнительной подачей хозяйственно-бытовых стоков в прудок хвостохранилища	0,55	1,35	20,5	49,1	85,01	35,5
Разработанная схема с предварительным смешиванием фильтрата хвостохранилища, хозяйственно-бытовых стоков и стоков золоотвала энергоцеха	0,25	0,4	21,9	49,6	86,58	36,8

В настоящее время разработанный регламент увеличения водооборота на ГОКе «Эрдэнэт» освоен в полном объеме. Общий дебит технической оборотной воды возрос на

13,04 млн. м³ в год, что составляет 17% от текущего (таблица 15). Такой прирост дебита технической воды обеспечит увеличение производительности фабрики, что соответствует интенсификации производства на КОО «Предприятие Эрдэнэт».

Таблица 15. Объем оборотных вод по проектной и разработанной схемам

Схема водооборота	Объем оборотных вод, млн м ³ /год,	Прирост дебита, %
Схема с объединением слива прудка хвостохранилища и фильтратов хвостохранилища	74,5	0
Проектная схема с подачей хозяйственно-бытовых стоков в прудок хвостохранилища	82,04	10,1
Схема с предварительным смешиванием фильтрата хвостохранилища, хозяйственно-бытовых стоков и стоков шламоотвала ТЭЦ	87,54	17,0

При использовании разработанного технологического регламента водоподготовки также было достигнуто снижение концентрации ионов тяжелых металлов в приповерхностных грунтовых водах, используемых населением в бытовых и хозяйственных нуждах. Как видно из таблицы 16, применение разработанной схемы и режима водоподготовки обеспечило снижение в приповерхностных водах ниже по уровню хвостохранилища (колодец №1) концентрации ионов меди на 40%, технических жирных кислот – в 2 раза.

Таблица 16. Состав и свойства приповерхностных вод до и после использования технологии водоподготовки с объединением сильнозагрязненных стоков

Продукт	Концентрация, мг/л					
	pH	[Cu]	[Fe]	[ЖК]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]
До объединения стоков	7,0-7,2	0,1-0,25	0,1-0,2	1-2	600-870	20-35
После объединения стоков	7,2 -7,8	0,05-0,07	<0, 1	1,5-2	650-750	25-45

ЖК – жирные кислоты

В конечном итоге за счет снижения содержания растворенной меди, железа и молибдена в грунтовых водах снижается от 15% до 2,7 раз сверхнормативный сброс нормируемых загрязняющих веществ.

Таким образом, предложенный регламент очистки загрязненных стоков, включенных в схему оборотного водоснабжения ГОКа «Эрдэнэт», решает не только технологическую задачу снижения расхода свежей воды и сокращения потерь ценных компонентов, но и экологическую задачу уменьшения концентрации и сброса нормируемых загрязнений в приповерхностных водах промышленного узла ГОКа «Эрдэнэт».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате выполненных исследований дано решение актуальной научной проблемы развития физико-химических основ и создания технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава при обогащении медно-молибденовых руд в условиях дефицита водных ресурсов, обеспечившее снижение потерь меди и молибдена и сокращение потребления природной воды.

Основные выводы

2. Установлены общие закономерности формирования состава жидкой фазы оборотной воды и флотационной пульпы при обогащении медно-молибденовых руд, заключающиеся в накоплении ионов металлов: меди, кальция, железа, а также молибдат - ионов, сульфат-ионов, хлорид - ионов, жирных кислот и других компонентов, вносимых фильтрами хвостохранилища и отвалов, стоками промышленных и городских очистных сооружений и других загрязненных стоков сложного состава, вовлекаемых в водооборот в условиях дефицита водных ресурсов.

3. На основании статистического анализа корреляционных связей между извлечением меди и молибдена, качеством получаемых концентратов и концентрациями ионно-молекулярных компонентов оборотных вод, а также термодинамического моделирования процессов взаимодействия этих компонентов водной фазы с поверхностью минералов, установлена совокупность параметров, вызывающих модификацию состояния поверхности и изменение флотационных свойств молибденита, пирита и нерудных минералов, приводящих к снижению показателей обогащения медно-молибденовых руд.

2. Термодинамическими расчетами и результатами спектрального анализа поверхности установлен эффект активации молибденита содержащимися в водной фазе пульпы ионами меди в интервале рН от 7,3 до 8,6 и при концентрации катионов меди более 0,175 мг/л, заключающийся в образовании сульфидов меди по обменно-окислительной реакции, приводящий к увеличению количества закрепившегося собирателя и флотируемости минерала в коллективном цикле, а с другой стороны, приводящий к уменьшению контрастности флотационных свойств рудных минералов и снижению селективности их разделения, что обуславливает общий негативный эффект на конечные технико-экономические показатели.

3. С использованием термодинамических расчетов и спектрального анализа установлен механизм и закономерности гидрофизации молибденита в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод с повышенными концентрациями ионов кальция, заключающиеся в образовании на его поверхности в условиях измельчения в интервале рН 8,0 - 9,0 молибдата кальция, а при повышении рН среды более 10 в коллективной флотации - перехода молибдата кальция в карбонат кальция вследствие замещения анионов молибденовой кислоты карбонатными ионами, что препятствует закреплению собирателя и приводит к снижению флотируемости молибденита в операции коллективной флотации.

4. Установлены закономерности процесса гидрофобизации кальциевых и магниевых породообразующих минералов в условиях использования в технологических процессах обогащения оборотных вод сложного состава с повышенными концентрациями предельных

и непредельных жирных кислот, определяющие взаимосвязь между рН среды, содержанием органических компонентов и составом поверхности основных гипергенных породообразующих минералов в условиях измельчения и коллективной флотации, проявляющаяся в том, что в интервале рН от 8,0 до 10,3 и при концентрации жирнокислотных соединений в водной фазе пульпы от 0,22 до 1,8 мг/л происходит образование и закрепление на поверхности нерудных минералов олеатов кальция, что приводит к повышению их флотируемости и ухудшению показателей коллективной медно-молибденовой флотации.

5. Установлены причины снижения показателей обогащения медно-молибденовых руд и увеличения расхода собирателя при флотации в нейтральной и слабощелочной средах в интервале рН 7 – 9,5, заключающиеся во взаимодействии содержащихся в жидкой фазе пульпы катионов меди и железа с основным компонентом применяемого собирателя AeroMX-5140 - аллиловым эфиром амылксантогеновой кислоты, приводящим к снижению активности собирателя вследствие образования не склонных к адсорбции на сульфидных минералах металл-органических координационных соединений.

6. Дано экспериментальное обоснование значений предельно допустимых концентраций ионов меди, железа, кальция, молибдат-ионов и жирных кислот во флотационной пульпе и оборотной воде в процессах измельчения, флотационной и флотационно-биогидрометаллургической переработки медно-молибденовых руд в условиях общего и поциклового водооборота, определяющих требуемый уровень снижения концентраций этих компонентов в процессах кондиционирования оборотных вод.

7. На основе системного термодинамического анализа и экспериментальной проверки состава продуктов, образующихся в процессах химического взаимодействия ионно-молекулярных компонентов, обоснован принцип малореагентного регулирования процессов кондиционирования оборотных вод сложного состава, заключающийся в поддержании в водной фазе заданных значений рН среды (7,2-7,8), при которых происходит максимально полное взаимное связывание и осаждение подлежащих удалению компонентов (ионов меди, железа, кальция, жирных кислот).

8. Определены механизм, закономерности и на их основании установлены оптимальные параметры процессов малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава, обеспечивающих снижение концентраций контролируемых ионно-молекулярных компонентов до технологически обоснованных значений.

9. Разработаны схема и выбраны параметры технологии малореагентного кондиционирования оборотных вод сложного состава, включающие смешивание различных водных потоков в заданном соотношении при регулировании рН среды в заданном диапазоне значений, обеспечивающие устойчивые технологические показатели флотационного обогащения медно-молибденовых руд, приводящих к повышению извлечения меди и молибдена на 0,35 и 0,5% соответственно и сокращению потребления природной воды на 17% с экономическим эффектом 650,2 тыс. долларов США.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в следующих трудах:

Научные статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и входящих в наукометрическую базу «Скопус»:

1. Pestryak I. V., Morozov V. V., Tumen-Ayush Batmunkh, Erdenetuya Ochir. Analysis of the reasons for molybdenite losses and improvement of recirculating water conditioning regimes in the process of copper-molybdenum ore flotation // *Non-ferrous Metals*. - 2019. - №2. - Pp. 9-16.
2. Пестряк И.В., Морозов В.В. Моделирование и исследование влияния ионов кальция на флотированность молибденита // *Обогащение руд*. – 2019. – № 3. – С.22-29.
3. Pestriak I., Morozov V. Erdenetuya O. Modelling and development of recycled water conditioning of copper-molybdenum ores processing // *International Journal of Mining Science and Technology*. –2019. – Т. 29. – Pp. 313-317.
4. Пестряк И.В., Морозов В.В., Эрдэнэзуул Ж. Влияние концентрации неиногенного собирателя – аллилового эфира амилксантогеновой кислоты на флотацию медно-молибденовых руд // *Цветные металлы*. – 2018. – №11. – С. 14-20.
5. Пестряк И.В., Морозов В.В. Исследование влияния ионов меди на поверхностные свойства и флотированность молибденита // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. – 2018. – № 3. – С. 72-81.
6. Пестряк И.В. Обоснование и разработка эффективных методов кондиционирования оборотных вод обогатительных предприятий // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2018. – № 7. – С. 153-159.
7. Пестряк И.В., Морозов В.В. Моделирование и исследование влияния ионов меди на флотированность молибденита // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2017. – № 12. – С. 176-182.
8. Пестряк И.В. Моделирование и исследование физико-химических процессов при кондиционировании оборотных вод // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2015. – № 4. – С. 143-150. Modeling and analysis of physicochemical processes in recirculating water conditioning, *Journal of mining science*, P. 811-818.
9. Морозов В.В., Пестряк И.В., Баатархуу Ж., Хандмаа С. Обогащение медно-молибденовых руд с применением комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии // *Горный журнал*. – 2014. – № 4. – С. 88-94.
10. Pestryak I., Morozov V., Baatarhuu J. Improvement of copper-molybdenum ore beneficiation using a combined flotation and biohydrometallurgy method // *International Journal of Mining Science and Technology*, 2013. – Т. 23. – № 1. – Pp. 41-46.
11. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Морозов В.В. Совершенствование процесса кондиционирования оборотных вод на ГОКе «Эрдэнэт» // *Обогащение руд*. – 2013. – № 2 (344). – С. 3-8.
12. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Морозова О.В. Исследование процессов естественного выщелачивания меди из складированных хвостов обогатительной фабрики // *Экология промышленного производства*. – 2012. – № 2. – С. 47-51.
13. Морозов В.В., Пестряк И.В., Баатархуу Ж., Хандмаа С. Повышение эффективности обогащения медно-молибденовых руд с применением комбинированной

флотационно-биогидрометаллургической технологии // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2012. – № 4. – С. 68-74.

14. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О. Совершенствование системы оборотного водоснабжения горно-обогатительного комбината // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 2. – С. 97-105.

15. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О. Совершенствование оборотного водоснабжения горно-обогатительного комбината // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 5. – С. 142-149.

16. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Морозов В.В. Разработка безреагентного метода кондиционирования оборотных вод горно-обогатительного комбината «Эрдэнэт» // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 8. – С. 204-208. Development of reagent-free method for circulating water conditioning at Erdenet mining corporation // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – С. 5-8.

17. Пестряк И.В., Хандмаа С., Баатархуу Ж. Повышение эффективности комбинированной флотационно-биогидрометаллургической переработки медно-молибденовых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № 11. – С. 209-215.

18. Пестряк И.В., Морозов В.В., Хандмаа С., Баатархуу Ж. Обогащение промпродуктов переработки медно-молибденовых руд с применением комбинированной флотационно-биогидрометаллургической технологии // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № 2. – С. 233-239.

19. Пестряк И.В., Морозова О.В. Разработка технологии кондиционирования оборотных вод горно-обогатительного производства // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2011. – № 1. – С. 146-153.

Свидетельства ноу-хау:

20. Пестряк И.В., Морозов В.В. Способ кондиционирования загрязненных оборотных вод. Свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ. Зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСиС, №20-015-2019 ОИС 25.12.2019.

21. Пестряк И.В., Морозов В.В., Эрдэнэзул Жаргалсайхан. Способ измерения концентрации неионогенного собирателя AeroMX5140 при флотации. Свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ. Зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСиС, №21-015-2019 ОИС 25.12.2019.

Другие публикации:

22. Пестряк И.В., Морозов В.В. Эрдэнэтуяа Очир Разработка и оптимизация замкнутых циклов водооборота в условиях расширения ресурсной базы источников водоснабжения // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья Плаксинские чтения, 2019, Иркутск. – С. 432-435.

23. Пестряк И.В. Разработка малореагентных режимов кондиционирования оборотных вод ГОКа «Эрдэнэт» // Сборник материалов Конгресса обогатителей стран СНГ, Москва, 2019. - С.49-52.

24. Пестряк И.В., Морозов В.В. Обоснование технологически предельных концентраций ионов в оборотных водах // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXIX Междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург – 2019. – С. 52-56.
25. Пестряк И.В. Кинетический анализ активации молибденита ионами меди при флотации // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья // Материалы XXIII Междунар. науч.-техн. конф. Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: XVI Уральская горнопромышленная декада. – 2018. – С. 455-460.
26. Пестряк И.В., Морозов В.В. Исследование кинетических параметров активации молибденита ионами меди // Новые классы флотационных реагентов и современных методов оценки их адсорбции на микро и наночастицах минералов. Труды Международного симпозиума «Плаксинские чтения – 2018». Москва, 2018. –С.32-36.
27. Пестряк И.В. Термодинамический анализ стабильности молибденита // Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья. Материалы науч.-техн. конф.: VII Уральский горнопромышленный форум. – 2017. – С. 131-134.
28. Пестряк И.В. Научное обоснование и разработка эффективных схем кондиционирования сточных и оборотных вод горно-обогатительных предприятий // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXII Междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург. – 2017. – С. 171-178.
29. Пестряк И.В., Лезова С.П. Моделирование и совершенствование режимов безреагентного кондиционирования оборотных вод // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXI Междунар. науч.-техн. конф.: Уральская горнопромышленная декада. – 2016. – С. 126-129.
30. Пестряк И.В., Моделирование и оптимизация режимов очистки и кондиционирования оборотных вод // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья / Материалы XX Междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург – 2015. – С. 100-105.
31. Пестряк И.В., Морозов В.В., Эрдэнэтуяа О. Исследование и совершенствование процесса кондиционирования оборотных вод на ГОКе «Эрдэнэт» // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья Плаксинские чтения – 2014, 2014. – С. 432-435.
32. Пестряк И.В. Разработка технологии водоподготовки при обогащении медно-молибденовых руд // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья / Материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. – 2014. – С. 135-141.
33. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Морозова О.В. Моделирование и оптимизация процесса кондиционирования оборотных вод на ГОКе ЭРДЭНЭТ // Рудник будущего. Научно-практический журнал. – 2013. – С.126-130.
34. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О. Физико-химическое моделирование процессов кондиционирования сточных и оборотных вод горно-обогатительного предприятия // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья / Материалы междунар. конф. – Екатеринбург: 2012. – С.76-79.
35. Пестряк И.В., Поливанская В.В., Эрдэнэтуяа О. Разработка схемы и регламента совместной очистки и кондиционирования фильтратов хвостохранилища и стоков очистных сооружений // Современные методы технической минералогии в процессах комплексной и

глубокой переработки минерального сырья / Материалы междунар. совещания «Плаксинские чтения – 2012. – Петрозаводск: 2012. – С. 342-346.

36. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Морозов В.В. Исследования и испытания безреагентного кондиционирования стоков промышленного узла горно-обогатительного комбината // Научный вестник МГГУ. – 2012. – № 12. – С. 66-80. (вых. данные с экрана <http://vestnik.msmu.ru/archive/index33.html>).

37. Пестряк И.В., Морозова О.В., Эрдэнэтуяа О. Разработка технологии кондиционирования дренажных вод хвостохранилища // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья / Материалы междунар. совещания «Плаксинские чтения – 2011. – Верхняя Пышма. – 2011. – С.176-179.

38. Пестряк И.В., Баатархуу Ж., Хандмаа С. Обоснование принципов выбора технологических схем переработки медно-молибденовых промпродуктов на основе комбинирования флотационной и биогидрометаллургической технологии // Проблемы геотехнологии и недроведения / Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы междунар. конф. – Екатеринбург: 2011. – Т.3. – С.194-197.

39. Пестряк И.В., Морозов В.В., Хандмаа С., Баатархуу Ж. Переработка промпродуктов обогащения медно-молибденовых руд на основе комбинирования флотационной и биогидрометаллургической технологии // Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии. – 2010. – С.124-127.

40. Морозов В.В., Пестряк И.В., Демьяненко А.П. Исследование закономерностей флотации минеральных фракций различной крупности из смешанных медно-молибденовых руд // Материалы международной науч.-техн. конф. «Науч. основы и практика перер. руд и техног. сырья» Екатеринбург, 2010 г. - С. 131-135.

41. Пестряк И.В., Эрдэнэтуяа О., Ганбаатар З., Поливанская В.В. Исследование и разработка регламента очистки и кондиционирования стоков промышленного узла ГОКа «Эрдэнэт» // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии / Сб. материалов 8-й науч.-практ. конф. – М.: Гинцветмет, 2012. – С.100-104.

42. Pestriak I.V., Erdenetuya O. Improving the efficiency of the conditioning of circulating water in processing of copper-molybdenum ores // Miner's week - 2015 reports of the XXIII international scientific symposium, 2015. – Pp. 647-652.

43. Pestriak I., Erdenetuya O., Morozova O. Improving the efficiency of the preparation of circulating water in flotation of copper-molybdenum ores // 18-th international conference of waste recycling, University of Miskolc, Hungary, 2014.

44. Pestriak I., Morozov V., Baatarhuu J. Improvement of copper-molybdenum ore beneficiation using a combined flotation and biohydrometallurgy method // International Journal of Mining Science and Technology, 2013. – Т. 23. – № 1. – Pp. 41-46.

45. Pestriak I.V., Erdenetuyaa O., Morozova O.V. Research and development of water treatment technologies for processing of copper-molybdenum ores // Proceedings XV Balkan mineral processing congress - Sozopol, Bulgaria, 2013. - Pp. 957-959.

46. Pestriak I., Morozov V., Baatarhuu J., Хандмаа С. Enrichment of sub-standard products of processing of copper-molybdenum ores with application of tye flotation and bio-hydrometallurgical technologies // Proc. of 8-th Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, Czech Republic, Vol 2. – 2011. Pp.24-27.

47. Pestriak I., Morozov V., Erdenetuya O. Modeling of processes and the development of closed cycle of conditioning recycled water during the processing copper-molybdenum ores // Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrad, Serbia, 2015. - V.2. – Pp. 659-664.
48. Pestryak I. ,Morozov V, Baatarhuu J, Khandmaa S. Improvement of copper-molybdenum ore beneficiation using a combined flotation and biogydrometallurgy method // The Journal of Ore Dressing. – 2011. – V.13, 25. – Pp.1-9.
49. Pestriak I., Morozov V., Dvoychenkova G. Erdenetuya O. Investigation and development of recycled water conditioning by the enrichment of copper-molybdenum ores, XIII International mineral processing and recycling conference // Belgrade, Serbia, 2019. – Pp. 77-84.