

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

На правах рукописи

ПЬЕ ЧЖО ЧЖО

**ДЕЙСТВИЕ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ
ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ЦВЕТНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД**

Специальность 2.8.9 - Обогащение полезных ископаемых

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – Горячев Борис Евгеньевич,
Д.т.н., профессор, профессор кафедры
«Обогащение полезных ископаемых
и переработки техногенного сырья» НИТУ «МИСИС»

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ, ПРАКТИКИ И ПРОБЛЕМЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАННЫХ РУД	8
1.1 Технология переработки и реагентные режимы флотации медно-цинковых колчеданных руд	12
1.2 Физико-химические свойства и кристаллическая структура минералов, составляющих колчеданные медно-цинковые руды, - халькопирита, сфалерита и пирита	21
1.3 Флотационные свойства халькопирита, сфалерита и пирита.....	28
Выводы по главе 1	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ	33
2.1 Методы исследования состояния поверхности сфалерита и пирита после обработки водными растворами железного купороса, медного купороса и их смесью	33
2.2 Методы исследования состояния жидкой фазы при дозировании в водопроводную воду с разным значением рН железного купороса, медного купороса и их смеси	34
2.3 Методы исследования влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на дзета-потенциал поверхности минеральных зерен сфалерита и пирита	36
2.4 Методы исследования влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на гидрофобизацию сфалерита и пирита бутиловым ксантогенатом калия	39
2.5 Описание аппаратов оборудования использованных в работе.....	43
2.6 Анализ продуктов обогащения.....	48
2.7 Подготовка руды к флотации.....	49
2.8 Флотационные реагенты и их приготовление.....	49
2.9 Методика проведения флотационных опытов	53
Выводы по главе – 2	57
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПРИ ВНЕСЕНИИ В НЕЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ-МОДИКАТОРОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПИРИТОМ И СФАЛЕРИТОМ	58
3.1 Исследование состояния поверхности сфалерита и пирита после обработки водными растворами железного купороса, медного купороса и их смесью.....	58
3.2 Результаты исследований состояния жидкой фазы при дозировании в водопроводную воду с разным значением рН железного купороса, медного купороса и их смеси.....	71
3.3 Исследование влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на дзета-потенциал поверхности минеральных зерен сфалерита и пирита	91

3.4	Исследование влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на гидрофобизацию сфалерита и пирита бутиловым ксантогенатом калия.....	97
	Выводы по главе – 3	106
	ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ЦВЕТНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА.....	109
4.1	Описание объекта исследований.....	109
4.2	Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов на коллективную флотацию медно-цинковой колчеданной руды.....	114
4.3	Исследование и моделирование действия композиции металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов при флотации медно-цинковых руд	129
	Выводы по главе – 4	136
	ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ В КОЛЛЕКТИВНОМ ЦИКЛЕ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД НА СЕЛЕКТИВНУЮ ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ.....	139
5.1	Описание объекта исследований и методика проведения селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата	139
5.2	Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд на селективную флотацию медно-цинковых концентратов	142
5.3	Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов при их дозировании в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд на кинетику медно-пиритной флотации	149
	Выводы по главе – 5	157
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	159
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	161
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1	174
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2	175

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

Медно-цинковые руды Российской Федерации являются колчеданными, и труднообогатимыми. Труднообогатимость руд объясняется тем, что в них содержится высокий процент пирита, который может достигать 90%. Руды характеризуются взаимопрорастанием минералов цинка, меди, пирита, и тонкой вкрапленностью. Вышеперечисленные свойства колчеданных медно-цинковых руд служат причиной выбора практически единственного из наиболее эффективных методов обогащения, а именно флотацию. Трудность обогащения руды также требует широкой номенклатуры флотационных реагентов и, что крайне важно, развитых технологических схем переработки подобных руд.

Применение традиционных медного, цинкового и железного купоросов в коллективном медно-цинковом цикле флотации колчеданных медно-цинковых руд и при селекции коллективного концентрата не всегда обеспечивает высокий уровень извлечения меди в коллективный концентрат из-за разнонаправленного действия на флотацию минералов меди, цинка и пирита. Поэтому разработка реагентных режимов, позволяющих стабилизировать протекание медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды, в основе которых лежит сочетание реагентов разнонаправленного действия, таких, как медный, цинковый и железный купорос является актуальной.

Цель диссертационной работы: – изучение действия композиций металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов в виде смеси купоросов меди, железа и цинка при флотации медно-цинковых колчеданных руд.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. изучить взаимодействие поверхности минералов сфалерита и пирита с продуктами гидролиза и диссоциации железного купороса - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и медного купороса - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методами рентгено-флюоресцентной спектроскопии и измерения дзета-потенциала, определяющее сорбцию собирателя на поверхности сфалерита и пирита,
2. изучить влияние продуктов гидролиза и диссоциации медного и железного купоросов на гидрофобизацию поверхности таблеток, изготовленных из порошков сфалерита и пирита, в растворах бутилового ксантогената калия,
3. изучить влияние pH водных растворов реагентов-модификаторов поверхности сфалерита и пирита на окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы перед подачей их в медно-цинковую флотацию,

4. с использованием симплекс-планирования экспериментов провести моделирование зависимости технологических показателей флотации медно-цинковой колчеданной руды от соотношения реагентов-модификаторов в их смеси при постоянном общем ее расходе для определения оптимального состава смеси, обеспечивающего, максимальные извлечения меди и цинка в концентраты флотации.

Методы исследований: Для решения поставленных задач были использованы следующие современные теоретические и экспериментальные методы исследований: метод осадительного титрования для изучения состояния находящихся в растворах и жидкой фазе флотационной пульпы продуктов гидролиза медного и железного купоросов; методы рентгено-флуоресцентной спектроскопии и измерения дзета-потенциала для установления взаимодействия продуктов гидролиза медного и железного купоросов с поверхностью зерен сфалерита и пирита; методы измерения краевого угла смачивания поверхности сфалерита и пирита в ксантогенат содержащих растворах; флотационные методы исследований; расчет спектра флотиремости меди, цинка и пирита по результатам кинетики флотации колчеданной медно-цинковой руды.

Научная новизна:

1. Установлено, что подача в медно-цинковый цикл флотации колчеданной медно-цинковой руды раствора, содержащего смесь медного и железного купоросов, оказывает стабилизирующее действие на рН и окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы пульпы, что приводит к повышению извлечения меди и цинка в коллективный медно-цинковый концентрат и в медно-пиритный и цинковый продукты при селекции коллективного медно-цинкового концентрата.

2. На основании измерения дзета-потенциалов сфалерита и пирита, экспериментально установлено различие в знаках и величинах заряда поверхности минералов в растворе смеси медного и железного купоросов при соотношении их концентраций $1,6 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л: $1,44 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л, что проявилось в различной гидрофобности поверхности сфалерита и пирита и их флотиремости в коллективном медно-цинковом цикле флотации колчеданной медно-цинковой руды.

Практическое значение:

На основании экспериментальных данных флотации руды показано, что введение смеси железного и медного купоросов в соотношении $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (50 г/т железного купороса + 50 г/т медного купороса) во флотационную пульпу медно-цинковой флотации, при селекции коллективного медно-цинкового концентрата приводит к извлечению меди в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации, равному 76,6%, и цинка в цинковый продукт той же флотации 70% от руды.

Разработан способ дозирования смеси железного и медного купоросов в коллективную медно-цинковую флотацию, защищенный «ноу-хау», который можно рекомендовать при проведении промышленных испытаний в медно-цинковом цикле флотации на обогатительной фабрике ОАО «Гайский ГОК».

На защиту выносятся:

1. Установленное методом РФА наличие на поверхности минералов сфалерита и пирита продуктов гидролиза и диссоциации железного купороса - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и медного купороса – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

2. Установленные закономерности взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с медь- и железосодержащими ионами, образующимися в растворах железного и медного купоросов и их смеси, полученные в результате измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя на поверхности указанных минералов,

3. Закономерности влияния смеси железного и медного купоросов на гидрофобность поверхности сфалерита и пирита в дистиллированной воде и в растворах бутилового ксантогената калия,

4. Закономерности изменения рН и окислительно-восстановительного потенциала растворов железного и медного купоросов и их смесей и жидкой фазы суспензий гидроксида кальция, при внесении в нее железного, медного купоросов и их смесей,

5. Установленные закономерности влияния металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов тяжелых цветных металлов, таких как железный, цинковый и медный купоросы и их двойных и тройных смесей на флотацию медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала.

Апробация работы

Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на XXXI и XXXII Международных научных симпозиума «Неделя Горняка» 2023,2024 г. Москва, Международной конференции «Плаксинские чтения » 2023 г. Москва, Международной конференции «Плаксинские чтения » 2024 г. Апатиты, XIX Международном форум-конкурсе студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» 2023 г. Санкт-Петербург, XVIII Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Проблемы недропользования» 2024 г. Екатеринбург и IX Международная научно-практическая конференции «Перспективы инновационного развития угольных регионов России» 2024 г. Прокопьевск.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 10 работ, из которых 4 статьи в журналах из перечня ВАК по специальности диссертации и входящих в базы данных Scopus.

Достоверность результатов

Достоверность результатов исследования диссертации была подтверждена результатами исследований с применением современных физико-химических методов, включая рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), измерение краевого угла смачивания, анализ дзета-потенциала, осаждение и соосаждение, экспериментальные данные проанализированны с помощью методов математической статистики и моделей типа «состав – свойство».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников из 156 наименований. Общий объем работы составляет 176 страниц, включает 110 рисунков, 17 таблиц и 2 приложения.

Личный вклад автора заключается в проведении анализа современного состояния флотации колчеданной медно-цинковой руды, выполнении состояния поверхности сфалерита и пирита после обработки водными растворами железного купороса, медного купороса и их смесью, состояния жидкой фазы при дозировании в водопроводную воду с разным значением рН железного купороса, медного купороса и их смеси, влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на дзета-потенциал поверхности минеральных зерен сфалерита и пирита, влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на гидрофобизацию сфалерита и пирита бутиловым ксантогенатом калия, экспериментальных исследований действия композиции металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов при флотации медно-цинковых руд одного из месторождений урала.

Автор глубоко признателен Научному руководителю, профессору, доктору технических наук, кафедры ОПИ НИТУ МИСиС Б.Е. Горячеву за постоянную поддержку и консультации на протяжении всей работы.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору, зав.каф. ОПИ НИТУ МИСиС д.т.н, Ю.В. Конюхову, к.т.н, доценту кафедры ОПИ НИТУ МИСиС А.А. Николаеву, стажёр-докторант, к.т.н Чжо Зай Яа, профессору, зав.каф. ОиНХ НИТУ МИСиС д.т.н, И.В. Пестряк, зав. учебной лабораторией каф. ОиНХ НИТУ МИСиС О.В. Яковлевой, зав. учебной лабораторией каф. ИПКОН РАН д.т.н, В.Г. Миненко, к.т.н, доценту кафедры ПМиФП НИТУ МИСиС В.Ю. Лопатину.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ, ПРАКТИКИ И ПРОБЛЕМЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАНЫХ РУД

Современные технологии и методы применяются для улучшения эффективности процессов обогащения руд и извлечения ценных металлов. Химические реагенты имеют большое значение в этих процедурах, оптимизируя флотационный процесс извлечения металлов в концентраты. Известны результаты исследований по сочетанию собирателей для разделения сульфидных минералов при флотации медно-цинковых колчеданных руд [1,2,28,31], однако исследований сочетаний металлосодержащих модификаторов при флотации такого типа руд ранее не проводилось за исключением наших работ [94].

Создание технологий флотационного обогащения для полного использования медно-цинковых руд, добываемых на Северном Кавказе, на востоке Казахстана и на Урале, является одной из основных проблем в области науки и технологий, связанных с переработкой минералов [120].

Медно-цинковые колчеданные руды месторождений, расположенных в России, являются одними из самых сложных объектов для флотационного обогащения. Высокое содержание пирита в руде (до 85–90%) и мелкие, неправильные взаимопрорастания сульфидных минералов друг с другом и с образующими породу минералами в российских месторождениях делают их особенно трудными для обогащения [7,9,11,83,123].

Уральские месторождения отличаются самыми богатыми запасами медно-цинковых руд в России [78,99]. Основным компонентом этих руд является пирит. Медно-цинковые руды имеют значительную концентрацию определенных минералов, таких как железистые сульфиды, марказит и пирротин [6-11]. Общая концентрация этих минералов может достигать девяноста процентов. Кроме того, дополнительные сульфидные минералы, такие как галенит, свинцовые минералы, борнит и сфалерит, имеют концентрацию около 15-20%. Пустая порода состоит из серицита, хлорита, барита и кварца [24,28,31,86,101,113]. Полиметаллический минералосодержащий комплекс имеет около 130 различных видов. Сульфидные минералы имеют различие в структурных формах и степенях метаморфизма. Это указывает на то, что минералы проходят несколько стадий образования, каждая из которых характеризуется характерной морфологией, составом, размером зерен и наличием дополнительных минералов [98].

Пирит является основным компонентом медно-цинковых месторождений. Он присутствует в кристаллической и коллоидной структуре, с тремя-четырьмя генерациями и размерами от 0,001 до 30 мм. Халькопирит встречается в трех генерациях, с размером зерен в диапазоне от 0,001 до 2 мм. Часто халькопирит находят вместе со сфалеритом и пиритом. Зерна цинковой обманки размером от 0,001 до 0,5 мм присутствуют в структуре пирита в

виде коллоидных образований и небольших одиночных включений или полосок. Пирит, халькопирит и сфалерит состоят из мелких зерен размером от 0,02 до 0,5 мм [28, 31, 93].

Халькопирит, пирит и сфалерит присутствуют в рудах с размерами зерен от 0,02 до 0,5 мм [24, 28, 98]. Особенности пирита, характеризующиеся обширными трещинами и наличием халькопирита и сфалерита в промежутках между кристаллами пирита, делают обогащение уральских месторождений сложной задачей. Для определения этих сложных структур и размеров [83,134], необходимо измельчить минерал таким образом, чтобы каждая фракция материала имела размер менее 0,02 (0,03) мм. Кроме того, в процессе измельчения сульфидные минералы должны быть отделены от пустой породы, при этом 60-70% требуемой фракции должно быть меньше 0,074 мм [25,93,98].

В таблице 1.1 представлены свойства основных минералов, составляющих медно-цинковые колчеданные руды [Адамов Э.В. Технология руд цветных металлов. Учебник. М.:Изд-во «Учеба МИСиС». 2007.-502 С.] [12,116].

Таблица 1.1 Характеристики основных промышленных минералов, найденных в медно-цинковых рудах.

Минерал	Содержание, основного металла, %	Плотность, кг/м ³	Твердость по Моосу	Цвет
Минералы меди				
Халькопирит	34,6	4100...4200	3.4	Латунно-желтый
Халькозин	79,9	5500...5800	2,5...3	Серый до черного
Ковеллин	64,5	4600...4760	1,5...2	Индигово-синий
Борнит	63,3	5070	3	Бронзово-коричневый с фиолетовым оттенком
Куприт	88,8	6100	3,5-4	Красный
Тенорит	79,9	5800...6400	3,5...4	Черный
Малахит	57,4	3600...4100	3,5...4	Зеленый
Азурит	55,3	3880	3,5	Синий
Минералы цинка				
Сфалерит	67,1	3500...4200	3...4	Желтый, коричневый, черный
Смитонит	53	5700	4	Белый, желтый
Минералы железа				
Пирит	47	5000	6,5	Латунно-желтый

Общая характеристика руд: В промышленности руды, содержащие цинк, классифицируются как **медно-цинковые, свинцово-цинковые и полиметаллические руды** [100].

Медно-цинковые руды преимущественно халькопиритового и сфалеритового состава с халькозином, борнитом, арсенопиритом, галенитом и др. Главными полезными

компонентами в них кроме меди и цинка являются железо и сера, из попутных - золото, серебро, кадмий, селен, теллур.

Руды являются комплексными: массовая доля $Cu > 0,5-0,7 \%$; массовая доля $Zn > 0,8-1,0 \%$.

По количеству слагающих их сульфидов (содержанию серы) в медно-цинковом типе руд выделяются: сплошные (более 35 % серы) и вкрапленные (до 35 % серы).

Медно-цинковые руды в основном приурочены к медноколчеданным месторождениям. Все разнообразие форм рудных тел медно-колчеданных месторождений определяется наличием пяти главных структурно-морфологических типов, отдельные из которых обычно являются ведущими для конкретных рудных полей:

- пластообразные тела, залегающие согласно с напластованием рудовмещающих пород;

- тела комбинированной формы, верхние части которых согласны с напластованием, а сопоставимые с ними по размерам апофизы лежащего бока секут напластование под большими углами;

- крутопадающие линзообразные, реже жилообразные тела, занимающие отчетливо секущее положение относительно напластования;

- залежи, которые характеризуются взаимными переходами между крутопадающими линзообразными телами и залежами комбинированной формы.

Наиболее крупные по запасам месторождения характеризуются преобладанием тел сложной комбинированной формы. Внутреннее строение медноколчеданных рудных тел характеризуется сочетанием руд массивной (часто полосчатой) и вкрапленной текстур. Тела массивных руд обычно имеют четкие геологические границы; вкрапленные руды, как правило, связаны постепенными переходами со слабо минерализованными вмещающими породами. Существенная особенность массивных руд - тонкозернистость, переходящая нередко в эмульсионную вкрапленность. Масштаб месторождений весьма различен, но преобладают средние по запасам месторождения [100].

Технологические свойства медно-цинковых руд [1,7,83,93,135]: медно-цинковые руды, которые встречаются в первичных и вторичных зонах обогащения, состоят из сложных смесей медных, цинковых и железных сульфидов, а также минералов из соседних горных пород [1, 14-17]. В этих рудах доминируют медные сульфиды, в частности, халькопирит, халькозин, кобальтин и борнит. Сульфиды железа состоят из пирита, марказита и пирротина. Сульфиды цинка классифицируются в зависимости от типа содержащегося сфалерита, включая клеофан (чистый), марматит (с железными примесями), вурцит (с марганцевыми примесями) и пшибрамит (богатым кадмием). Горная порода может содержать минералы,

такие как кварц, кальцит, хлорит, серицит, тальк, гранат, флюорит, апатит и другие. Основные компоненты медно-цинковых руд с экономическим значением включают медь, цинк, серу, железо, благородные металлы, такие как золото и серебро, редкие металлы, такие как кадмий, германий, индий, а также менее распространенные элементы и иногда несulfидные минералы [1,93].

Медно-цинковые руды, содержащие как медные, так и цинковые минералы, из различных месторождений и разных участков внутри одного и того же месторождения, могут иметь значительные различия в своей структуре и химическом составе. Это обусловлено их различным происхождением и изменяющимися стадиями последующих изменений.

Именно поэтому, медно-цинковые руды относятся к числу самых сложных трудно обогатимых руд. Трудности при обогащении возникают из следующих причин.

1. Взаимопроростание сульфидов характеризуется их сложностью, поэтому требуется очень тонкое измельчение [100], чтобы полностью их раскрыть зерна рудных минералов. Чтобы переработать вкрапленные сульфидные руды Урала, крупность измельчения должна составлять 90-96% класса -0,074 мм. В отличие от этого, сплошные колчеданные руды требуют более тонкого помола до 90-94% класса -0,043 мм. Разнообразие минералов, содержащих медь и обладающих различной измельчаемостью, затрудняет выбор подходящих методов измельчения и классификации. Половина потерь меди и цинка в хвостах и разноименных концентратах [100] обусловлена недоизмельчением сростков, в то [5] время как остальные пятьдесят процентов этих потерь металловульфидов связаны с чрезмерным измельчением.

2. Сходство флотационных свойств медных и цинковых сульфидов, активируемых медными ионами. В обоих случаях на поверхности таких сульфидов образуются ксантогенаты меди, которые гидрофобизируют поверхность и тех и тех минералов. Чтобы обеспечить селективную флотацию, которая гарантирует целенаправленное разрушение и подавляет образование соединений на цинковых сульфидах, крайне важно точно контролировать концентрацию реагентов в пульпе.

3. Различное флотационное поведение медных и цинковых сульфидов. Неокисленные вторичные медные сульфиды, такие как ковеллин и халькозин, обычно обладают более высокой флотационной активностью, чем халькопирит. Различия во флотиремости различных медных сульфидов обусловлены отклонениями в их поверхностных характеристиках и степенях окисления [100] и необходимым расходе собирателя в процессе их флотации. Флотиремость сфалерита зависит от различных концентраций изоморфных примесей, включая железо (от 0 до 20%), кадмий (до 2,5%), а также индий и галлий [83,100,123,135].

4. Непостоянство [135] вещественного состава руд по содержанию основных металлов, сульфидов и вторичных минералов меди, при отсутствии усреднительных и шихтовальных складов и систем автоматизации создают значительные трудности при регулировании технологического процесса и управлении им на обогатительных фабриках.

Отмеченные особенности вещественного состава являются причиной недостаточно высоких показателей обогащения некоторых медно-цинковых руд и преодолеваются посредством разработки развитых технологических схем с использованием эффективных реагентных режимов селективной флотации, учитывающих особенности флотационных свойств разделяемых минералов.

Следовательно, поиск оптимального реагентного режима для флотации медно-цинковых колчеданных руд остаётся актуальной задачей.

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

При флотации медно-цинковых руд [27,29,30] используются как прямую селективную, так и коллективные схемы, которые определяются последовательным процессом измельчения и флотации. Измельчение крупных медных и цинковых концентратов или флотационных промежуточных продуктов проводится в несколько стадий [5,83,93,123].

Выбор технологической схемы осуществляется на основе минералогического состава руды, типа включений, степени окисления сульфидных минералов, содержания пирита и вторичных сульфидов меди, а также степени активации цинковых сульфидов [23,83,100,123].

Схема прямой селективной флотации: Для переработки первичных вкрапленных и сплошных руд с низким содержанием вторичной меди, низкой активацией цинковой обманки и потенциальным освобождением минералов без чрезмерного измельчения [1,83,93,123] (обычно 60-70% -0,074 мм) используется флотационный процесс для последовательного получения медных, цинковых и пиритовых концентратов. Во время процесса измельчения добавляются реагенты для флотации халькопирита, а также для подавления сфалерита и пирита. Из хвостов медной флотации после активации сфалерита медным купоросом получают цинковый концентрат.

В России селективный флотационный метод для медно-цинковых руд используется на Сибайском фабрике [83,93], а в Канаде на фабриках «Руттен», «Фокс», «Экстол» и «Квемонт» (Канада). Этот подход также используется на фабриках в США, Финляндии, Японии и Норвегии.

На большинстве зарубежных обогатительных фабриках переработка первичных медно-цинковых руд осуществляется довольно простым методом. Это включает повторную очистку концентратов и промежуточных продуктов флотации [135] на каждом этапе, при

этом промежуточные продукты снова попадают в первичный цикл флотации. Обычно флотация меди и цинка включает основную медную флотацию, одну или две перечистки черного медного концентрата и цикл цинковой флотации [1,83,93,123].

В России обогатительная фабрика Сибайского медно-серного комбината перерабатывает [135] медно-цинковые руды, содержащие медные, железные и цинковые минералы. Руды различаются по своему химическому и минеральному составу, размеру и типу включений, а также по текстурным характеристикам и физико-химическим свойствам. Медно-цинковые руды состоят из двух типов: колчеданных и вкрапленных руд [1,28,83,100]. Пирит является основным минералом во всех рудных комбинациях, в то время как медь встречается в виде халькопирита, а цинк — в виде сфалерита [1,28].

Руды характеризуются тонкой взаимной вкрапленностью сульфидных минералов, включая эмульсионную вкрапленность халькопирита в сфалерите [28,137]. Отделение их [1,28,135] друг от друга может быть выполнено только в том случае, если при измельчении 95-100 процентов частиц будут уменьшены до размера менее 0,044 мм. Пирит содержит множество включений различного размера, и чтобы отделить его от других сульфидных минералов, его измельчают до тех пор, пока 75-80% частиц не станут меньше 0,074 мм. Из-за неравномерной и сложной вкрапленности минералов была разработана трехстадиальная схема измельчения. Перед флотацией 92-93% измельченных частиц руды имеют размер менее 0,074 мм, при этом степень раскрытия медных минералов составляет 75-77% по сравнению с 65-70% при двухстадиальном измельчении, а степень раскрытия цинковых минералов составляет 65-74% вместо 55-60%.

На рисунке 1.1 представлена технологическая схема, которая используется при переработке медно-цинковых руд на Сибайской обогатительной фабрике [93,133]. Последовательность циклов флотации меди, цинка и пирита подробно отображена в этой схеме.

Сульфит натрия (50 г на тонну) и сульфат цинка (50 г на тонну) добавляется для подавления сфалерита в измельчение, в то время как известь (400 г/м^3 на основе свободного CaO) используется для подавления пирита.

В [123] медную флотацию добавляют бутиловый ксантогенат калия (90-150 г/т) вместе с пенообразователями, такими как бутиловый дитиофосфат и флотационное масло. Цинковая флотация проводится, когда щелочность пульпы повышается до $800\text{-}900 \text{ г/м}^3$ свободного CaO после активации сфалерита медным купоросом в дозировке 400 г/т. Потребление ксантогената для цинковой флотации варьируется [123] в пределах от 90 до 140 г/т.

Во время перечистки в цинковом цикле щелочность пульпы увеличивается до 1300 г/м^3 свободного CaO. Однако содержание цинка в цинковом концентрате не превышает 29-

30%, что приводит к необходимости проведения операций обезмеживания и обезжелезнения цинкового концентрата.

Перед тем как провести основную медно-пиритную флотацию, пульпу сгущают до содержания твердого 76%, и добавляется сульфат железа (II), при концентрации свободного CaO 140-350 г/м³. В основную [134] медно-пиритную флотацию добавляются 230 г/т соды, 1150 г/т сульфата цинка и ксантогенат.

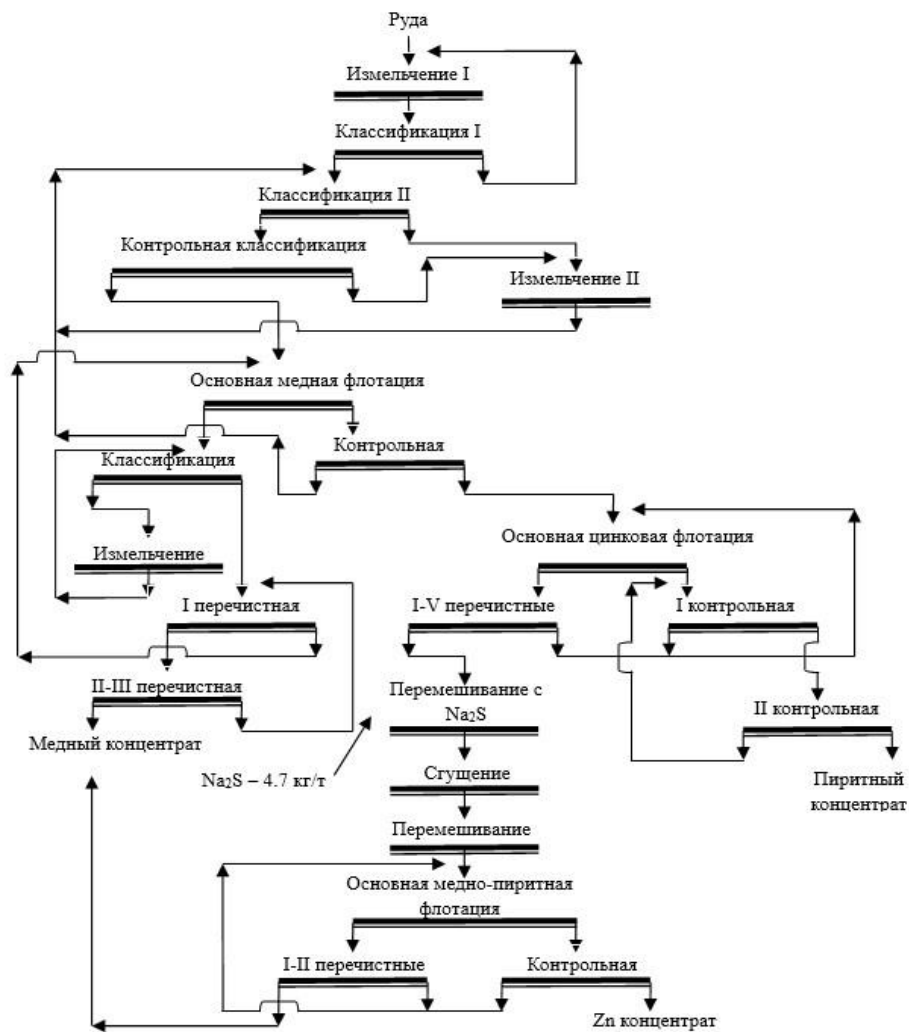


Рисунок 1.1. Схема прямой селективной флотации медно-цинковой руды на Сибайском обогатительной фабрике [83,11]

После обезмеживания, содержание меди в цинковом концентрате уменьшается с 0,79% до 0,56%, в то время как содержание цинка увеличивается до 51-52%. Полученный [83,93,123] медно-пиритового концентрат добавляется к медному концентрату, который содержит 19-20% меди при степени извлечения 83-84%. Полученный пиритный концентрат содержит 45-46% серы [83] при степени извлечения 74-75%.

Схемы коллективно-селективной флотации: При переработке медно-цинковых руд с высоким содержанием вторичных сульфидов меди используются коллективно-селективные

флотационные схемы. Трудности, возникающие при использовании метода прямой селективной флотации в данной ситуации, обусловлены активным окислением ковеллина и халькозина во время измельчения и флотации. Это приводит к сильной активации сфалерит и железосодержащих сульфидов, что затрудняет их подавление в процессе флотации меди.

Медно-цинковые руды добываются в месторождениях, которые содержат окисленные зоны и зоны вторичного обогащения и находятся в Японии, на Урале (Россия) и в Алтае (Казахстан). Их обогащение осуществляют по схемам коллективно-селективной флотации. Выбор того или иного вида схемы коллективно-селективной флотации в каждом конкретном случае определяется вещественным составом перерабатываемых руд, степенью активации сульфидов цинка [100,135].

1. *Схема с предварительной коллективной флотацией всех сульфидных минералов* (рис. 1.2, а) наиболее оптимальна в ситуациях с явной «природной» активацией сульфидов цинка. Этот факт сохраняет свое значение, несмотря на то, что существует значительная, но неустойчивая смесь растворимых медных солей и шламов, а также сложное взаимопроростание отдельных сульфидов. Этот метод особенно полезен, когда руда содержит большое количество породных минералов, которые удаляются на первых этапах обогащения таких руд. Следующая обработка относится исключительно к селективной флотации коллективного концентрата [83,93,135].

Основной недостаток такой схемы - трудность разделения сульфидных минералов, поверхность которых покрыта собирателем, преодолевается предварительной десорбцией собирателя и избытка пенообразователя активированным углём и сернистым натрием перед селективной флотацией коллективного концентрата. Лучшие результаты достигаются по схеме коллективной флотации в сочетании со стадийной флотацией минералов коллективного концентрата [83,93,135].

Наибольшая трудность этой схемы заключается в разделении сульфидных минералов [135], покрытых собирателем. Перед проведением селективной флотации коллективного концентрата предварительно осуществляется десорбция собирателя с поверхности сфлотированных сульфидов с использованием сернистого натрия и активированного угля [136]. Эффективность флотации достигается с помощью метода, который сочетает как коллективную флотацию, так и стадийную флотацию минералов коллективного концентрата [100].

2. *Схема с двумя циклами коллективной флотации* (рис. 1.2, б) используется, когда сфалерит в руде представлен двумя разновидностями: Одна разновидность легко флотируется, в то время как другая требует предварительной активации для флотации. Во время первого этапа коллективного флотационного процесса без добавления активаторов

[100] отделяются все сульфиды меди, большое количество пирита [83,100], а также легко флотируемый сфалерит. Во втором коллективном цикле проводится флотация оставшихся цинковых и железных сульфидов при их активации с помощью добавления медного купороса.

Отсутствие предварительной активации в первом цикле коллективной флотации значительно облегчает последующее разделение полученного медно-цинково-пиритного концентрата [135].

3. *Схема с предварительной селективной флотацией сульфидов меди и последующей коллективной флотацией сульфидов цинка и железа* (рис. 1.2, в). Одним из преимуществ этого метода по сравнению с коллективной флотацией всех сульфидов является то, что сфалерит [135] не активируется во время процесса медной флотации. Извлечение «медной головки» выполняется при малых расходах пенообразователей или собирателей в диапазоне 1-2 г/т, при точной регулировке рН среды с помощью извести.

4. *Схема с предварительным выделением в голове рудного цикла части медных минералов в готовый концентрат с минимальными потерями в нём цинка, получением коллективного медно-цинкового концентрата из хвостов первой медной флотации и последующей его селекции на медный и цинковый концентрат* (рис. 1.2, г) используется при неравномерной вкрапленности сульфидов меди, неблагоприятном соотношении содержания меди и цинка (2:1) и увеличенном количестве вторичных сульфидов меди в руде [100,135].

В соответствии с данной схемой, начальный медный концентрат («медная головка») выделяют при измельчении руды до крупности 70% класса -0,074 мм. Перед селективной флотацией, коллективный медно-цинковый концентрат подвергается доизмельчению до крупности 90 % частиц размером -0,043 мм. С помощью этой схемы возможно отделить большое количество медных минералов, при этом более 80% вторичных медных минералов переходит в высококачественный медный концентрат. Кроме того, после выделения «медной головки», в коллективном концентрате изменяется соотношение содержания меди к цинку, которое составляет от 1,2 до 1,5, что более благоприятно для селективной флотации медно-цинкового концентрата [100,135].

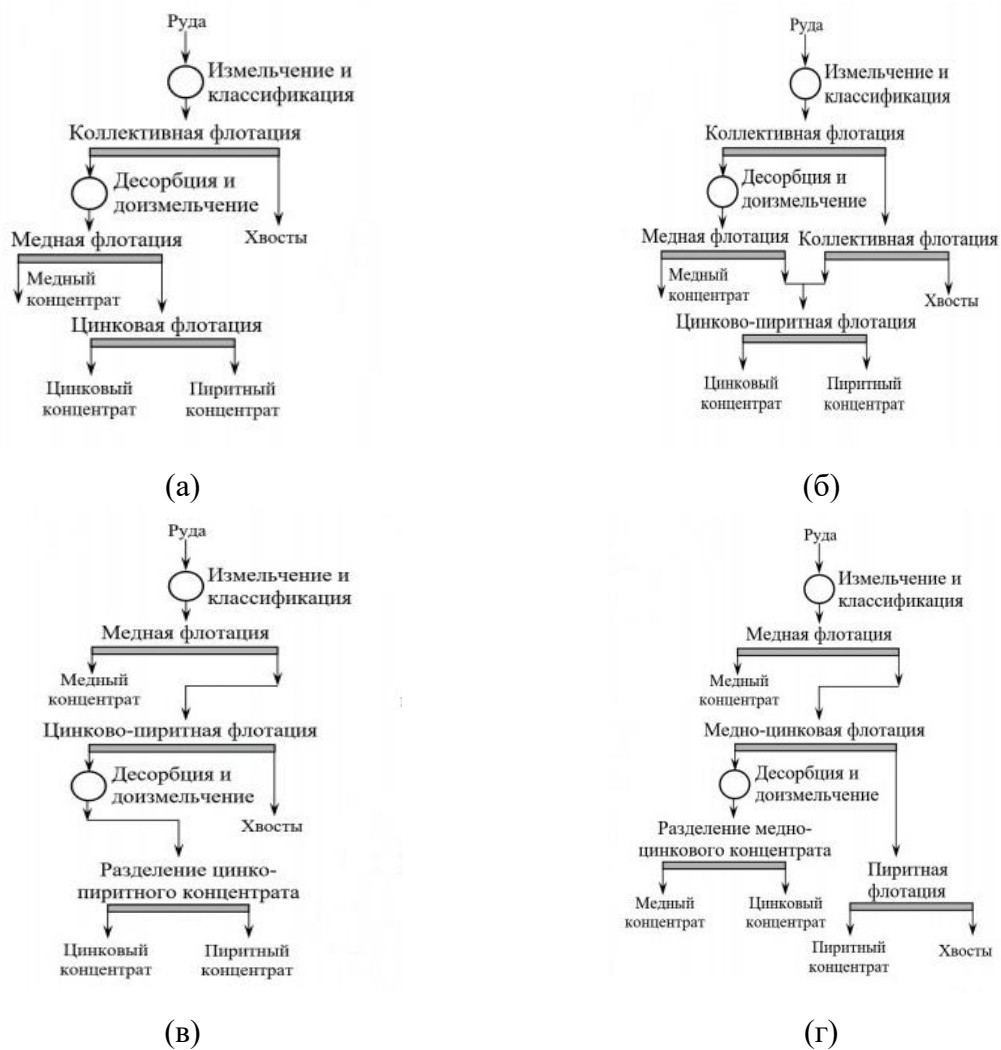


Рисунок 1.2. Принципиальные схемы коллективно-селективной флотации медно-цинковых руд [1,100]

5. *Схема коллективной флотации минералов меди и цинка с дальнейшим извлечением пирита из хвостов флотации* применяется редко в связи с трудностями флотации пирита после депрессии его известью. Её используют, если значительная часть пирита освобождается из сростков при более грубом измельчении (60-75 % класса -0,074 мм), чем необходимо для сульфидов меди и цинка, а также при относительно высоком содержании пирита в руде [83,100,135].

С целью выделения основной массы пирита коллективная медно-цинковая флотация ведётся в известковой среде с последующим разделением коллективного концентрата при рН 9-10. В рудах с высоким содержанием флотоактивного пирита депрессия пирита ведётся в две стадии: в основной коллективной и промпродуктовой флотации. Схема коллективной флотации для медных и цинковых руд, за которым следует извлечение пирита из флотационных хвостов, редко применяется из-за трудностей с флотацией пирита после его обработки известью. Этот процесс используется, когда значительное количество пирита выделяется во время грубого измельчения (60-75% фракции -0,074 мм) и содержание пирита

в руде относительно высока. Чтобы максимизировать выход пирита, коллективная флотация медных и цинковых минералов происходит в щелочной среде, за которой следует разделение коллективного концентрата при рН 9-10. В рудах с высоким содержанием флотоактивного пирита депрессия флотации пирита проводится в два этапа: сначала в основной коллективной флотации, а затем - в промпродуктовой флотации. Все схемы переработки медно-цинковых руд включают многостадийный процесс измельчения и флотации, с дофлотацией в отдельном цикле разновидностей медных сульфидов, теряемых в хвостах перечистки медного концентрата, и дофлотацией неактивированного сфалерита, а также проведение межциклового флотации [100,135].

Коллективно-селективной схема: Большинство горнообогатительных фабрик на Урале, таких как Среднеуральская, Красноуральская, Учалинская и Гайская, используют коллективно-селективную схему для переработки медно-цинковых руд [1,31,120].

На Гайской обогатительной фабрике [2,5,7,31,32,50,94,100,120] используется коллективно-селективная схема обогащения как для сплошных, так и для вкрапленных руд. В этих рудах присутствуют сульфидные минералы, такие как пирит, халькопирит, халькозин и сфалерит, в то время как кварц, полевой шпат и серицит встречаются в качестве породных минералов [1,5,83,100].

Важной характеристикой вкрапленных руд Гайского месторождения является крупная вкрапленность сульфидных минералов в пустой породе, которые успешно отделяются от породных минералов при измельчении до 70% фракции -0,074 мм [1,33,100].

Минералогический состав руд, содержащих медь, отличается значительной изменчивостью. Процентное содержание меди в виде вторичных сульфидов варьируется от 14% до 80%, в то время как ее содержание в виде растворимых сульфатов составляет от 0,5% до 13%. Цинк встречается главным образом в виде минерала сфалерита, который составляет 94-98% его общего содержания [1,83,100,135].

Сплошные руды Гайского месторождения имеют массивные и полосатые текстуры, которые характеризуются мелкозернистой структурой с тонкими включениями сульфидов меди, цинка и железа. Пирит является основным сульфидным минералом в этих рудах. Растворимые сульфаты меди в рудах, способствуют естественной активации сфалерита. Чтобы обеспечить эффективное разделение сульфидных минералов в сплошных рудах, необходимо измельчение до 98-100% класса -0,074 мм. Коллективная медно-цинковая флотация осуществляется при степени измельчения до 65-70% класса -0,074 мм [123] (рис. 1.3) [100].

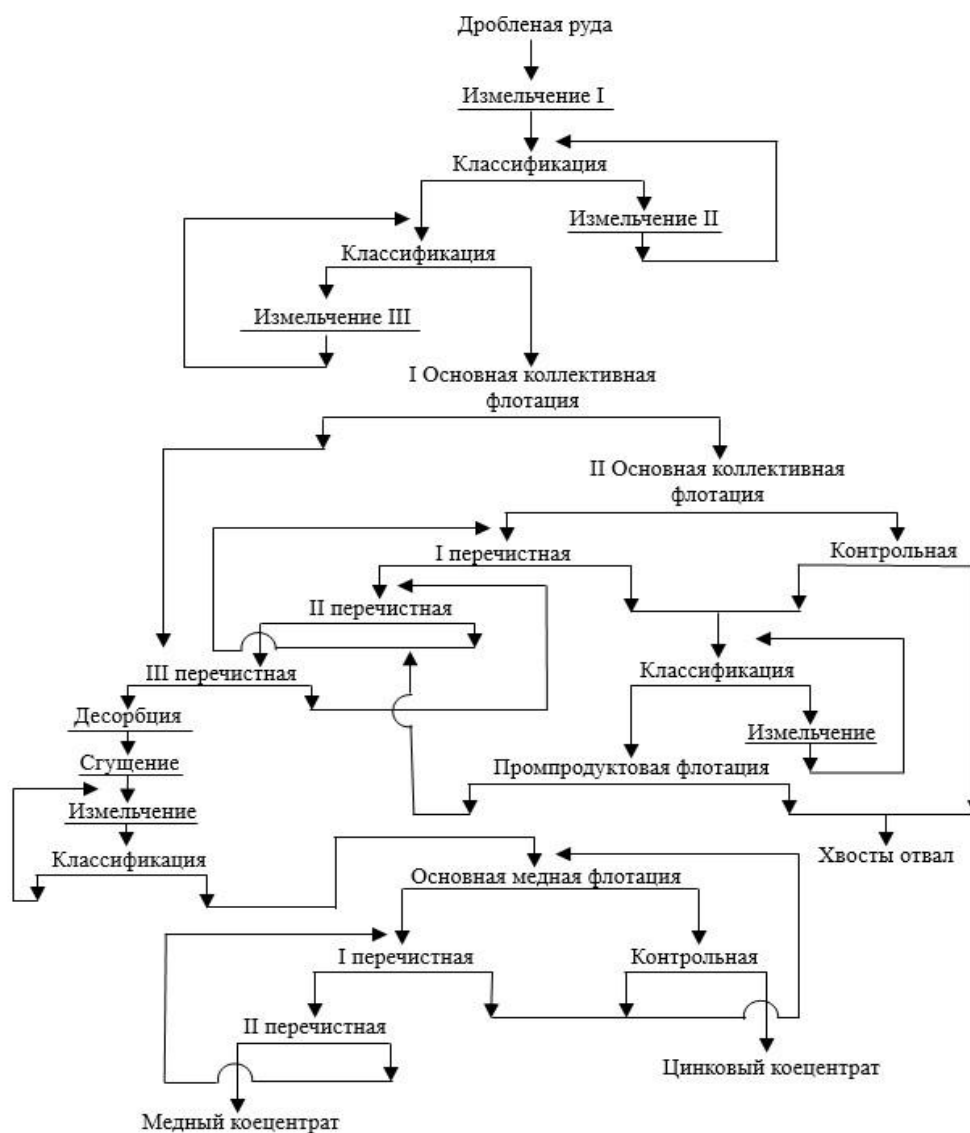


Рисунок 1.3 - Коллективно-селективная флотация медно-цинковой руды (Гайская обогатительная фабрика) [28,83]

Процесс коллективной сульфидной флотации проводится при уровне щелочности пульпы от 150 до 800 г/м свободного CaO. Чтобы активировать сфалерит, в пульпу добавляют медный купорос (200-240 г/м³), смесь изопропилового (120-170 г/т) и бутилового ксантогенатов калия (45-55 г/т) [1,5,83,93], а также вспениватель Т-92 в количестве 30-60 г/т.

В контрольную коллективную флотацию подается только бутиловый дитиофосфат натрия (15-20 г/т). Коллективный сульфидный концентрат после перечисток (щелочность пульпы 250-500 г/м³ свободной CaO) направляется на десорбцию в присутствии сернистого натрия (2200-3000 г/т) и активированного угля (300 г/т), а затем на сгущение и измельчение до крупности 90-95 % класса -0,074 мм [85,93,123].

Для проведения контрольной коллективной флотации используется только бутиловый дитиофосфат в дозировке 15-20 г/т. После перечисток коллективный сульфидный концентрат,

имеющий щелочность пульпы 250-500 граммов на кубический метр свободного CaO [83], подвергается десорбции с использованием сернистого натрия (2200-3000 г/т) и активированного угля. (300 г/т). Затем концентрат сгущается и доизмельчается до крупности 90-95% от класса -0,074 мм.

Для подавления сфалерита во время процесса медной флотации, добавляют сернистый натрий в количестве 150-350 г/т, цинковый купорос в том же количестве. рН пульпы стабилизируется в диапазоне от 8,5 до 8,7. После двух перемешиваний медный концентрат содержит от 16 до 18 % меди, при этом извлечение меди составляет 87-89 % [93]. Из хвостов медной флотации получают цинковый концентрат с содержанием цинка 42-45% и извлечением 50-55%. Основная причина потерь цинка с медным концентратом заключается в тонкой взаимной вкрапленности халькопирита и сфалерита.

Для [83] обогащения руды на Учалинской обогатительной фабрике используется коллективно-селективная схема флотации (рисунок 1.4).

Исходная руда измельчается до крупности 85–90% класса -0,074 мм и флотируется с получением коллективного концентрата. Перед разделением коллективный концентрат доизмельчается до крупности 90% класса -0.044 мм [1,83,100]. Цинковый концентрат получают из хвостов медной флотации, а пиритный – из хвостов цинковой флотации [83]. Медный концентрат содержит до 16-18% меди при извлечении до 85%. Цинковый концентрат содержит до и 48-49% цинка, при извлечении 78-82% [83].

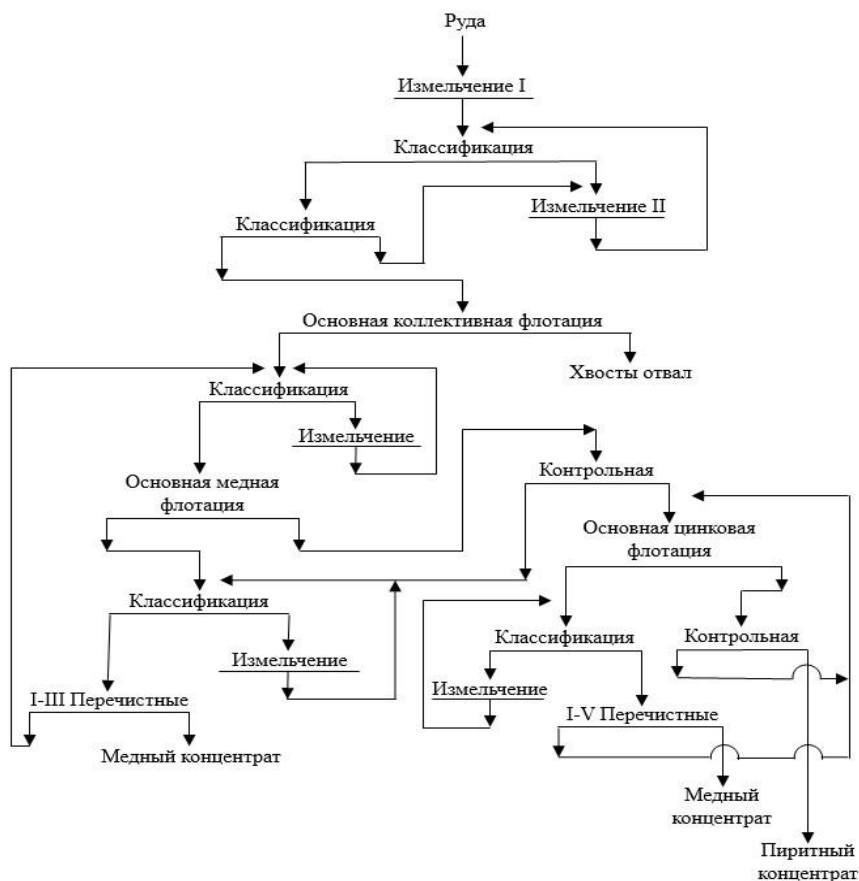


Рисунок 1.4 – Коллективно-селективная флотация медно-цинковой руды (Учалинское месторождение) [28,135]

Таким образом, основным методом, применяемым на отечественных обогатительных фабриках, перерабатывающих медно-цинковые колчеданные руды, является [83] флотация. Крайне важно проанализировать влияние различных классов флотационных реагентов, таких как собиратели (ксантогенаты, дитиофосфаты), активаторы флотации (медный купорос) и депрессоры флотации (цинковый купорос, сульфид натрия), на процесс флотации [93] медно-цинковой колчеданной руды. Важно проверить, показывают ли модификаторы (активатор, депрессор) положительные эффекты, когда они используются в различных соотношениях и комбинациях.

1.2 Физико-химические свойства и кристаллическая структура минералов, составляющих колчеданные медно-цинковые руды, - халькопирита, сфалерита и пирита

Халькопирит (CuFeS_2) является основным медьсодержащим минералом и часто встречается вместе с пиритом. В медных и цинковых рудах вкрапленный халькопирит обычно составляет около 2%, а в медно-колчеданных и медно-цинковых рудах [21] его количество достигает 12-15% [120].

Этот минерал, который имеет состав $L^2_42L^2_2P$, является членом тетрагональной системы и имеет тетрагональную скаленогидрическую структуру. Свойства кристаллической решетки следующие: $a_0 = 5.24$ ангстрем, $c_0 = 10.30$ ангстрем, и соотношение сторон $a : c = 1 : 1.9705$.

Кристаллическая структура представлена в виде простой тетрагональной решетки, составляющей гране-центрированную кубическую конфигурацию. Каждый сульфидный ион окружён четырьмя металлическими ионами (медью и железом) и принимает тетраэдрическую конфигурацию, похожую на таковую у сфалерита. Медь находится в центральной области тетрагональной призмы рядом с ионами железа, особенно в первом и пятом слоях катионов. В третьем слое [21,93] ионы меди находятся по углам, а железо — в центре. Во втором и четвёртом слоях ионы меди и железа чередуются: там, где во втором слое медь, в четвёртом — железо, и наоборот. Эта структура тетраэдров придаёт кристаллам гемиздрию. В отличие от халькопирита, сфалерит обладает безупречной спайностью, в то время как халькопирит характеризуется своим металлическим блеском и отсутствием этой спайности [21,93].

Химический состав халькопирита [21]: Халькопирит может растворяться в азотной кислоте с выделением серы. Халькопирит состоит из 34,7 % меди, 30,45 % железа и 34,9 % серы. Минерал имеет латунно-желтый цвет и содержит зеленые и иногда темно-желтые включения. Халькопирит отличается металлическим блеском, является непрозрачным, демонстрирует частично растрескивающийся излом (по 101) и зеленовато-чёрный цвет [93,134]. Его хрупкость составляет от 3,5 до 4, в то время как его плотность от 4,1 до 4,3 г/см³. Минерал растворяется в азотной кислоте, что приводит к выделению серы [93,134].

Халькопирит наиболее широко развит в типичных *гидротермальных* жильных и метасоматических (в том числе и контактово-метасоматических) месторождениях. Он обычно ассоциирует с пиритом, пирротином, сфалеритом, галенитом, блеклыми рудами и многими другими минералами. Из нерудных минералов в этих месторождениях встречаются кварц, кальцит, барит, различные по составу силикаты и др [21].

В рудах многих месторождений он является существенной составной частью и имеет самостоятельное промышленное значение. На территории стран СНГ имеются представители всех генетических типов месторождений, в которых халькопирит является главным минералом меди [21,93].

На Урале широко распространены так называемые колчеданные залежи, приуроченные к толщам большей частью метаморфизованных эффузивно-осадочных пород палеозойского возраста. Главным минералом (до 60-80%) в рудах этих месторождений является пирит, с которым парагенетически связан халькопирит. К этому типу относится

большая часть уральских месторождений. В некоторых залежах халькопирит тесно [21,83] ассоциирует с сфалеритом. Таковы месторождения: *Карпушинское, Левихинские* и др. Аналогичные по составу месторождения известны и в Закавказье [21,83].

На рисунке 1.5 показано кристаллическое строение халькопирита.

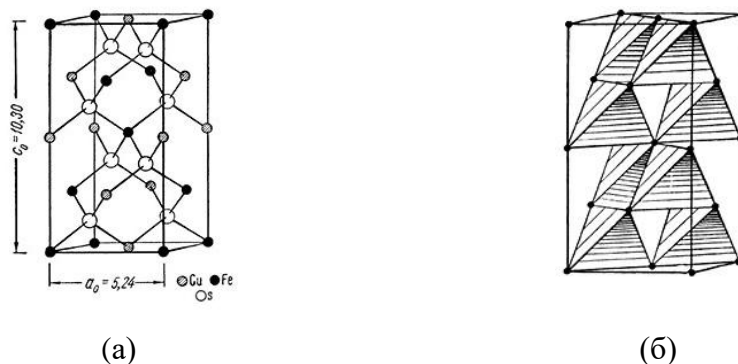


Рис. 1.5. Кристаллическая структура халькопирита.

а — расположение центров атомов меди, железа и серы;

б — та же структура, изображенная в виде тетраэдров [19,20,21]

Кристаллы халькопирита редки и в основном находятся в друзовых полостях. Они обычно имеют псевдооктаэдрическую или тетраэдрическую конфигурацию с различными комбинациями граней $\{112\}$ и $\{11\bar{2}\}$, а реже — скаленогедрическую форму. Основные грани тетраэдра скрыты или замаскированы линиями. Кристаллические двойники преимущественно проявляются вдоль ориентации по (112) , с меньшей частотой в альтернативных направлениях по (102) . Халькопирит в основном обнаруживается в природе в виде твердых масс и неправильно сформированных вкрапленных зерен. Коллоформные структуры проявляются в виде почек и кластеров [19-21].

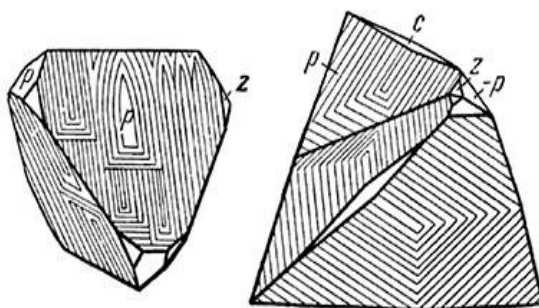


Рис. 1.6. Тетраэдрический кристалл халькопирита и двойник халькопирита: p $\{112\}$, z $\{011\}$, c $\{001\}$ [21]

Сфалерит (ZnS). Название этого минерала происходит от греческого слова «сфалерос», что означает «обманчивый». Предположительно, это отклонение от обычных металлоидов приписывается этому термину. Минерал также называется цинковым блеском. В числе его разновидностей можно выделить - клейофан выделяется своим светлым или

почти прозрачным цветом, который обусловлен низким содержанием примесей; марматит, обладающий чёрным железистым оттенком; и пришибрамит, содержащий до 5% кадмия. Сфалерит (ZnS) считается основным цинк-содержащим минералом, его содержание в рудах может варьироваться от 8-10% до 30%. Наибольшая концентрация находится в медно-цинковых массивных и вкрапленных рудах [120].

Минерал принадлежит кубической сингонии, с параметром решетки $a_0 = 5,40$ ангстрем и пространственной группой симметрии $F4-3m(T^2d)$. Из кристаллографических особенностей стоит отметить гексатетраэдрическую форму в. с. $3L^2_4L^3_6P$. Сфалерит, в отличие от других сульфидов, плохой проводник электричества; его удельное сопротивление составляет 1012 Ом на метр. Кристаллическая структура показывает плотное кубическое расположение сульфид-анионов в трех слоях, при этом примерно половина свободных мест занята ионами цинка. В своей структуре это похоже на алмаз. Ионы цинка располагаются в тетраэдрических структурах вокруг каждого сульфид-аниона.

Ключевое свойство структуры заключается в равномерном расположении всех тетраэдров, что придает ей характерную симметрию тетраэдра, а не куба. В отличие от алмазных кристаллов, которые имеют октаэдрическое деление, сфалерит характеризуется делением вдоль ромбической призмы. Плоские решётки, состоящие из равного количества ионов цинка и серы, достигают электрической нейтральности и проявляют незначительную связь.

Химический состав сфалерита: Сфалерит состоит из Zn (67,1%) и S (32,9%). В его составе могут быть присутствовать примеси: Fe может достигать до 20%, а под микроскопом могут наблюдаться мелкие включения пиротина ($Fe_{1-x}S$; $x = 0,1 - 0,2$). В некоторых случаях наблюдаются включения из халькопирита ($CuFeS_2$) и иногда из станнита (Cu_2FeSnS_4), что объясняет присутствие меди и олова в образцах. Изоморфные примеси - Cd (до десяти процентов), In (до одного процента), а также Co, Mn, Hg и различные другие элементы [21].

Цвет сфалерита варьируется от бесцветного до чёрного, реже - красноватый, зеленоватый, желтый, коричневый и другие оттенки. Степень его прозрачности напрямую связана с содержанием железа. Твёрдость минерала - от 3,5 до 4, минерал хрупок, с плотностью около 3,9-4,2 г/см³ и отличной спайностью по {110}.

Минерал при сжатии подвергается растрескиванию. Чистый сфалерит невоспламеняем, железистый же - плавится. При охлаждении под восстанавливающим пламенем на поверхности образуется белая цинковая оксидная пленка. Из-за наличия загрязнений кадмием образуется красновато-коричневая пленка из оксида кадмия. Сфалерит реагирует с соляной кислотой, в результате чего выделяется сероводород, в то время как в

азотной кислоте он превращается в серу. Примечательно, что его частицы светятся при трении или ломке, и под ультрафиолетовым светом видна флуоресценция.

Происхождение и месторождения сфалерита. Сфалерит в основном встречается в гидротермальных отложениях при средних температурах, а также в скарновых, вулканосадочных и осадочных формациях. Он встречается в полиметаллических рудах вместе с халькопиритом и галенитом. В окрестностях также можно найти кварц, кальцит, барит, флюорит, арсенопирит, магнетит и пирротин [93].

Кристаллическая структура сфалерита приведена на рисунке 1.6.

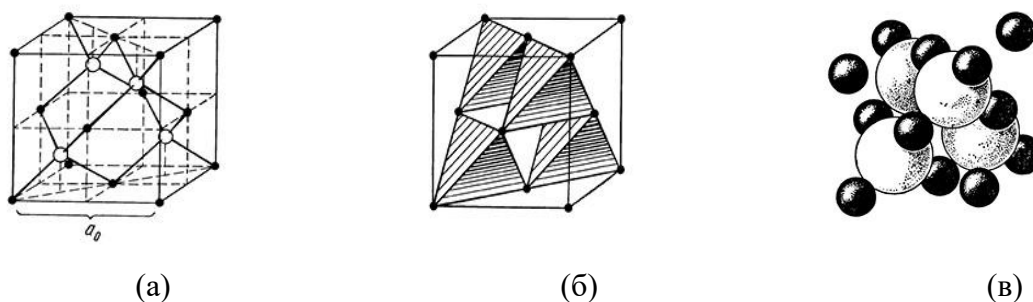


Рис. 1.6. Кристаллическая структура сфалерита. а — расположение центров ионов цинка (черные кружочки) и серы (светлые кружочки); б — та же структура, изображенная в виде тетраэдров, внутри каждого из которых располагаются центры ионов серы; в — кристаллическая структура, изображенная в виде шаров [20,21]

Формы кристаллов сфалерита нередко тетраэдрические, с характерными фигурами травления. Иногда доминирующие грани $\{110\}$ придают кристаллам додекаэдрическую форму. Обычно двойники наблюдаются в плоскости $\{111\}$. Сплошные массы минерала имеют зернистую текстуру и характеризуются явной спайностью. Существует значительно меньше почковидных вариантов.

Месторождения сфалерита широко распространены по всему миру, особенно в таких странах, как Чехия (Пршибрам, Кёлергрунд близ Розток), Казахстан (Джезказган), Швейцария (Валь-ди-Бинн) и Италия (Каррара). В России месторождения находятся на Урале, в Северном Кавказе, в Восточном Забайкалье и в Приморском крае.

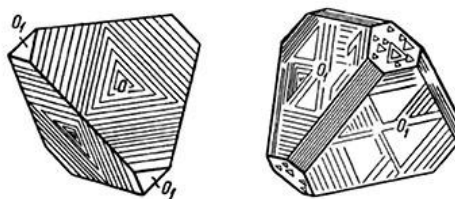


Рис. 1.7. Тетраэдрические кристаллы сфалерита [20, 21]

Пирит (FeS_2) [19,20,21] — основной минерал руд, встречается во всех промышленных типах руд, его доля может достигать 90%. Наименование «пирит» происходит от греческого,

"камень, высекающий огонь", и описывает широко распространённый минерал из группы сульфидов, который характеризуется химической формулой FeS_2 . Иногда этот материал называют железным или серным колчеданом.

Пирит, полиморфная форма марказита, относится к наиболее распространённым сульфидным минералам в земной коре и содержит примеси, такие как кобальт, мышьяк, никель, селен, золото и медь. Он обладает кубической сингонией с параметрами в. с. $3L^24L^3_63PC$ и пространственной группой $Pa3(T^6h)$, с параметром $a_0 = 5,40667$ ангстрем.

Кристаллическая структура пирита изображена на рисунках 1.8 (а) и 1.8 (б), основанная на кубической гранецентрированной решетке, напоминающей структуру NaCl , где сульфид образует пары, с возникновением групп $[\text{S}_2]^{2-}$. Расстояние между атомами серы в этих группах составляет $2,05 \text{ \AA}$, что значительно короче двойного радиуса иона $3,5 \text{ \AA}$. Оси групп $[\text{S}_2]^{2-}$ проходят вдоль диагоналей кубических ячеек и не пересекаются. В представлении 1.8b расстояние между атомами серы в парах было уменьшено [83,93], чтобы достичь большей схожести со структурой NaCl и улучшить наглядность. Правое изображение показывает фактическое соотношение размеров [21].



Рис. 1.8. Кристаллическая структура пирита. а — расположение центров ионов железа (черные кружочки) и серы (светлые кружочки); б — кристаллическая структура, изображенная в виде шаров: черные сферы — ионы Fe^{2+} ; светлые — группы $[\text{S}_2]^{2-}$ [21]

Химический состав пирита включает 46,6% Fe и 53,4% S. Кроме того, могут присутствовать примеси Co, Ni, As, Sb, а также вкрапления мелких гранул Cu, Ag, Au и других элементов [19,20,21].

Физические свойства пиритовых минералов включают высокую твёрдость (около 5-6), у сперрилита этот показатель 6-7, а у лаурита — до 7-8. Хрупкость пирита сочетается с совершенной спайностью и неровным, иногда раковистым изломом. Все они обладают слабой электрической проводимостью, термоэлектричны и имеют детекторные свойства.

Неокисленные поверхности пирита имеют латунно-золотистый или золотисто-желтый цвет, который при окислении изменяется на коричневый оттенок с пятнами и иногда может быть покрыт слоем лимонита. Материал имеет блестящий металлический вид, не прозрачный и оставляет след черного или зеленовато-чёрного цвета.



Рисунок 1.9 – Образец пирита с медно-цинкового месторождения на Урале

Кристаллы пирита могут быть хорошо сформированы, с преобладанием форм $\{100\}$, $\{210\}$, реже $\{111\}$, $\{321\}$, $\{110\}$ и других. Габитус кристаллов, будь то кубический, пентагондодекаэдрический, или октаэдрический, зависит от преобладающих граней. Размеры кристаллов могут достигать десятков сантиметров. Часто на поверхности ребра можно увидеть штриховку, которая связана с кристаллической структурой пирита и ориентирована перпендикулярно к соседним граням. Как правило, сдвиги развиваются вдоль плоскости (110) , в то время как вдоль плоскости (320) это происходит реже.

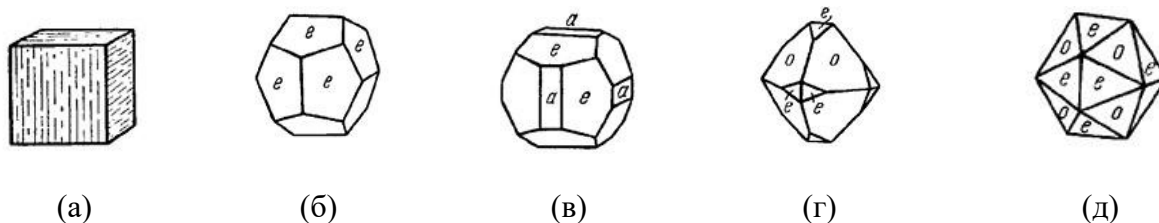


Рис. 1.10. Форма кристаллов пирита: (а) — куб, (б) — пентагондодекаэдр $e \{210\}$; (в) — та же форма в комбинации с кубом $a \{100\}$; (г) — октаэдр $o \{111\}$, притупленный гранями пентагондодекаэдра; д — комбинация октаэдра (o) и пентагондодекаэдра (e) — так называемый минеральный икосаэдр (комбинация октаэдра с пентагондодекаэдром) [21]



Рис. 1.11. Двойник пирита по оси $[111]$ типа «железный крест» [21]

Пиритовые агрегаты. Пирит встречается в многочисленных горных породах и рудах и проявляется в виде рассеянных кристаллов или шаровидных гранул. Часто наблюдаются компактные скопления пирита. Часто встречаются шаровидные пиритовые конкреции, которые иногда имеют лучистый узор и встречаются как в осадочных породах [83,93], так и в виде заполнений в раковинах. Пирит часто встречается в гроздевидных или почковидных скоплениях, часто в сочетании с другими сульфидами.

Месторождения и происхождение. Пирит широко распространён как минерал. Он встречается наряду с рудными залежами также в осадочных породах в гидротермальных

зонах, а также в неметаллических образованиях. Магматические, осадочные или гидротермальные процессы могут производить минерал. В гидротермально активных регионах чаще всего встречаются скопления пирита. Пирит относится к наиболее распространённым сульфидным минералам земной коры. На дне закрытых морских бассейнов, таких как Черное море, добываются большие количества пирита. Во время магматической активности также образуется пирит, но эти отложения не следует игнорировать. Пиритовые конкреции встречаются в России и некоторых европейских странах. Наибольшие месторождения пирита в России расположены в районе Урала, на таких участках, как Калатинское и Дегтярское, а также в регионах Закавказья, Алтая, Курской магнитной аномалии и других областях. Пирит встречается в США, Канаде, Японии, Норвегии, Испании, Италии, Норвегии. Пирит также добывается в Германии (Вальдзассен в Баварии, Мегген в Вестфалии, Раммельсберг в Грац, Эйнхарт в Эльбингероде).

Таким образом, исследование химического состава и кристаллической структуры сфалерита, пирита и халькопирита помогает разобраться в различных типах координации и кристаллических структурах, несмотря на их схожий минеральный состав.

1.3 Флотационные свойства халькопирита, сфалерита и пирита

Флотационные свойства халькопирита.

Халькопирит можно флотировать с использованием ксантогенатов, тиофосфатов, алкилсульфатов, дитиокарбаматов и других собирателей. Флотация халькопирита с применением ксантогенатов происходит в определённом интервале pH. При высокой щелочности минеральной суспензии флотации не происходит. Халькопирит также может быть сфлотирован диэтилдитиофосфатами при [93] высоких значениях pH, что отличает его от других сульфидов, когда другие сульфиды больше не флотируются. На рисунке (1.12 а) представлены кривые прилипания воздушных пузырьков к шлифам пирита, галенита и халькопирита на основе данных Уорка и Кокса. Эти изображения ясно показывают, что пузырьки воздуха при $\text{pH} > 6$ не прилипают к пириту, в то время как при $\text{pH} > 9$ они прилипают к галениту. В то же время их адгезия на халькопирите сохраняется [133] при $\text{pH} = 11$.

При использовании цианидов щелочных металлов флотиремость халькопирита уменьшается. Влияние pH и концентрации этилового ксантогената калия на флотационные свойства халькопирита показано на рисунке 1.12 (б) [93,123]. Кривые прилипания для халькопирита показывают их зависимость от pH и концентрации цианида калия при использовании в качестве собирателя диэтилдитиофосфатов, дитиокарбаматов и ксантогенатов.

При использовании сернистого натрия предотвращается прилипание воздушных пузырьков к халькопириту при рН 5,5 при концентрации 25 мг/л этилового ксантогената калия. При более высоком значении рН сернистый натрий подавляет халькопирит быстрее, чем пирит, но медленнее, чем галенит.

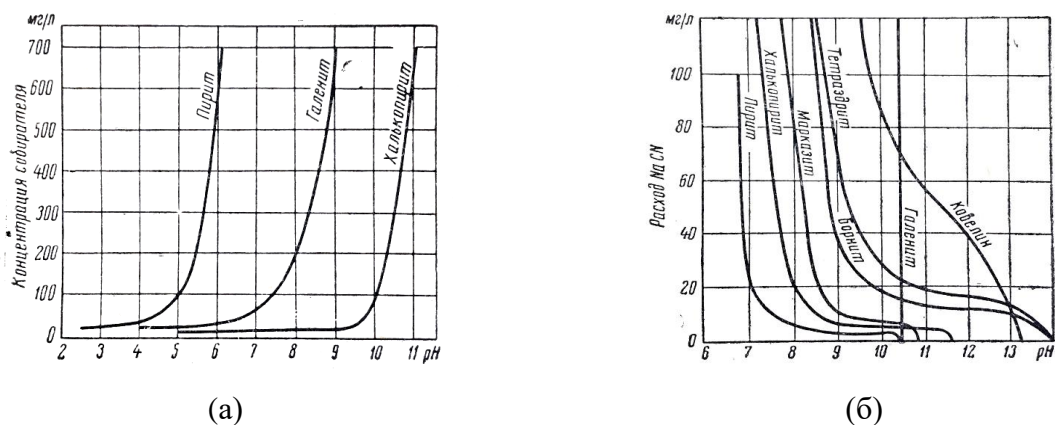


Рисунок 1.12 – (а) Кривые прилипания в зависимости от концентрации диэтилдитиофосфата натрия и величины рН для пирита, галенита и халькопирита. Область прилипания слева от кривых. (б) – Кривые прилипания при разных рН раствора (в присутствии цианида) для сульфидных минералов. Концентрация ксантогената калия 25 мг/л [19]

Флотационные характеристики сфалерита. Различные факторы влияют на флотационные свойства сфалерита. В кислых средах необходимо, чтобы этот минерал флотировался с собирателем, обладающим пенообразующими свойствами. В щелочной среде могут использоваться короткоцепочечные ксантогенаты, если поверхность сфалерита активируется ионами меди.

Уилкинсон отмечает, что н-гептиловый ксантогенат эффективно флотирует почти весь сфалерит, при его расходе 200 г/т, независимо от активации минерала. На рисунке 1.13 представлены графики, показывающие зависимость между флотацией и адсорбцией этилового ксантогената на сфалерите в зависимости от рН.

Рисунок 1.13 наглядно демонстрирует, что, если рН превышает 7, то флотируемость сфалерита и адсорбция собирателя на поверхности его зерен значительно уменьшаются. Известно, что сфалерит может активироваться ионами меди, если руда содержит медные минералы, которые склонны окисляться и растворяться в жидкой фазе пульпы. Этого можно также достичь, добавив сульфат меди в пульпу.

Трудности при разделении сфалерита от медных минералов возникают из-за проблем, связанных с природной активацией сфалерита.

Н.М. Базанова и С.И. Митрофанов выяснили, что сфалерит при рН = 6 оптимально адсорбирует двузарядные ионы меди. В ситуациях с низким или высоким уровнем рН этот

показатель уменьшается. Вторичный адсорбционный пик наблюдается при рН-11. При рН=9 активация сфалерита минимальна.

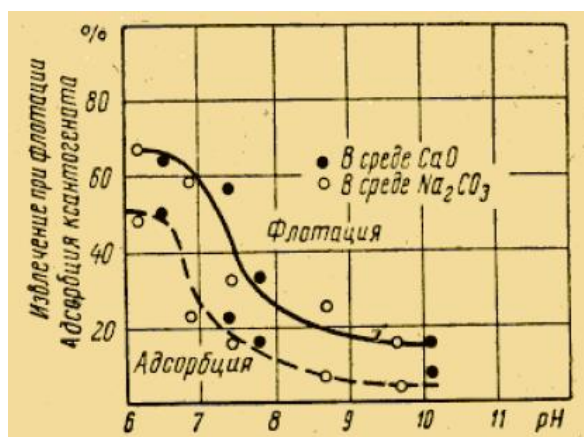


Рисунок 1.13. По О.С. Богданову: флотации сфалерита и адсорбция этилксантогената при разном рН раствора. Расход этилксантогената составляет 46,15 грамм на тонну, соснового масла – 20 грамм на тонну [19]

Чжо Зай Я в своей диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук говорит о том, что при рН=10 дибутилдитиофосфат натрия обладает лучшей флотационной способностью для сфалерита по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия. Эффект действия сульфатов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита с бутиловым ксантогенатом калия при рН=8 незначителен. При рН=10 сульфаты меди и железа активирует процесс флотации, в то время как сульфат цинка депрессирует флотацию сфалерита. Исследованные сульфаты оказывают наибольшее воздействие, когда при рН=10 используется дибутилдитиофосфат натрия для флотации сфалерита. В этом случае, медный купорос усиливает флотационную активацию, в то время как сульфаты цинка и железа её подавляют [123,156].

Флотационные характеристики пирита. Подобно многим сульфидным минералам, пирит довольно быстро подвергается окислению. На его поверхности формируется гидроксид железа, карбонаты железа, а также различные растворимые соединения железа с ионами SO_4 .

Как и многие другие сульфидные минералы, пирит подвержен быстрой окислению. В результате на его поверхности образуются железосодержащие гидроксиды, железосодержащие карбонаты и различные растворимые железосодержащие комплексы с ионами SO_4 . Формирование тех или иных соединений зависит от рН-значения и окислительно-восстановительного потенциала.

Если окислительно-восстановительный потенциал повышается и значения рН превышают 7, на поверхности пирита образуется слой гидроксида железа с валентностью три, который характеризуется своей ограниченной растворимостью [21,93] ($K_{sp} = 3,8 \cdot 10^{-36}$).

Покрытие ухудшает адгезию собирателя и отделяет его от поверхности пирита. [28,17, 22, 26, 38, 46, 49, 50, 52, 66, 79].

Флотационные свойства пирита варьируются в зависимости от происхождения минерала, что обусловлено физико-химической гетерогенностью кристаллической структуры, наличием различных примесей и соотношением железа к сере в минерале. Утверждается, что эффективность процесса флотации пирита может быть улучшена добавлением дитиофосфатов и ксантатов в нейтральной, кислой или слабокислой среде с рН около 6 или 7. В щелочной среде флотация пирита уменьшается и в конечном итоге прекращается при рН выше 8 [83].

Дитиокарбаматы и дитиофосфаты сорбируются в меньших количествах на поверхности пирита по сравнению с поверхностями халькопирита, поэтому они используются для селективной флотации медно-пиритных руд и концентратов [83].

Известь в основном используется для подавления пирита, повышая рН пульпы, образуя слой железосодержащих гидроксидов и поддерживая адсорбцию ионов кальция на поверхности минерала. Это предотвращает адсорбцию собирателей на поверхности пирита. При рН выше 7 пирит ингибируется цианидом, что приводит к образованию соединения с ионами $\text{Fe}[\text{CN}]_6^{4-}$ [83].

Пленка, образованная собирателями на пирите, удаляется добавлением небольшого количества цианида, не нарушая флотацию других сульфидных минералов на этом этапе. При селективной флотации свинцово-цинковых руд используется эта особенность, добавляя в начале флотации 5-10 граммов цианида на тонну. При специфических условиях происходит совместное использование извести и цианида. Пирит активируется в кислой среде, при этом повышенная концентрация кислоты [83] в сочетании с процессом промывки в стучателе или гидроциклоне приводит к снижению чрезмерной щелочности среды.

Наинг Лин У в своей диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук говорит о том, что дибутилдитиофосфат натрия оказывает более сильное влияние на флотацию [83] пирита при рН 10 и 12, чем бутиловый ксантогенат калия. Исследование последствий воздействия сульфатов железа, меди и цинка, а также их смеси с сернистым натрием на флотацию пирита при слабо-, умеренно- и сильнощелочных условиях (рН–8, рН–10 и рН–12) с использованием бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия показало, что этот реагент может депрессировать, так и активировать флотацию пирита [49-53, 82,83].

Выводы по главе 1

1. Медно-цинковые колчеданные руды представляют собой значительную проблему при их переработке. Это относится к сложному составу руды, свойствам сульфидов меди,

цинка и пирита, а также к схожим флотационным свойствам. Несмотря на трудности [133], связанные с обогащением, эти руды служат значительным источником для металлургии меди и цинка.

2. Для [133] обогащения медно-цинковых колчеданных руд применяются как схемы прямой селективной флотации, так и коллективно-селективные схемы. Выбор технологической схемы зависит от состава руды, вкрапленности сульфидных минералов, уровня окисления, наличия пирита и вторичных медных минералов, а также степени природной активации сфалерита [83,93].

3. Для переработки вкрапленных и сплошных руд применяется схема прямой селективной флотации [93] с последовательным получением медных, цинковых и пиритных концентратов. Эта схема подходит, если в рудах присутствуют только небольшие количества вторичных медных сульфидов, сфалерит слабо активирован и не требуются развитые схемы измельчения.

4. Схема коллективно-селективной флотации используется для переработки медно-цинковых руд колчеданных руд, которые характеризуются наличием вторичных медных сульфидов меди и в них может присутствовать природно-активированный сфалерит.

5. Независимо от схемы флотации используются сульфид натрия (Na_2S) и цинковый купорос ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) для депрессии флотации сфалерита, в то время как известь (CaO) используется для подавления пирита. В процесс дозируется бутилксантогенат калия, вспениватель – Т-92, МИБК, медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в качестве активатора сфалерита.

6. Медно-цинковая колчеданная руда состоит преимущественно из пирита (FeS_2), сфалерита (ZnS), халькопирита (CuFeS_2) и различных породных минералов.

7. Таким образом, важно изучить физико-химические характеристики, кристаллическую структуру и флотационные свойства таких минералов, как пирит (FeS_2), сфалерит (ZnS) и халькопирит (CuFeS_2), присутствующих в руде.

Следовательно, в процессе обогащения медно-цинковых колчеданных руд уже применяются сульфаты меди, цинка и железа для активации сфалерита, депрессии его флотации и обезжелезнения медного концентрата. Нами показано, что их комбинация в различных соотношениях в медно-цинковом цикле флотации дает определенный эффект.

Поэтому целью настоящей работы явилось изучение действия композиций металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов в виде смеси купоросов меди, железа и цинка при флотации медно-цинковых колчеданных руд.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методы исследования состояния поверхности сфалерита и пирита после обработки водными растворами железного купороса, медного купороса и их смесью

Рентгеноспектральный анализ – раздел аналитической химии, использующий рентгеновские спектры элементов для химического анализа веществ. Рентгеноспектральный анализ по положению и интенсивности линий характеристического рентгеновского излучения позволяет установить качественный и количественный состав и служит для экспрессного неразрушающего контроля состава вещества. Обычно такой метод используется для аналитических целей определения различных химических элементов в твердых веществах, и в частности в минералах и различных продуктах обогащения руд [122,128].

В данной работе были выполнены исследования взаимодействия поверхности минералов сфалерита и пирита с продуктами гидролиза и диссоциации железного купороса - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и медного купороса – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ использовался рентгено-флуоресцентный спектральный анализ.

Приборы и реагенты: Стекланный мерный стакан с носиком вместимостью 50 мл, колба мерная вместимостью 100 мл, магнитная мешалка ММ-5, рН-метр-иономер «ЭКСПЕРТ-001», стеклянная воронка, фильтровальная бумага, лабораторная коническая колба вместимостью 50 мл и спектрометр «ElvaX».

Приготовление раствора и минералов: Минералы сфалерита и пирита растирали в ступке до крупности $-0,044$ мм и рассеивали на ситах на класс $-0,044+0$ мм, после чего готовили навески минерала пирита и сфалерита массой [123] 2 г. Исходный раствор медного и железного купоросов готовился исходя из его расхода 100 г/т руды. Рабочие растворы объемом 25 мл готов имели концентрацию 8 мг/л каждого из купоросов.

Порядок проведения эксперимента: Порошок сфалерита или пирита был перемешан в течение 5 минут с 25 мл дистиллированной воды или 25 мл раствора с концентрацией 8 мг/л железного, или медного купоросов или их смеси, что соответствует расходу этих реагентов 100 г/т руды. После чего, порошок был отфильтрован и высушен на воздухе при комнатной температуре. Подготовленные таким образом сухие пробы пирита и сфалерита помещались в кюветы спектрометра и были измерены интенсивности К-линий меди, железа и цинка рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра «ElvaX» при токах 3, 5, 7, 10 и 12 мкА. При измерениях интенсивностей, К-линии спектров меди, железа и цинка соответствуют энергиям 8.046 кэВ для меди, 6.403 кэВ для железа и 8.637 кэВ для цинка.

2.2 Методы исследования состояния жидкой фазы при дозировании в водопроводную воду с разным значением рН железного купороса, медного купороса и их смеси

Методы разделения и концентрирования веществ чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Некоторые из них больше пригодны для разделения (например, хроматография), другие — преимущественно для концентрирования (например, сорбционное концентрирование, пробирная плавка). Большинство же применимо как для разделения, так и для концентрирования. Методы, применяемые для разделения гетерогенных и гомогенных систем, отличаются по своей сущности [35,39,75].

Методы разделения гомогенных систем. Носителями индивидуальных химических свойств являются атомы, молекулы, радикалы или ионы. Только после диспергирования вещества до уровня данных частиц можно использовать их индивидуальные свойства для разделения. Диспергирование до данного уровня происходит в гомогенных средах — жидких или газообразных. Методы разделения в таких системах основаны на различиях в химических и физико-химических свойствах, например растворимости, сорбируемости, летучести, электрохимическом поведении, подвижности отдельных частиц вещества. К этой группе методов относятся отгонка после химических превращений, осаждение и соосаждение, пробирная плавка, жидкостная экстракция, ионный обмен, сорбция, флотация, химические транспортные реакции, неполное растворение матрицы, электрохимические методы [35,39,75].

Осаждение — это наиболее простой, ставший классическим метод разделения. Он сводится к тому, что необходимый компонент выделяют в осадок, который отделяют от маточного раствора одним из методов разделения, характерных для гетерогенных смесей, т.е. фильтрацией, центрифугированием или седиментацией. В результате этот компонент отделяют от других сопутствующих ему компонентов. Образование осадка происходит в результате взаимодействия с вводимыми в раствор или генерируемыми в нем реагентами-осадителями. Специфичности взаимодействия, полноты осаждения и чистоты получаемых осадков добиваются путем подбора реагентов и условий проведения осаждения. Для этого, прежде всего, в растворе поддерживают определенный уровень рН и концентрации маскирующего реагента. Это обеспечивает получение трудно растворимых, плотных, легко фильтруемых и хорошо промываемых осадков. Симультанное образование осадков несколькими компонентами исходного раствора рассматривают как совместное осаждение. Осаждение широко используют для выделения и концентрирования неорганических веществ. Гораздо реже этот метод применяют к органическим веществам, что в значительной мере связано с их высокой растворимостью. В большинстве случаев осаждение катионов многих

металлов из водных растворов проводят в виде гидроксидов (большинство переходных металлов) и слабых минеральных кислот, солей некоторых минеральных и органических кислот и ацидокомплексов, соединений с органическими реагентами, веществ в элементарном состоянии [35,39,75].

Иногда из раствора осаждаются компоненты, хотя они присутствуют в концентрациях, недостаточных для образования собственной твердой фазы. Явление перехода вещества в осадок какого-либо соединения без образования собственной твердой фазы принято считать соосаждением. Оно происходит при наличии в системе осадка, способного захватывать это вещество. Причиной захвата может быть, например, сорбция поверхностью и всем объемом существующего осадка, образование изоморфных кристаллов и смешанных соединений, окклюзия. Соосаждение широко используют для концентрирования и выделения неорганических соединений, заметно реже — для органических веществ, что в значительной мере связано с их заметной растворимостью [35,39,75].

В данных исследованиях были изучение состояния осаждения и со-осаждения катионов меди (II), железа (II) и их смеси при дозировании в водопроводную воду купоросов меди и железа при разных значениях pH.

Приборы и реактивы: Штатив с бюреткой вместимостью 100 мл, лабораторный стакан вместимостью 500 мл, колба мерная вместимостью 100 мл, стеклянная воронка, фильтровальная бумага, магнитная мешалка ММ-5, кондуктометр «Анион-4100». pH-метр-иономер «ЭКСПЕРТ-001», колориметр фотоэлектрический концентрационный «КФК-2МП», известь (порошок); железный, медный и цинковый купороса; дистиллированная и водопроводная вода.

Порядок проведения эксперимента: Изучение условий осаждения катионов меди (II) и железа(II) гидроксид- ионами. Исходный раствор медного купороса и железного купороса готовится исходя из его расхода 100 г/т руды. Объем реактора, в котором протекает процесс осаждения – 500 мл (стакан). Известь - 0.5 г в реактор дозируется в виде сухого порошка.

Осадитель – медный купорос или железный купорос подается в реактор из бюретки в виде раствора концентрацией 1г/100 мл (1000мг на 100 мл), то есть 1 мл раствора содержит 10 мг медного купороса и железного купороса. В бюретку заливается 10 мл раствора одного из купоросов: медного или железного. Из бюретки раствор одного из медного или железного купоросов дозируется в реактор. Одна порция раствора составляет 1 мл. Всего дозируется 10 порций.

Текущие измерения pH, ОВП и электропроводности раствора производятся непосредственно в реакторе. Сначала измеряют pH и ОВП и электропроводность

водопроводной воды и раствора извести. Время перемешивания раствора – 5 минут после чего производится отсчет рН и ОВП и электропроводности. Затем в реактор добавляется первая порция раствора медного купороса или железного купороса. Время перемешивания – 5 минуты и отсчет показаний иономера. Затем добавляется 2-я порция купороса и т. д. Всего будет добавлено 10 порций.

Изучение условий осаждения смеси катионов меди (II) и железа (II) гидроксид-ионами. Исходные растворы смеси медного и железного купороса готовятся исходя из его расхода 100 г/т руды. Объем раствора водопроводной воды и объем раствора извести в реакторе – 500 мл. Известь 0.5 г в реактор дозируется в виде сухого порошка.

Осадитель – Смесь медного и железного купороса подается в реактор в виде раствора концентрацией 1г/100 мл (1000мг на 100 мл), то есть 1 мл раствора содержит 10 мг смеси медного и железного купороса. В бюретку заливается 10 мл раствора смеси медного и железного купороса. Из бюретки раствор смеси медного и железного купороса дозируется в реактор. Одна порция раствора составляет 1 мл. Всего дозируется 10 порций.

Текущие измерения рН, ОВП раствора производятся непосредственно в реакторе. Сначала измеряют рН и ОВП исходного раствора водопроводной воды и раствора извести. Время перемешивания раствора – 5 минут после чего производится отсчет рН и ОВП. Затем в реактор добавляется первая порция раствора смеси медного и железного купороса. Время перемешивания – 5 минут и отсчет показаний иономера. Затем добавляется 2-я порция смеси купоросов и т. д. Всего будет добавлено 10 порций.

Изучение условий осаждения смеси катионов меди (II), железа (II) и цинка гидроксид-ионами.

Особенностью данной серии опытов является то, что сначала в реактор с водопроводной водой дозируется заданный объем исходного раствора одного из купоросов, а затем, через бюретку, порционно дозируется второй купорос. В случае использования извести в данной серии опытов, в реактор сначала подается заданное количество порошка негашеной извести – 500 мг и в реакторе образуется белый осадок гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Затем в реактор дозируется заданный объем первого купороса, а затем, через бюретку – второго купороса. После каждой дозировки фиксируется рН, ОВП и электропроводность либо раствора, либо жидкой фазы суспензии.

2.3 Методы исследования влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на дзета-потенциал поверхности минеральных зерен сфалерита и пирита

Определяемые с помощью электрокинетических явлений знак и значение ζ - потенциала широко используются для характеристики электрических свойств поверхностей

при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем, структурообразования в материалах и других важных процессов [37,67,114,115].

Электрокинетический ζ (дзета) потенциал - потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле. Электрокинетический потенциал отражает свойства двойного электрического слоя (ДЭС) и определяется экспериментально из электрокинетических явлений. Скорость, как электрофореза, так и электроосмоса, при постоянной разности потенциалов пропорциональна величине ζ . Поэтому, определяя скорость перемещения заряженных частиц или скорость перемещения жидкости, можно вычислить величину электрокинетического потенциала [37,67,114,115]. Дзета-потенциал ζ оказывает большое влияние на смачиваемость поверхности минерала, т.к. образование его внешней обкладки происходит в зоне расположения гидратных слоев.

Методы исследования определения дзета-потенциала применили для того чтобы установить взаимодействие сульфата железа (II), меди (II) и их смеси со сфалеритом и пиритом.

Приборы и реагенты: Стекланный мерный стакан с носиком вместимостью 100 мл, колба мерная вместимостью 100 мл, магнитная мешалка ММ-5, рН-метр-иономер, прибор для измерения дзета-потенциала минеральных навесок методом «электроосмоса», кондуктометр «Ні 9033», железный и медный купоросы и дистиллированная вода.

Приготовление раствора и минералов: Минералы сфалерита и пирита растирали в ступке до крупности -0,074 мм и рассеивали на ситах на класс -0,074+0,044 мм, после чего готовили навески минерала пирита и сфалерита массой [123] 1 г. Исходный раствор медного и железного купоросов готовился исходя из его расхода 100 г/т руды. При приготовлении рабочих растворов готовятся 50 мл раствора с концентрацией 2мг/л купороса.

На аналитических весах взвешивали 0.2 г железного и медного купоросов, которые помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, затем растворяли в дистиллированной воде. Объем раствора доводился дистиллированной водой до нужной метки. При этом 1 мл получаемого раствора содержал 2 миллиграмм купороса (20 мг на 100 мл). Методом разбавления получали конечный рабочий раствор купороса меди или железа в 1 мл которого содержался 0.002 мг купороса.

Порядок проведения эксперимента: Медный купорос и железный купорос готовится в виде раствора концентрацией 0.2 мг/100 мл или 1 мл раствора содержит 0.002 мг купороса. В первых лабораторных опытах, в стекланный мерный стакан вливают 50 мл раствора одного из купоросов и добавляют 1 г либо пирита, либо сфалерита.

Время перемешивания навески минерала с раствором – 5 минут. После этого производится измерения рН и ОВП. Затем измеряется дзета-потенциал минералов.

Определение дзета-потенциала минеральных частиц пирита и сфалерита осуществляли методом «электроосмоса» на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 2.1. Для измерений дзета-потенциала минеральную навеску помещали в ячейку (внутренний диаметр 13 мм) с встроенным градуированным капилляром объемом 0.01 мл, позволяющим выполнять измерения минутного объема перемещенной жидкости. В ячейку и в стакан, в который помещалась ячейка, наливали дистиллированную воду. К минеральной навеске сверху и снизу подводятся электроды (катод и анод) [77]. В качестве электродов, с целью нивелирования их поляризации, использовался агар-агаровый ключ (на 100 мл дистиллированной воды 3 грамма агар-агара и 26,1 грамма KCl), постоянный ток к которому подводился от источника через 10% раствор медного купороса [77].

После определения минутного объема перемещенной жидкости определяли удельную электропроводность дистиллированной воды в стакане. Средняя ее величина составила $160 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Параметры измерений:

- разница потенциалов, Вольт: 50;
- объем перемещаемой жидкости в капилляре, мл – 0,001;
- масса минеральной навески, г – 1;
- максимальная крупность минеральной навески, мкм – 74;
- расстояние между электродами, см – 1;
- количество повторений измерений в каждом опыте – 10.

Основой формулы для расчета дзета-потенциала (ζ) методом «электроосмоса» сапонита послужило уравнение Гельмгольца-Смолуховского [77] (2.1) [Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: «ХИМИЯ», 1988. – 464 с. ISBN 5-7245-0244-5]:

$$U_0 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta}, (\zeta = \frac{U_0 \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}) \quad (2.1)$$

где:

U_0 – скорость электрофореза или дисперсной среды, м/с;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – электрическая постоянная $8,9 \cdot 10^{-12} \text{ А} \cdot \text{с}/(\text{В} \cdot \text{м})$;

E – напряженность электрического поля, В/м;

ζ – дзета-потенциал, В;

η – вязкость среды, Н·с/м² [77].

На основе преобразования уравнения Гельмгольца-Смолуховского с учетом того, что:

$$\frac{U_0}{E} = \frac{V \cdot l}{S \cdot \Delta\varphi} = \frac{V \cdot l}{S \cdot i \cdot R} = \frac{V \cdot l \cdot \eta \cdot S}{S \cdot i \cdot l} = \frac{V \cdot \eta}{i} \quad (\text{где: } l - \text{ расстояние между электродами, } \Delta\varphi -$$

разность потенциалов на электродах, i – сила тока, R – электрическое сопротивление, V – минутный объем перемещенной жидкости, η – удельная электропроводность) получили формулу (2.2) для расчета дзета-потенциала (ζ) методом «электроосмоса», включающая минутный объем перемещенной жидкости:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \eta \cdot V}{D \cdot i}, \text{ мВ} \quad (2.2)$$

где:

D – диэлектрическая постоянная воды;

V – минутный объем перемещенной жидкости, мл/мин;

i – сила тока, мА;

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

При подстановке значений η и D была получена окончательная формула (3) для расчета дзета-потенциала методом «электроосмоса»:

$$\zeta = 2,4 \cdot 10^6 \cdot \frac{V \cdot \eta}{i}, \text{ мВ} \quad (2.3)$$

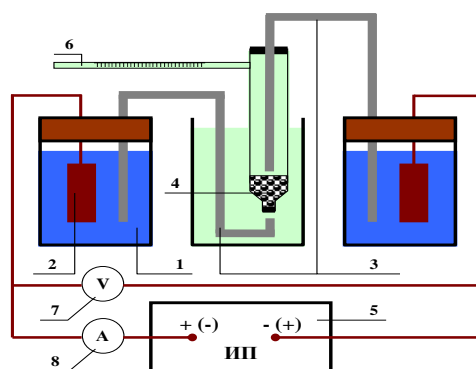


Рисунок 2.1 – Фото и принципиальная схема установки для измерения дзета-потенциала минеральных навесок методом «электроосмоса» (1 – 10% раствор CuSO_4 ; 2 – медный электрод; 3 – агар-агаровые ключи; 4 – минеральная навеска; 5 – источник постоянного тока; 6 – ячейка с встроенным градуированным капилляром; 7 – вольтметр; 8 – амперметр) [77]

2.4 Методы исследования влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на гидрофобизацию сфалерита и пирита бутиловым ксантогенатом калия

Основной акт флотации описывается с двух взаимодополняющих подходов: энергетическом и силовом. Один из подходов использует направленные силы, которые создаются на линейной границе фаз "твердое - жидкое - газообразное" и взаимодействуют

друг с другом во время флотации. Результирующий вектор этих сил определяет условия прилипания твердой частицы к плоской (плёночная флотация по П.А. Ребиндеру) или искривленной (пенная флотация по В.И. Мелик-Гаикяну, Н.В. Матвеевко) межфазной границе "жидкость-газ" [55].

Флотационная система состоит из трех фаз: твердой (минерал), жидкой (вода) и газообразной (воздух). Смачивание — это начальная фаза взаимодействия между жидкостью и поверхностью твердого тела на воздухе или другой несмешиваемой с водой жидкостью. Сила этого взаимодействия может быть оценена по величине угла равновесного контакта (θ_p), который возникает в плоскости, перпендикулярной линейной границе контакта между тремя фазами, когда капля жидкости [55] прилипает к поверхности твердого. Угол смачивания — это угол, образуемый каплей жидкости в точке трехфазного контакта смачивания, измеряемый по жидкой фазе между касательными, проведенными к жидкой и твердой фазам в точке трехфазного контакта. Если $\theta_p < 90^\circ$ ($\cos\theta_p > 0$), то вода прилипает к поверхности минерала и делает её гидрофильной. Если $\theta_p > 90^\circ$ ($\cos\theta_p < 0$), то вода не прилипает к поверхности минерала [55], в результате чего она становится гидрофобной. Выделяются два крайних сценария: $\theta_p = 0^\circ$ ($\cos\theta_p = 1$) – полное смачивание, $\theta = 180^\circ$ ($\cos\theta = -1$) – полное несмачивание.

В предыдущих исследованиях поверхность твердого минерала необходимо было полировать и на эту поверхность наносили каплю воды на воздухе, чтобы измерить краевой угол.

В данной работе, экспериментальными исследованиями смачивания поверхностей таблетированных твердых тел, изготовленных путем прессования тонкодисперсных порошков пирита и сфалерита. Таблетки пирита и сфалерита замачивают в 25 мл дистиллированной воды или раствора бутилового ксантогената калия в течение 10 минут. Затем каплю ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга) с помощью шприца наносили на поверхность таблетки помещенной либо в дистиллированную воду, либо в раствор бутилового ксантогената калия [123] и измеряли краевой угол смачивания через воду.

Такие исследования позволили установить влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на гидрофобизацию сфалерита и пирита бутиловым ксантогенатом калия.

Приборы и реагенты: Стекланный мерный стакан с носиком вместимостью 50 мл, колба мерная вместимостью 100 мл, магнитная мешалка ММ-5, рН-метр-иономер «ЭКСПЕРТ-001», стеклянная воронка, фильтровальная бумага, лабораторная коническая колба вместимостью 50 мл, спектрометр «ElvaX», лабораторный гидравлический пресс, Levenhuk digital microscope «DTX 90», ноутбук «MSI-prestige», 1 мл шприц, железный и

медный купоросы, ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга), бутиловый ксантогена калия и дистиллированная вода.

Приготовление раствора и минералов: Навески сфалерита и пирита растирали в ступке до крупности $-0,044$ мм и рассеивали на ситах на класс $-0.044+0$ мм, после чего готовили навески минерала пирита и сфалерита массой [123] 2 г. Исходный раствор медного, и железного купоросов готовился исходя из его расхода 1000 г/т руды. Рабочие растворы имеют концентрацию 80 мг/л купороса.

Краевой угол смачивания измеряли на капле ТГКК (тяжелого газойля каталитического крекинга), помещенной на поверхности таблетки минерала в дистиллированной воде и растворе бутилового ксантогената калия [73,74]. Бутиловый ксантогенат калия готовится в виде раствора концентрацией 10 мг на 100 мл или 1 мл раствора содержит 0.1 мг ксантогената.

Порядок проведения эксперимента: Медный купорос и железный купорос готовится в виде раствора концентрацией 8 мг/100 мл или 1 мл раствора содержит 0.08 мг купороса. В серии опытов, в стеклянный мерный стакан вливают 25 мл раствора одного из купоросов: медного или железного, и добавляют порошок пирита или сфалерита указанной крупности. Два грамма пирита или сфалерита перемешиваются с помощью магнитной мешалки модели ММ-5 (Рис 2.2). Время перемешивания раствора – 5 минут после чего производится отсчет рН и ОВП. После этого минеральная суспензия фильтруется и сушится на воздухе (Рис 2.3).

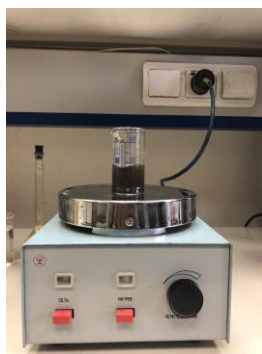


Рис. 2.2 – Проведение перемешивания раствора и минерала



Рис. 2.3 – Проведение фильтрации и сушки на воздухе

После этого сухие минералы пирита и сфалерита были проанализированы на содержание меди, железа и цинка рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе ElvaX. Затем прессование высушенных навесок пирита и сфалерита проводили на лабораторном гидравлическом прессе (Рис 2.4), в стальной цилиндрической пресс-форме с диаметром пуансона 0.02 м (Рис 2.5). Полученные таблетки пирита и сфалерита используются для измерения краевого угла смачивания.



Рисунок 2.4 – Лабораторный гидравлический пресс



Рисунок 2.5 – Таблетки сфалерита

Измерение краевого угла смачивания пирита и сфалерита: Таблетки пирита и сфалерита помещают в прозрачную кювету и заливают в нее 25 мл дистиллированной воды или раствора бутилового ксантогената калия. Время контакта поверхности таблетки с раствором составляло 10 минут. Затем на поверхности таблетки наносилась капля ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга) с помощью шприца и измерялся краевой угол смачивания. Для определения краевого угла смачивания применялся цифровой микроскоп Levenhuk «DTX 90», который соединяется с компьютером через USB-кабель (Рис 2.6). Рис. 2.7 изображен план проведения эксперимента по исследованию измерения краевого угла смачивания пирита и сфалерита.



Рисунок 2.6 – Фото для измерения краевой угол смачивания

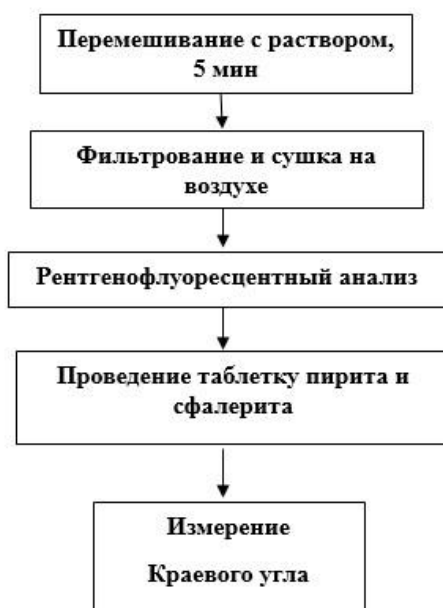


Рисунок 2.7 – План проведения эксперимента по исследованию измерения краевого угла смачивания пирита и сфалерита

2.5 Описание аппаратов оборудования использованных в работе

Лабораторная магнитная мешалка ММ-5 предназначена для смешивания и нагревания как агрессивных, так и нейтральных водных растворов, обеспечивает безопасность стеклянных поверхностей и используется в научных и медицинских лабораториях. Материалы устройства позволяют нагревать смеси до температуры 40 ± 5 °С во время перемешивания. Общий вид магнитной мешалки ММ-5 показан на рисунке 2.8.

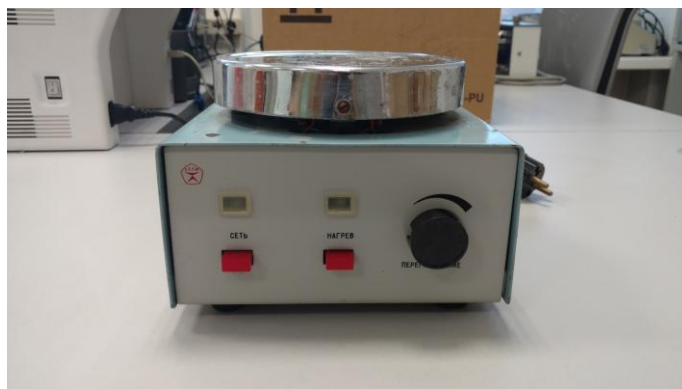


Рисунок 2.8 – Магнитная мешалка мм-5

Кондуктометр «АНИОН-4100» предназначен для определения удельной электрической проводимости ($УЭП$), общей минерализации в пересчете на NaCl и других электролитов, а также для измерения температуры водных растворов. Лабораторный прибор АНИОН 4100 имеет один канал для измерения проводимости и другой для измерения температуры. Результаты измерений отображаются в единицах удельной проводимости ($мСм/см$, $мкСм/см$) или концентраций солей ($г/л$, $мг/л$), которые были перенастроены для каждого электролита из выбора 30 различных солей и оснований. Благодаря автоматическому

режиму регулирования температуры, который устанавливает данные на 20 °С или 25 °С, и заметному дизайну сенсора, быстрое получение важных свойств раствора для измерения проводимости упрощается. Общий вид кондуктометра «Анион 4100» показан на рисунке 2.9.

Параметры, измеряемые кондуктометром [138] «Анион 4100»:

- удельная электрическая проводимость (УЭП),
- общая минерализация в пересчете на NaCl и другие электролиты
- температуры водных [123] сред.



Рисунок 2.9 – Кондуктометр «АНИОН-4100»

рН-метр-иономер «ЭКСПЕРТ-001» предназначен для измерения рН-значения, которое показывает концентрацию ионов водорода в растворах. Многофункциональный лабораторный прибор прикреплен к столу. Принцип работы устройства основан на расчете электромоторической силы, которая измеряет активность водородных ионов в растворе, в частности рН-значение [123]. Измерительная компонента прибора работает как вольтметр с высоким сопротивлением, настроенный на конкретную конфигурацию электродов в единицах рН. Обычно в такой конфигурации используется стеклянный электрод вместе с серебрянохлоридным электродом.

Иономер был разработан для определения рН растворов и измерения стандартного потенциала с точностью до 1 мВ. Это облегчает пользователю выбор различных электродных систем для оценки ионного состава и редокс-потенциала растворов. Допустимое напряжение находится в диапазоне от -3200 до +3200 мВ. Прибор способен непрерывно отправлять информацию в виде графиков или таблиц на компьютер. Общий вид рН-метр-иономера «ЭКСПЕРТ-001» показан на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – рН-метр-иономера «ЭКСПЕРТ-001»

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП используется для анализа в диапазоне длин волн от 315 до 980 нм, который разделяется с помощью оптических фильтров. Он измеряет коэффициенты пропускания и оптическую плотность жидкостей и твердых тел, поддерживает определение концентраций веществ в растворах и облегчает измерение изменения оптической плотности в материалах. Измерения проводятся на 11 позициях в диапазоне от 315 до 980 нм в спектре. Затем эти данные обрабатываются микро-ЭВМ и отображаются на световой панели.

КФК-2МП – это колориметр, который использует микропроцессорную технологию для проведения измерений в широком диапазоне передачи от 1% до 100%. Внутренний спектральный диапазон компании охватывает диапазон от 315 до 980 нм. Устройство предназначено для анализа содержания веществ в жидкостях, скорости оптического измерения плотности и диапазона длин волн, пропускаемых оптическими фильтрами.

Основные особенности прибора:

- измерения производятся по 11 точкам спектра от 315 до 980 нм;
- микропроцессорная система;
- результаты выводятся на дисплей;
- может комплектоваться дополнительно трансформатором;
- основная абсолютная погрешность измерения температуры не более 0.3%;



Рисунок 2.11 – Общий вид фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2МП

Микроскоп Levenhuk DTX 90 – это качественный профессиональный USB-микроскоп, специально разработанный для точных задач с 5-мегапиксельной камерой. Устройство позволяет увеличивать от 10 до 300 раз. В комплект оборудования входят специальный штатив, платформа со шкалой (8 см по оси x и 7 см по оси y) и два зажима для фиксации образца под камерой.

Микроскоп позволяет получать качественные и высокоразрешающие изображения. Он подключается к компьютеру или ноутбуку через обычный USB 2.0-порт. Включенная в пакет программа для захвата изображений используется для анализа образцов и обработки изображений. Программное обеспечение упрощает захват и редактирование изображений и видео, а также позволяет измерять длины объектов, окружность, радиус, диаметр и различные углы.

Микроскоп Levenhuk DTX 90 очень прост в использовании и не требует от пользователя специальных знаний. Внешняя сторона устройства покрыта резиной, что создает приятное ощущение при прикосновении и эффективно предотвращает скольжение.



Рисунок 2.12 – Микроскоп Levenhuk DTX 90

В технологической части работы использовано следующее оборудование.

Лабораторная щековая дробилка ДЩ 80х150 предназначена для сухой дезинтеграции (механического разрушения) твердых и хрупких материалов средней и низкой прочности до 250 МПа. Это включает в себя рудные и нерудные материалы, компоненты, а также твердые отходы. (Рис 2.13). В данном исследовании образец медно-цинковой колчеданной руды был уменьшен до размера частиц -3 мм с использованием лабораторного щекового дробилки ДЩ 80х150.

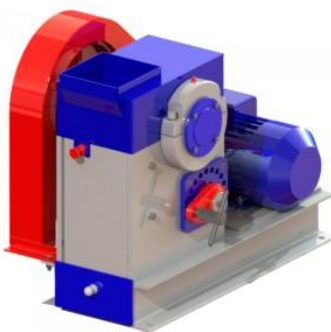


Рисунок 2.13 – Лабораторная щековая дробилка ДЩ 80х150

Лабораторные шаровые мельницы МШЛ-1 и МШЛ-7 предназначены для тонкого измельчения различных руд и неметаллических материалов в жидких средах и работают в периодическом режиме. Эти аппараты могут использоваться для измельчения таких веществ, как минералы, руды, сплавы, химикаты, керамика, растительный материал, земля и сточные осадки. Шаровые мельницы находят применение в различных областях, таких как горное дело, металлургия, добыча золота, химическая и фармацевтическая промышленности, а также в производстве строительных материалов.

Мельница является устройством периодического действия. Сначала наполняют барабан измельчаемым материалом и шарами. Во время вращения материал повреждается трением, откалыванием и ударом шариков.

Шары заполняются в соответствии с установленным соотношением, и продолжительность процесса измельчения определяется. Выбор этих параметров осуществляется в зависимости от свойств и количества обрабатываемого материала.



Рисунок 2.14 – Лабораторная шаровая мельница МШЛ-1 и МШЛ-7

Лабораторная механическая флотационная машина ФЛ 137 с объемом камеры 500 см³ и лабораторная механическая флотационная машина МЕХАНОБР с объемом камеры 3000 см³: Флотационные машины различаются по конструктивным признакам, способу аэрации и технологическому назначению. В большинстве случаев для их классификации за определяющий признак принимают способ аэрации [82,93,109,133]. По этому признаку флотационные машины могут быть разделены на три основные группы: пневматические, пневмомеханические и механические [82,93,133].

Машина предназначена для проведения исследований обогатимости различных руд методом пенной флотации при содержании твердого в пульпе до 40% по массе и крупностью менее 0,074 мм свыше 50% при рН от [133] 2 до 12 [93].



Рисунок 2.15 – Флотационная машина ФЛ – 137 с объемом камеры 500 см³ и лабораторная механическая флотационная машина МЕХАНОБР с объемом камеры 3000 см³

2.6 Анализ продуктов обогащения

Рентгено-флуоресцентный анализатор ElvaX представляет собой настольный рентгеновский флуоресцентный спектрометр с дисперсией по энергии, который для хранения и эксплуатации не требует жидкого азота. Это устройство позволяет быстро и неразрушающе анализировать компоненты в различных формах как в сырье, так и в готовых продуктах. Устройство не требует предварительной подготовки образцов как в лабораторных, так и в производственном процессе. Полная автоматизация устройства позволяет любому оператору, даже не имеющему специальной подготовки, легко с ним работать, что делает устройство удобным для пользователя и открывает многочисленные области применения.

Это устройство может использоваться для быстрого количественного и качественного анализа состава металлических сплавов, различных порошков, жидкостей, биомассы, остатков на фильтрах и проверки продуктов питания на содержание химических элементов, от урана до хлора. ElvaX включает аналитический блок и рабочую камеру для образцов. Затем компьютер использует программное обеспечение для выполнения анализа элементных спектров.

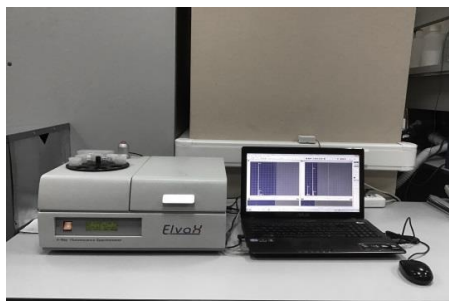


Рисунок 2.16 – Устройство спектрометра ElvaX

Аналитический блок необходимо предварительно подключить к компьютеру с помощью USB-кабеля (Рис 2.16). Этот кабель должен управлять спектрометром и передавать данные через цифровой спектр для дальнейшей обработки. Модуль преобразует спектрометрические данные в цифровую форму и сохраняет их во временной памяти в

процессе анализа пробы. Программа регулярно считывает эти данные, контролирует работу модуля и анализирует количественную и качественную спектральную информацию.

2.7 Подготовка руды к флотации

Подготовка руды к коллективной флотации. Проба медно-цинковой колчеданной руды дробилась в лабораторной щековой дробилке ДЩ 80x150 до крупности -3 мм. После усреднения пробы формировались частные пробы массой 250 г, которые измельчались в лабораторной шаровой мельнице до крупности 80% класса -0,074 мм и подвергались флотации. Средние массовые доли меди и цинка в частных пробах руды составили $0.69 \pm 0.09\%$ и $1.30 \pm 0.18\%$.

Подготовка руды к коллективно-селективной флотации. Проба медно-цинковой колчеданной руды размером -50+0 мм дробилась до крупности -3 мм с помощью лабораторной щековой дробилки ДЩ 80x150. После дробления руда усреднялась и из дробленой пробы формировались частные пробы массой 1000 г, которые измельчались в лабораторной шаровой мельнице МШЛ-7 до крупности 80% класса -0,074 мм и флотировались. Средние массовые доли меди и цинка в частных пробах руды составили $0.69 \pm 0.09\%$ и $1.30 \pm 0.18\%$. Схема подготовка руды к экспериментам приведена на рисунке 2.17.

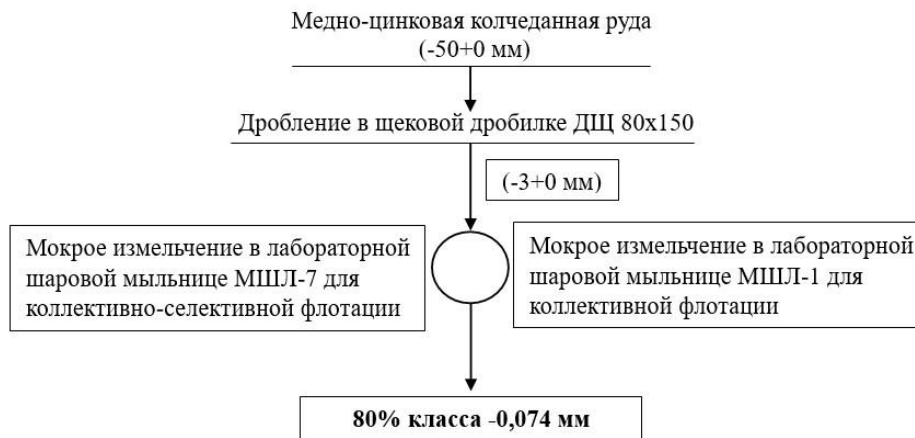


Рисунок 2.17 – Подготовка руды к флотации

2.8 Флотационные реагенты и их приготовление

Назначение и классификация флотационных реагентов: Способность разделяемых минералов флотироваться, прочность пены, число и размеры пузырьков воздуха достигаются применением флотационных реагентов [83,93,123].

Флотационные реагенты делятся на два класса. К первому классу относятся реагенты, непосредственно взаимодействующие с поверхностью минералов. Ко второму - реагенты, действующие на поверхности раздела газ – жидкость [83,93,123].

Реагенты первого класса в зависимости от выполняемых функций подразделяются на четыре группы:

- собиратели – органические вещества, способные закрепляться на поверхности отдельных минералов и увеличивать их способность флотироваться;

- депрессоры – это реагенты, понижающие флотирруемость тех минералов, извлечение которых в пенный продукт нежелательно в данной операции. Главный, но не единственный механизм действия депрессора состоит в том, что они препятствуют закреплению собирателя на поверхности минерала;

- активаторы – это реагенты, способствующие закреплению собирателя на поверхности минерала; их действие противоположно действию депрессоров;

- регуляторы среды – реагенты, влияющие на процессы взаимодействия собирателей, депрессоров, активаторов с поверхностью минералов. Основное их назначение состоит в регулировании ионного состава пульпы, процесса диспергирования и коагуляции тонких шламов.

Депрессоры, активаторы и регуляторы среды часто относят к одной группе и называют модификаторами [83,93,123].

Реагенты второго класса получили название пенообразователей или вспенивателей. Пенообразователи облегчают диспергирование воздуха на мелкие пузырьки, препятствуют их слиянию и повышают прочность пены [83,93,123].

Ко всем флотационным реагентам предъявляют следующие требования: селективность действия, стандартность качества, дешевизна и недефицитность, удобство в применении (устойчиваость при хранении, легкая растворимость в воде, отсутствие неприятного запаха, не токсичность и т.д.).

Собиратель: Собиратели представляют собой органические соединения, которые, избирательно закрепившись на поверхности гидрофильных минералов, уменьшают их смачиваемость водой и способствуют их прилипанию к воздушному пузырьку [83,93,123].

По способности диссоциировать на ионы собиратели подразделяются на ионогенные, распадающиеся на ионы в водной среде, и неионогенные, не распадающиеся на ионы. В зависимости от того, какая часть молекул является адсорбционно активной - анион или катион ионогенные собиратели делятся на две группы: анионные и катионные. Анионные собиратели получили наибольшее распространение в практике флотации [83,93,123].

При длительном хранении во влажном состоянии ксантогенаты могут разлагаться с разогревом и самовозгораться. При комнатной температуре разбавленные водные растворы ксантогенатов относительно стабильны. При хранении ксантогенатов или их водных растворов необходимо предусматривать отсутствие контакта с кислыми парами или

растворами. Ксантогенаты легко образуют нерастворимые в воде соли с катионами тяжелых металлов [83,93,123].

Бутиловый ксантогенат калия: Это кристаллическое вещество с характерным запахом, бутиловый ксантогенат-калия ($C_5H_9OS_2K$), хорошо растворяется в воде [11-14]. Под воздействием влаги разлагается и образует ксантогенаты кислот и углеродный дисульфид. Ксантогены, используемые в процессе флотации, являются кислыми эфирами дитиокарбоновой кислоты и различных спиртов. Бутиловый ксантогенат калия представляет собой кристаллы от светло-серого до желтого цвета со специфическим запахом, хорошо растворим в воде. Молекулярные массы бутилового ксантогената калия — 188,36 [83,93,123].

Формулы: бутилового ксантогената калия

- эмпирическая $C_5H_9OS_2K$

- структурная $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-C \begin{matrix} // & S \\ \backslash & SK \end{matrix}$

Приготовление растворов бутилового ксантогената калия для флотации.

Основной раствор. Навеску 0,1 г ксантогената калия взвешивали на аналитических весах, помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяли в дистиллированной воде; объем раствора доводили той же водой до метки. В 1 мл полученного раствора содержался 1 мг ксантогената калия. Рабочие растворы, в 1 мл которых содержался 0,1 мг ксантогената (100 мг на 100 мл) [83,93,123].

Пенообразователь: Реагенты пенообразователи представляют собой поверхностно-активные вещества, способные адсорбироваться на поверхности "вода - воздух". Их присутствие в пульпе повышает механическую прочность воздушных пузырьков, способствует сохранению их в диспергированном состоянии, улучшая тем самым условия прилипания частиц флотируемого минерала к пузырькам воздуха и устойчивость пены.

По флотационному действию вспениватели делятся на два типа: селективнодействующие и неселективнодействующие. Первые практически не обладают собирательными свойствами при флотационном обогащении, вторые имеют заметные собирательные свойства [83,93,123].

Селективно-действующие вспениватели необходимы для операций, в которых производится разделение близких по флотируемости минералов, как наличие у вспенивателей даже очень слабого собирательного действия может вызвать нарушение селективности этого процесса [83,93,123].

Сосновое масло – желтоватая прозрачная маслянистая жидкость, не растворимая в воде. Оно может разлагаться при нагревании и при контакте с кислотами. Сосновое масло широко используется при флотации различных металлических и неметаллических минералов.

Сосновое масло дозировалось во влотомашину в виде капель. При его расходе 56 г/т в камеру подавали 2 капли, при массе одной капли 70 мг.

Регулятор среды. В качестве регулятора среды использовалась известь CaO , которая подавалась в виде порошка в пульпу, находящуюся в камере флотомашинны.

Реагенты- модификаторы. Железный купорос ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 1 г железного купороса взвесили на аналитических весах, затем его поместили в мерную колбу на 100 мл. После этого во его растворили в дистиллированной воде. объем раствора доводили той же водой до метки. В 1 мл полученного раствора содержался 10 мг железного купороса.

Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Приготовление его рабочих растворов [133] такое же, как и рабочих растворов железного купороса.

Цинковый купорос ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) применяется самостоятельно или [83,93] в сочетании с сульфидом (гидросульфидом) натрия для депрессии флотации сфалерита. Приготовление его рабочих растворов аналогично растворам железного и медного купоросов [123].

Сульфид натрия (Na_2S): Сульфид натрия применяются при незначительных их концентрациях в качестве активатора-сульфидизатора при флотации окисленных минералов и вторичных сульфидов меди и цинка. С увеличением концентрации (расхода) реагента наблюдается подавление флотации указанных минералов. При высоких расходах реагента (2-10 кг/т твердого) происходит подавление флотации минералов с использованием десорбции собирателя. Сульфид натрия технический представляет собой гигроскопические кристаллы, растворяющиеся в воде, его водный раствор имеет сильную щелочную реакцию [83].

Приготовление растворов - 1 г. сульфида натрия взвесили на аналитических весах и растворили в 100 мл дистиллированной воды. в 1 мл рабочего раствора содержалось 10 мг Na_2S (1000 мг на 100 мл).

Уголь активированный флотационный (УАФ). Уголь активированный представляет собой продукт обработки каменного угля. Уголь активированный обладает большой сорбционной способностью вследствие сильно развитой поверхности. Сорбционная способность угля марки УАФ оставляет 80%. Активированный уголь поглощает (сорбирует) поверхностно-активные (органические) вещества из жидкой фазы и с поверхности минералов. Во флотационный процесс активированный уголь подают в виде суспензии [96]. Уголь активированный применяется в процессе десорбции.

Навеску 0,3 г взвешивали на аналитических весах. При флотации УАФ добавляли из расчета 300 г/т руды.

2.9 Методика проведения флотационных опытов

Методика проведения коллективных флотационных опытов

Оборудование, используемое в работе: В работе использовалось следующее оборудование: лабораторная щековая дробилка ДЩ 80x150, лабораторная шаровая мельница МШЛ-1, лабораторная механическая флотационная машина ФЛ 137 с объемом камеры 500 см³ и рентгено-флюорисцентный анализатор ElvaX для анализа продуктов обогащения.

Флотационные опыты проводили в механической флотомашине **ФЛ 137** с объемом камеры 500 см³. Измельченные руды перерабатываются на первом этапе флотации (флотация I), а после этого, образовавшиеся в результате хвосты, продолжают флотироваться на втором этапе (медно-цинковая флотация). Схема эксперимента представлена на рисунке 2.18.

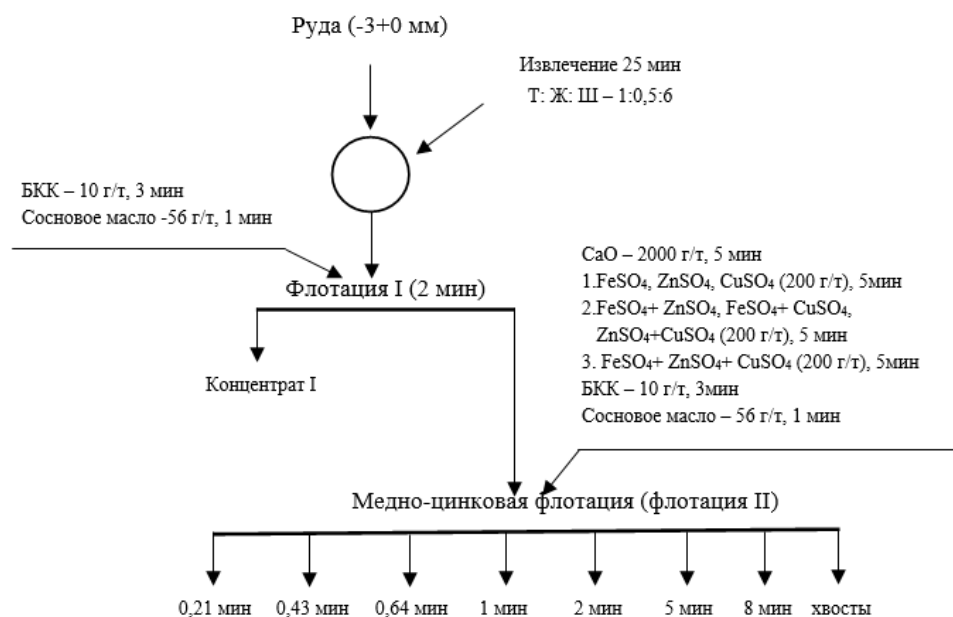


Рисунок 2.18 – Коллективная схема флотации медно-цинковой руды

Основой технологической схемы медно-цинковой колчеданной руды является цикл флотации сульфидов в схеме флотации (Рис 2.18).

Схема опытов состоит из следующих операций:

- мокрое измельчение 250 г медно-цинковые руды в течение 25 мин до крупности 75-80% минус 0,074 мм;
- флотация I («медная головка»);
- хвосты флотации I флотируются во флотации II («основной медно-цинковой флотации»);
- сушка продуктов флотации I и медно-цинковой флотации (флотации II), взвешивание сухих продуктов и их анализ на содержание в них меди, цинка и железа [133].

При проведении флотационных опытов и расчете модели для оптимизации расходов реагентов модификаторов в операции флотации использовался симплекс –решётчатый план Шеффе [94,95].

Планирование и проведение экспериментов: Симплексное планирование эксперимента, как правило, применяется для исследования многокомпонентных систем, например, для изучения зависимостей свойств различных сплавов от их состава. В данной работе применяется этот метод для нахождения связи технологических показателей флотации с соотношением реагентов-модификаторов в их смеси, подаваемой во флотацию.

План Шеффе (рис. 2.19) был применен для установления зависимости между функцией отклика (выход, содержание и извлечение) и тремя переменными (расход железного купороса x_1 , расход цинкового купороса x_2 и расход медного купороса x_3) в медно-цинковой флотации.

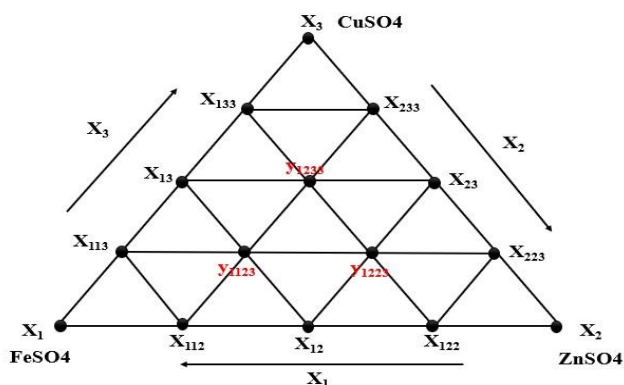


Рисунок 2.19 – Решётчатый план Шеффе {3,4} [94,95]

План эксперимента для проведения флотационных опытов представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Симплекс –решётчатый план Шеффе для {3,4}-решётки

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

Индексы у значений параметра оптимизации у указывают на относительное содержание каждого компонента в смеси. Например, смесь №1 состоит только из компонента x_1 , свойство этой смеси обозначается y_1 , смесь №4 состоит из $(1/2) x_1$ и $(1/2) x_2$, свойство смеси обозначается y_{12} и т. д. Опыт 16 не входит в симплекс. Он является контрольным, без добавления в медно-цинковую флотацию реагентов-модификаторов.

В первой серии опытов во флотацию I дозируется собиратель – бутиловый ксантогенат калия, БКК 10 г/т (3 минуты агитации), пенообразователь – сосновое масло 56 г/т (1 минута агитации) после чего ведется флотация I в течение 2 минут. Затем в медно-цинковую флотацию дозируется регулятор среды - известь 2000 г/т (5 минут агитации), и один из купоросов железа, цинка или меди с расходом 100 г/т каждого (5 минут агитация). После этого дозируется собиратель – БКК 10 г/т (3 минуты агитации) и пенообразователь – сосновое масло 56 г/т (1 минута агитации) и ведется медно-цинковая флотация (флотация II).

Во второй серии опытов при том же реагентном режиме флотации I, в медно-цинковую флотацию дозируются смеси купоросов железа и цинка, железа и меди, меди и цинка при общем расходе смеси 100 г/т. Данная серия опытов соответствует точкам на сторонах симплекс-треугольника (рис. 2.19).

В третьей серии опытов в медно-цинковую флотацию дозируются тройные смеси купоросов железа, цинка и меди при том же общем расходе 100 г/т (точки внутри симплекс-треугольника). Конечные продукты флотаций после сушки взвешивания и анализировались на содержание в них меди и железа рентгенофлюорисцентным методом на анализаторе ElvaX.

Методика проведения коллективно-селективных флотационных опытов

Оборудование, используемое в работе. В работе использовалось следующее оборудование: лабораторная щековая дробилка ДЩ 80x150, лабораторные шаровые мельницы МШЛ-7 и МШЛ-1, лабораторная механическая флотационная машина МЕХАНОБР с объемом камеры 3000 см³, лабораторная механическая флотационная машина ФЛ 137 с объемом камеры 500 см³ и рентгено-флюорисцентный анализатор ElvaX для анализа продуктов обогащения.

Флотационные опыты проводили в лабораторной механической флотационной машине МЕХАНОБР с объемом камеры 3000 см³. Конкретные расходы реагентов указаны на схеме рисунка 2.20.

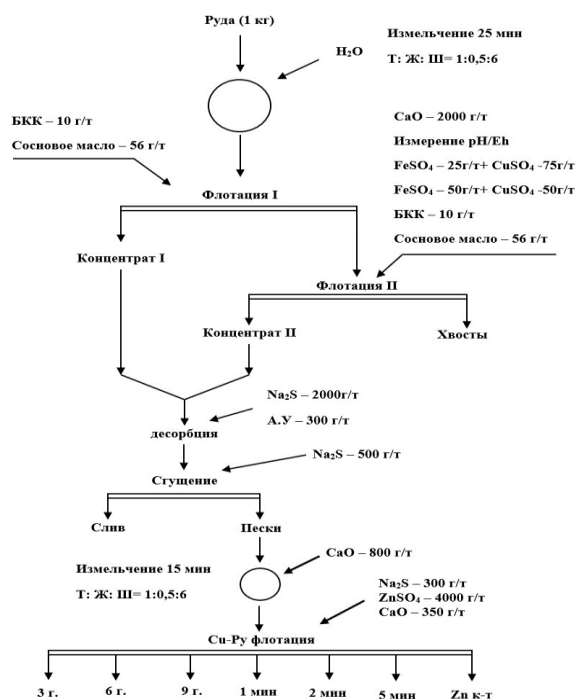


Рисунок 2.20- Коллективно-селективная схема флотации медно-цинковой руды

Схема флотации (Рис.2.20) состоит из следующих операций:

- мокрое измельчение 1000 г медно-цинковые руды в течение 25 мин до крупности 75-80% минус 0,074 мм;
- флотацию I («медную головку»);
- флотацию II (основная медно-цинковую флотацию) [134];
- после объединения полученных концентрата I и концентрата II проводится процесс десорбции (2 часа) и сгущения (18 часов).
- доизмельчение объединенного концентрата в течение 15 минут.
- медно-пиритную флотацию
- сушки, взвешивания продуктов флотации и анализ на содержание в них меди, цинка и железа.

В работе было испытано два реагентных режима флотации.

При первом реагентном режиме, во флотацию I (флотация наиболее флотоактивных фракций минералов меди, цинка и пирита) дозировался собиратель – бутиловый ксантогенат калия, БКК (10 г/т, 3 минуты агитации), пенообразователь – сосновое масло (56 г/т, 1 минута агитации) после чего велась флотация I в течение 2 минут.

Затем во флотацию II (медно-цинковую флотацию), питанием которой являлись хвосты флотации I, дозировался регулятор среды - известь (2000 г/т, 5 минут агитации), и смесь железного и медного купоросов в разных относительных долях, при расходе смеси 100 г/т (5 минут агитации). После этого дозировался собиратель – БКК (10 г/т, 3 минуты

агитации) и пенообразователь – сосновое масло (56 г/т, 1 минута агитации) и велась медно-цинковая флотация (флотация II).

Конечным продуктом медно-цинкового цикла флотации явились объединенный концентрат флотаций I и II (основной медно-цинковый концентрат) и отвальные хвосты.

Далее основной медно-цинковый концентрат направлялся на десорбцию собирателя с поверхности сфлотированных в него сульфидов сернистым натрием (2 часа, 2000 г/т) с добавлением активированного угля (300 г/т) а затем сгущался в течение 18-ти часов с добавлением сернистого натрия (500 г/т).

После десорбции и сгущения, коллективный концентрат доизмельчался с добавлением в мельницу извести (800 г/т) в течение 15 минут, а затем обрабатывался сернистым натрием (300 г/т), цинковым купоросом (4000 г/т) и известью (350 г/т). Далее проводилась медно-пиритная флотация с получением основных медно-пиритного концентрата пенным и цинкового концентрата камерным продуктами.

Отличие второго реагентного режима от первого заключалось в том, что в селективную флотацию основного коллективного медно-цинкового концентрата, помимо указанных выше реагентов, добавлялся бутиловый ксантогенат калия (2 г/т).

Выводы по главе – 2

При выполнении экспериментальной части работы были применены различные по своей сути методики проведения экспериментов.

1. Для установления взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с продуктами гидролиза железного и медного купоросов была использована рентгено-флуоресцентная спектроскопия специально подготовленных порошковых проб сфалерита и пирита.

2. Для определения знака заряда поверхности зерен сфалерита и пирита в растворах железного и медного купоросов произведено измерения дзета-потенциала ДЭС тех же минералов.

3. Образование осадков гидроксидов меди и железа при внесении в воду железного и медного купоросов при разных рН растворов исследовалось методом осадительного титрования,

4. Гидрофобность поверхности таблеток, изготовленных из порошков сфалерита и пирита исследовалась методом измерения краевого угла смачивания.

5. Технологическая часть работы проводилась с использованием флотационных тестов.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПРИ ВНЕСЕНИИ В НЕЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПИРИТОМ И СФАЛЕРИТОМ

В настоящей главе представлены результаты различных физических и физико-химических исследований процесса взаимодействия металлосодержащих реагентов-модификаторов поверхности двух основных минералов, входящих в состав медно-цинковых [134] колчеданных руд – сфалерита и пирита.

Наличие меди, цинка и железа на поверхности тонко измельченных минералов после их взаимодействия с водными растворами железного, медного купоросов устанавливалось с использованием рентгено-флуорисцентной спектроскопии. Состояние водных растворов реагентов-модификаторов, используемых в работе, таких, как железный купорос, медный купорос и их смесь изучалось с применением рН - метрии и Red/Ox – метрии.

Для изучения взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с медь- и железосодержащими ионами, образующимися в растворах железного и медного купоросов [138], были проведены измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя на поверхности указанных минералов в растворах различного состава.

В последней части главы представлены результаты измерения краевого угла смачивания поверхности таблеток, изготовленных из тонкоизмельченного сфалерита и пирита, в дистиллированной воде и в растворах бутилового ксантогената калия.

3.1 Исследование состояния поверхности сфалерита и пирита после обработки водными растворами железного купороса, медного купороса и их смесью

При изучении взаимодействия поверхности минералов сфалерита и пирита с продуктами гидролиза и диссоциации железного купороса - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и медного купороса – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ использовался рентгено-флуоресцентный спектральный анализ.

Обычно, такой метод используется для аналитических целей определения различных химических элементов в твердых веществах, и в частности в минералах и различных продуктах обогащения руд [122,128].

Если предположить, что интенсивность спектральных линий, определенная РФ спектрометром, является функцией общего количества химического элемента и будет складываться из интенсивности из его рентгенофлуоресценции атомов, находящихся в объеме вещества и на его поверхности, то определяя интенсивность образца минерала до обработки его поверхности реагентом-модификатором и после обработки, можно судить о самом факте закрепления ионов модификатора на поверхности минерала.

Методика проведения эксперимента. Анализ рентгенофлуоресценции сфалерита и пирита проводился для определения интенсивности К-линии меди, железа и цинка сфалерита и пирита после их обработки медным купоросом, железным купоросом или их смесью.

В измерениях использовались порошки сфалерита и пирита крупностью ~ 0.044 мм, доведенные до указанной крупности сухим измельчением.

Порошок сфалерита или пирита был перемешан в течение 5 минут с 25 мл дистиллированной воды или 25 мл раствора с концентрацией 8 мг/л железного, или медного купоросов или их смеси, что соответствует расходу этих реагентов 100 г/т руды. После чего порошок был отфильтрован и высушен на воздухе при комнатной температуре. Подготовленные таким образом сухие пробы пирита и сфалерита помещались в кюветы спектрометра и были измерены интенсивности К-линий меди, железа и цинка рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра «ElvaX» при токах 3, 5, 7, 10 и 12 мкА. При измерениях интенсивностей, К-линии спектров меди, железа и цинка соответствуют энергиям 8.046 кэВ для меди, 6.403 кэВ для железа и 8.637 кэВ для цинка.

Результаты измерений интенсивности проб сфалерита. На рисунке 3.1 - 3.6 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа сфалерита всех указанных образцов при токе трубки 10мкА.

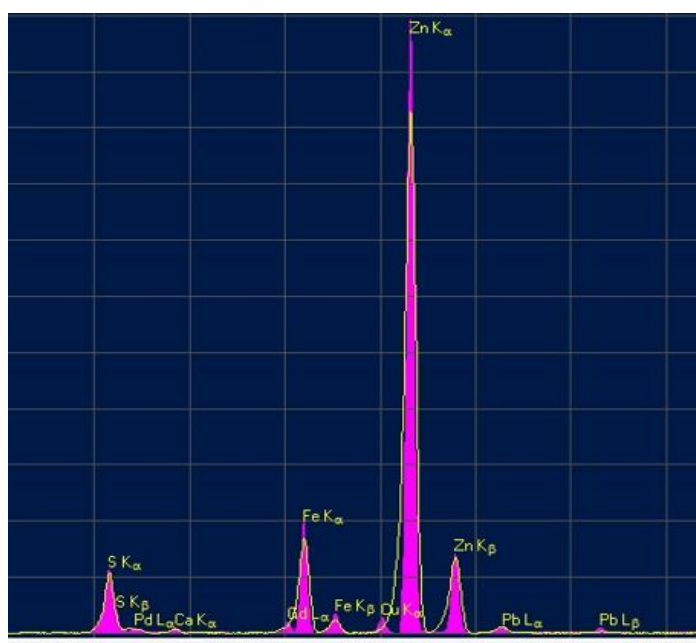


Рисунок 3.1 – РФ-спектр необработанного сфалерита

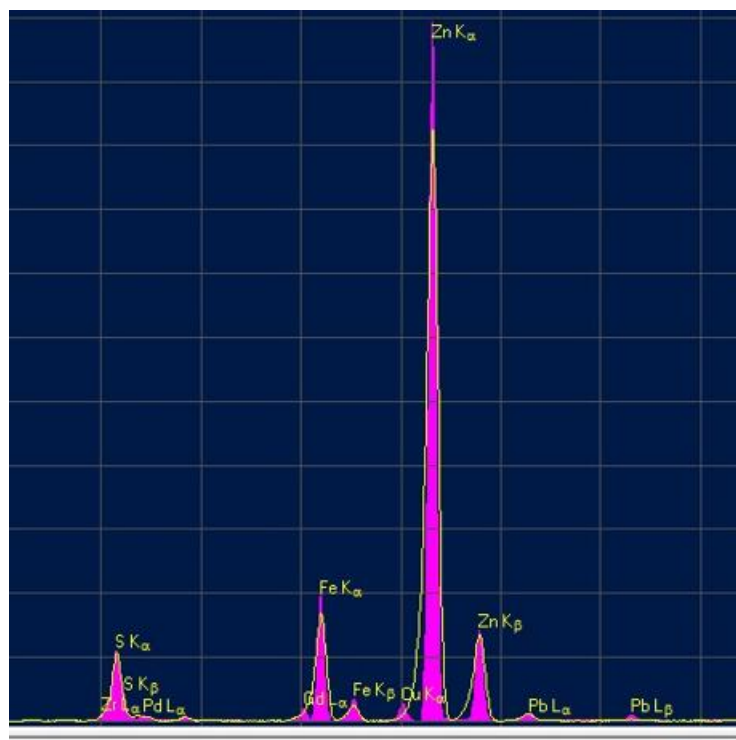


Рисунок 3.2 – РФ-спектр сфалерита, обработанного дистиллированной водой

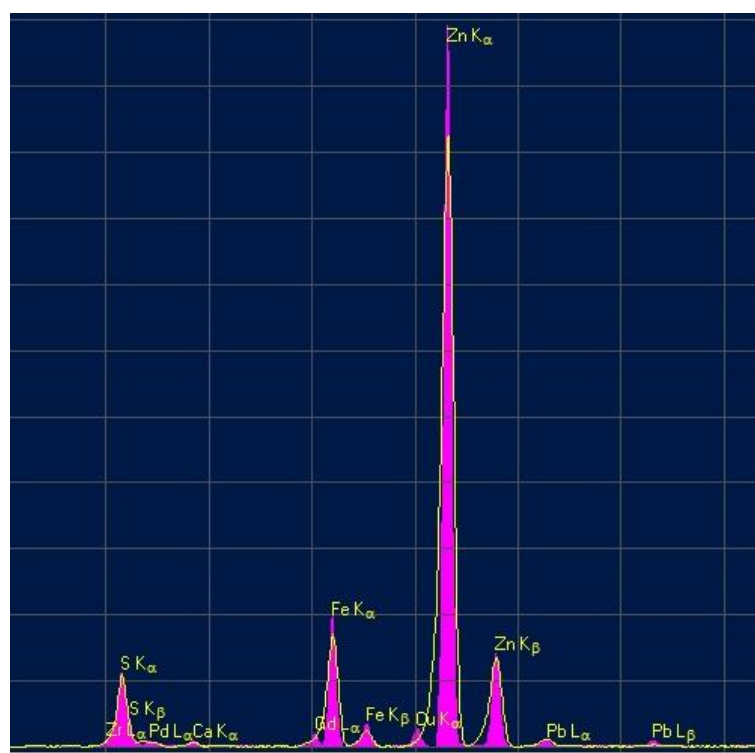


Рисунок 3.3 РФ-спектр сфалерита, обработанного раствором железного купороса.

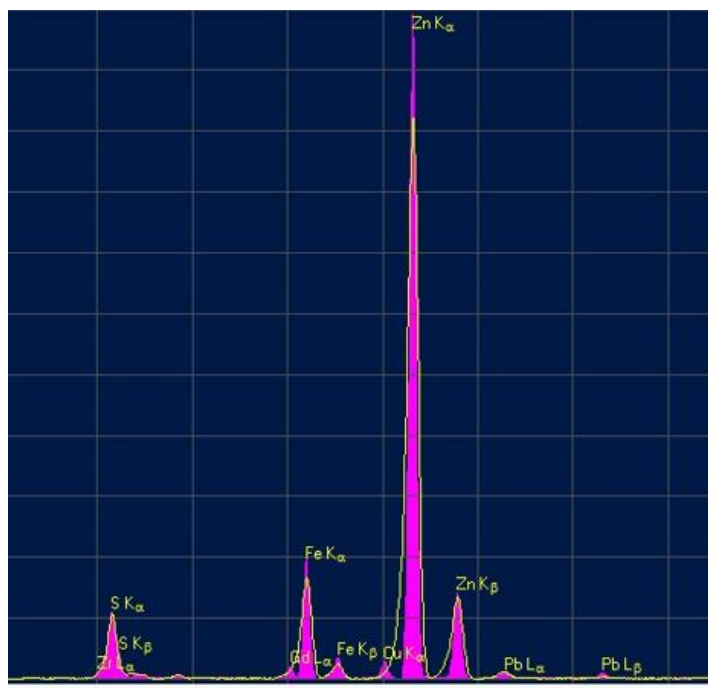


Рисунок 3.4 -РФ-спектр сфалерита, обработанного раствором медного купороса

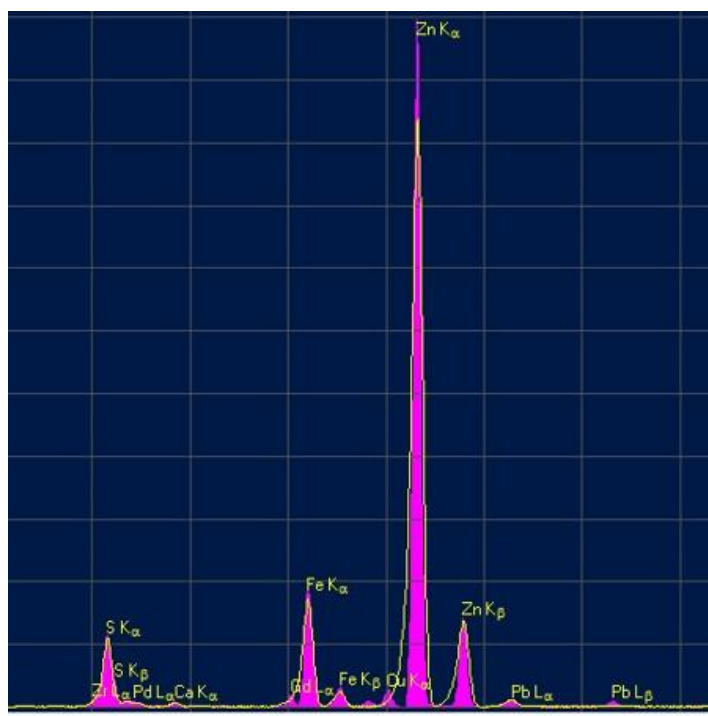


Рисунок 3.5 -РФ-спектр сфалерита, обработанного раствором смеси железного и медного купоросов состава 25% железного и 75% медного купоросов

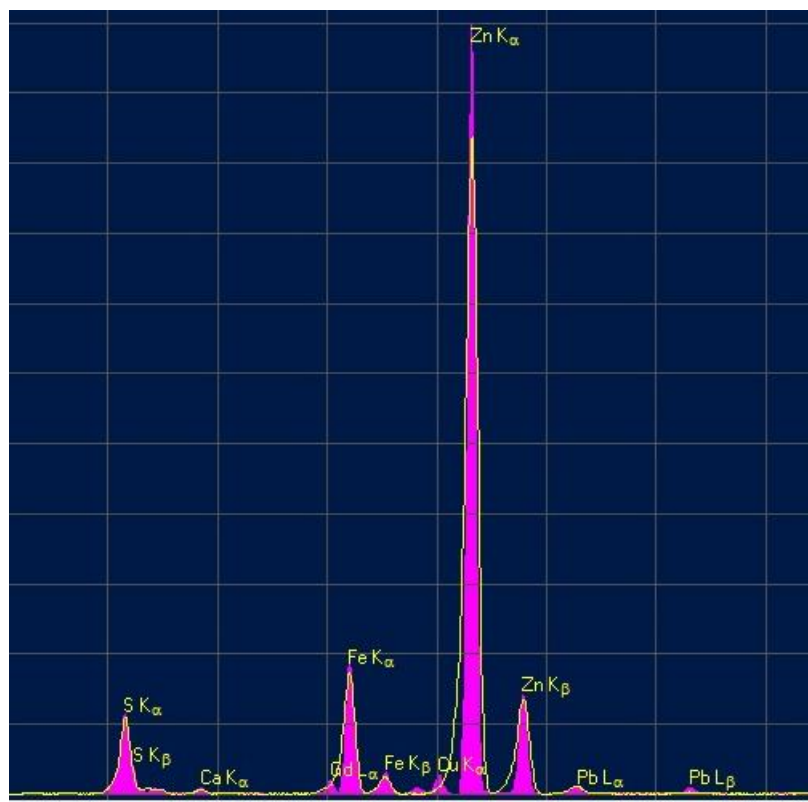


Рисунок 3.6 -РФ-спектр сфалерита, обработанного раствором смеси железного и медного купоросов с составом 50% железного и 50% медного купоросов

При измерениях интенсивностей, К-линии спектров меди, железа и цинка соответствуют энергиям 8.046 кэВ для меди, 6.403 кэВ для железа и 8.637 кэВ для цинка.

Как и следовало ожидать, наибольшая интенсивность на спектрах наблюдается для К α -линии цинка. Второй по интенсивности прослеживается К α -линия железа. Третьей - К α -линия серы и четвертой К α -линия меди. Указанные линии проявляются на всех исследованных образцах сфалерита.

На рисунках 3.7, 3.8 и 3.9 представлены распределения интенсивностей К α -линии меди проб сфалерита, полученные в указанных выше условиях их обработки дистиллированной водой и растворами железного и медного купоросов и их смесей. При расходе железного и медного купороса в коллективном цикле медно-цинковой руды 100 г/т, из концентрация в использованном растворе составляла 8 мг/л.

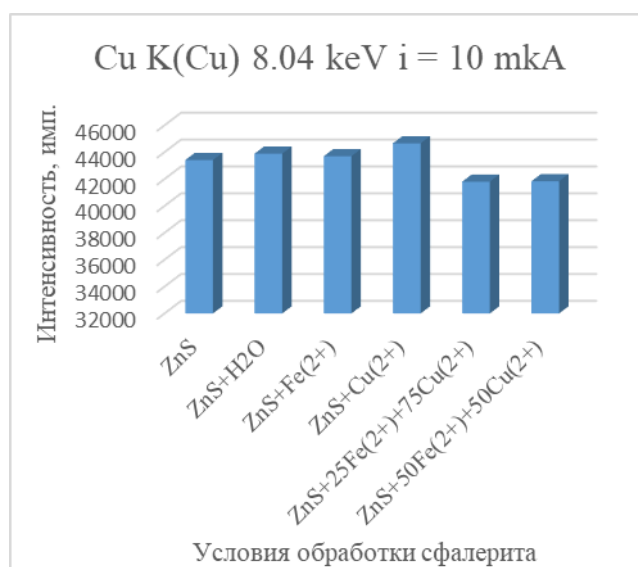


Рисунок 3.7– Распределение интенсивности К-линии меди, при разных условиях обработки сфалерита медным и железным купоросами и их смесью при расходе 100 г/т

Из анализа рисунка 3.7 следует, что интенсивность К-линии меди в представленных спектрах отличается по своему значению. Наибольшая величина интенсивности К-линии наблюдается в случае обработки сфалерита медным купоросом, которая составляет 44656 импульса. При этом интенсивности той же линии в спектре сфалерита, обработанного дистиллированной водой составляет 43885 импульсов, при одинаковом времени облучения образцов. При обработке проб сфалерита раствором смеси железного и медного купоросов интенсивность К-линии меди интенсивность указанной линии меньше, чем при анализе первого и второго образцов. Однако, и в этом случае наблюдается рост интенсивности К-линии в образце сфалерита, обработанного раствором смеси железного и медного купоросов при их соотношении в смеси 50% и 50% по сравнению с интенсивностью, полученной на образце, обработанном раствором той же смеси купоросов, но с соотношением 25% первого купороса и 75% второго. В первом случае интенсивность составила 41802 импульса, а во втором – 41832 импульса.

Анализ приведенных результатов позволяет сделать вывод о том, что при обработке проб порошков сфалерита медным купоросом безусловно наблюдается сорбция катионов меди на поверхности зерен сфалерита, что подтверждает активацию сфалерита катионами меди, установленную еще А.М. Годеном [46]. Необходимо отметить, что используемый в данных исследованиях метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии реагирует не только на объемную, но и на поверхностную концентрацию меди в исследованных образцах сфалерита.

Сложнее обстоит дело с анализом спектров железа и цинка для тех же образцов сфалерита, изменение интенсивности К-линий которых приведены на рисунках 3.8 и 3.9.

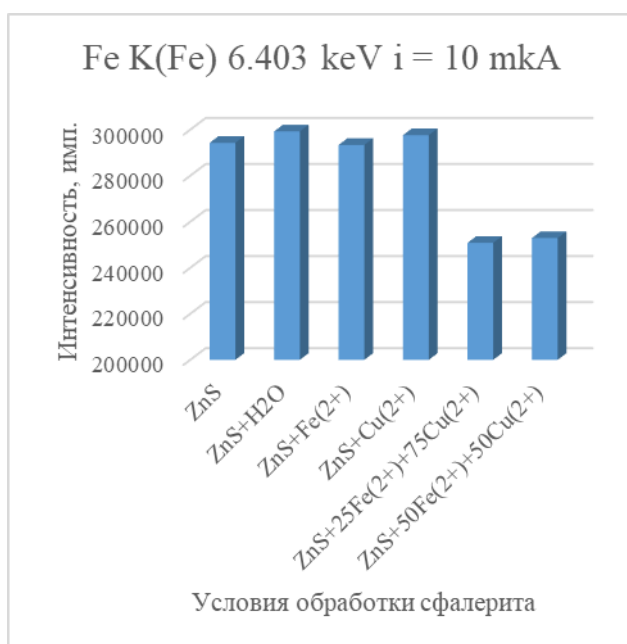


Рисунок 3.8 – Распределение интенсивности К-линии железа, при разных условиях обработки сфалерита медным и железным купоросами и их смесью при расходе 100 г/т

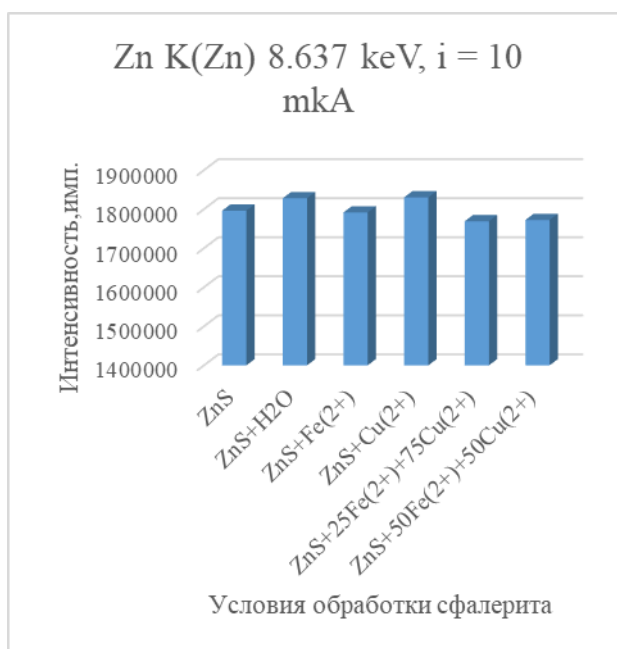


Рисунок 3.9 – Распределение интенсивности К-линии цинка, при разных условиях обработки сфалерита медным и железным купоросами и их смесью при расходе 100 г/т

Такую сложность можно объяснить существенно большей интенсивностью рентгенофлуоресценции наблюдаемой К-линии цинка по сравнению К-линией железа. Так, для образца сфалерита, обработанного дистиллированной водой интенсивность К-линии цинка составила 1828024 импульса, а железа – 299241 импульса.

Необходимо отметить, что как и в случае интенсивности К-линии меди, для интенсивности К-линий цинка и особенно железа наблюдается их пониженная интенсивность, измеренная на образцах сфалерита, обработанных смесью купоросов железа

и меди. В первом случае, для цинка интенсивность К-линии составила 1769089 импульсов (смесь 25% железного и 75% медного купоросов) и 1777298 импульсов (смесь 50% железного и 50% медного купоросов), а для железа – 250818 импульсов и 252907 импульсов.

Такая закономерность, установленная на образцах порошка сфалерита обработанных смесью железного и медного купоросов может служить косвенным подтверждением взаимодействия поверхности зерен порошков как с медным, так и с железным купоросами.

Результаты измерения интенсивности проб пирита. На рисунке 3.10 - 3.14 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа порошков пирита крупностью - 0.044 мм (ток трубки 10мкА).

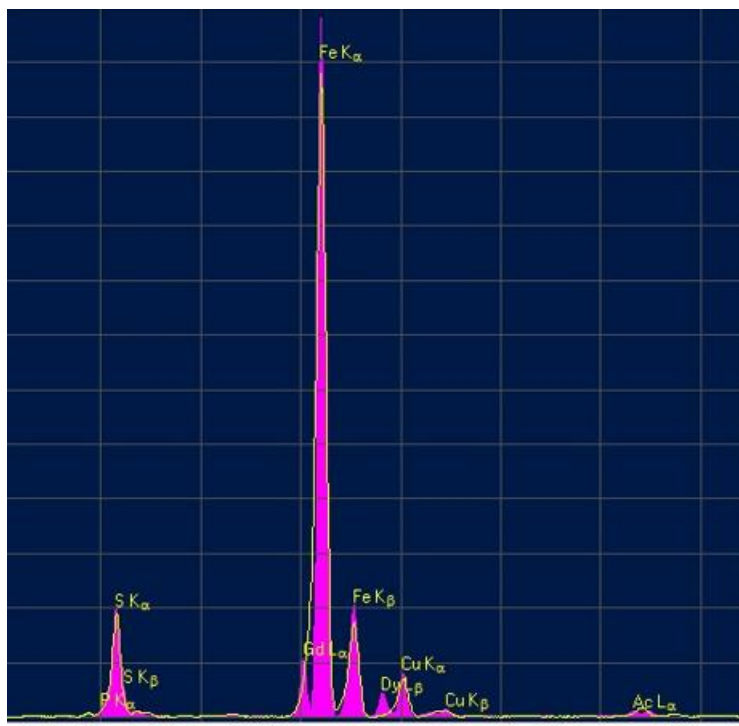


Рисунок 3.10 –РФ-спектр необработанного пирита

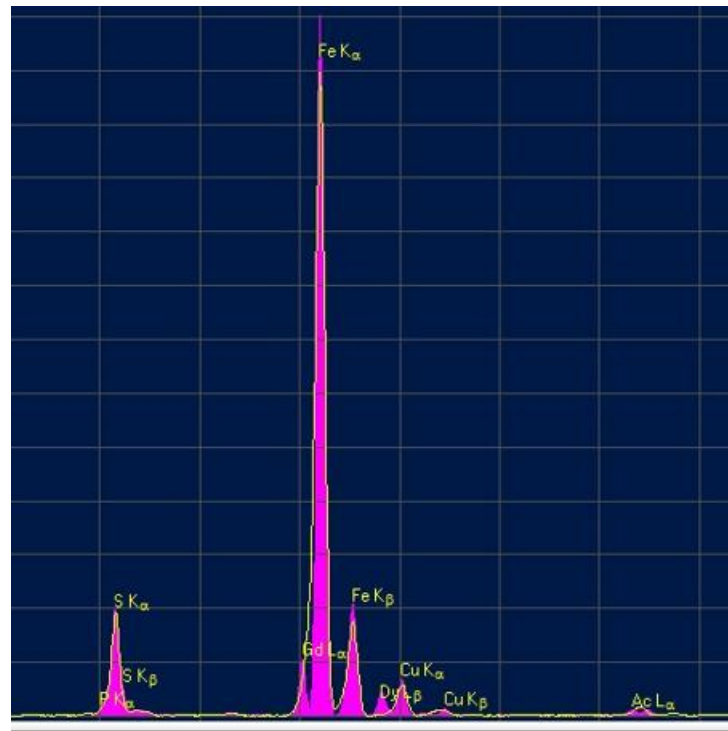


Рисунок 3.11 – РФ-спектр пирита, обработанного дистиллированной водой

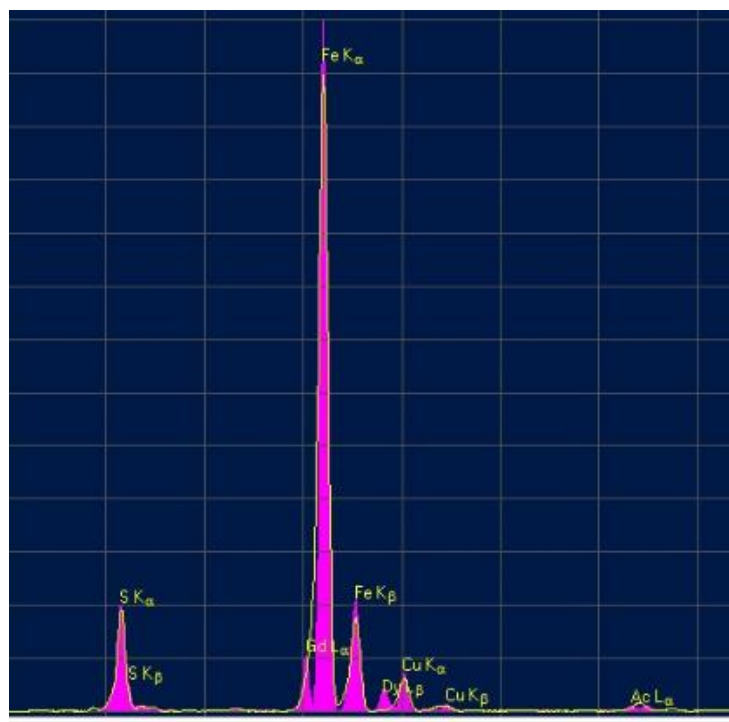


Рисунок 3.12 - РФ-спектр пирита, обработанного раствором железного купороса.

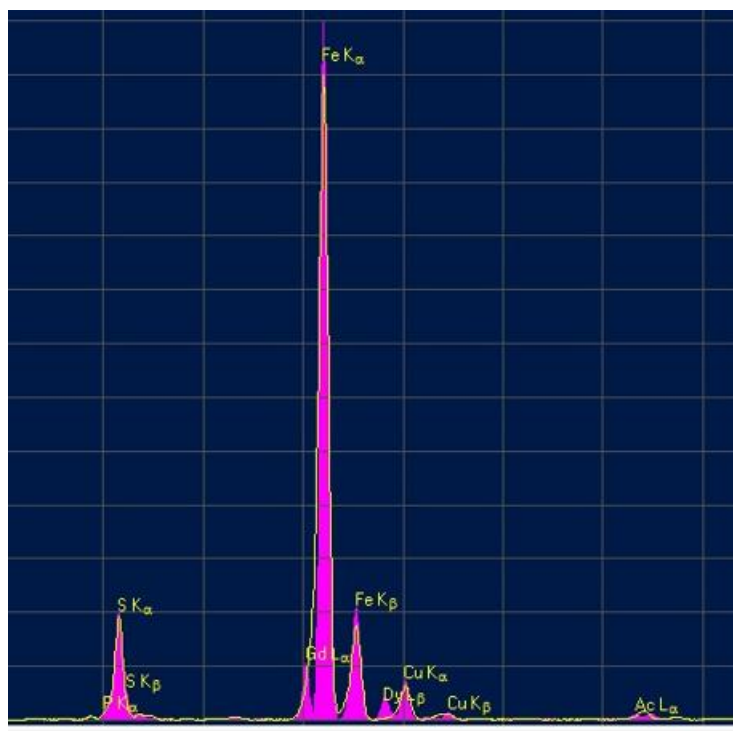


Рисунок 3.13 -РФ-спектр пирита, обработанного раствором медного купороса

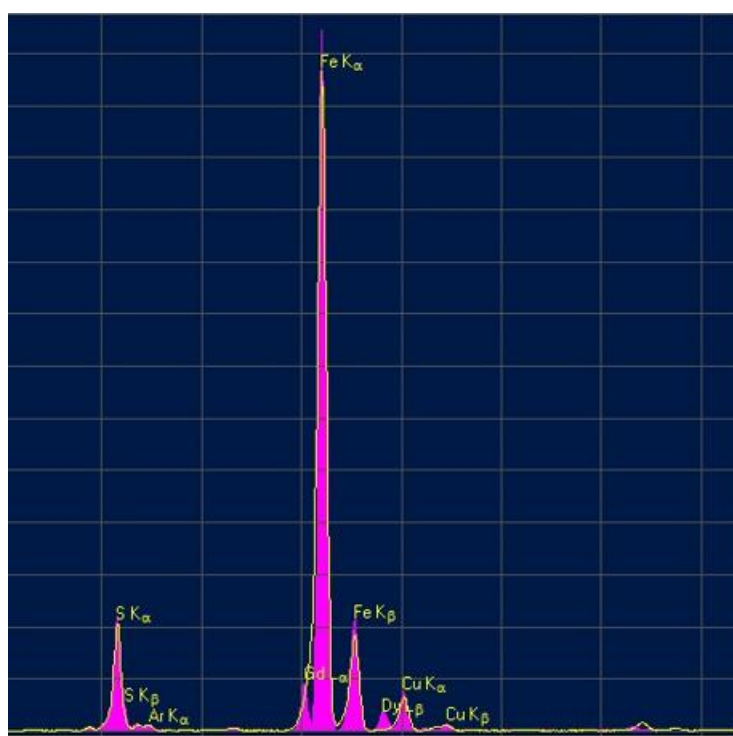


Рисунок 3.14 – РФ-спектр пирита, обработанного раствором смеси железного и медного купоросов состава 25% железного и 75% медного купоросов

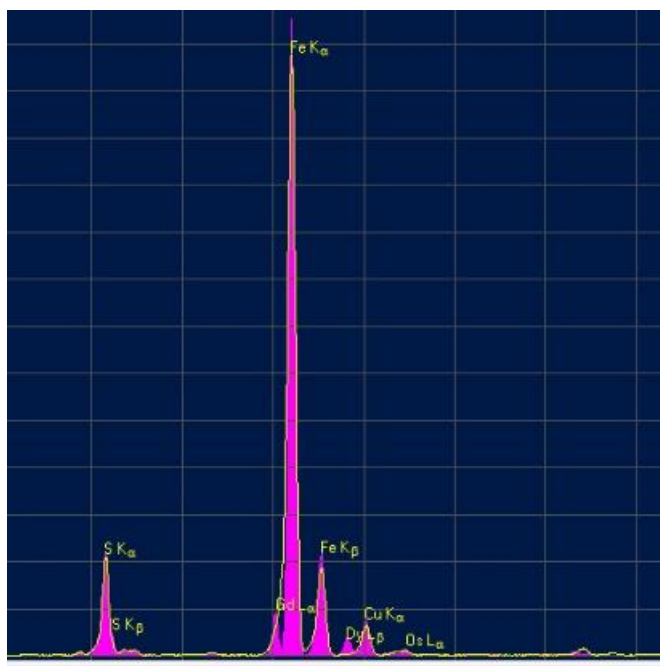


Рисунок 3.15 – РФ-спектр пирита, обработанного раствором смеси железного и медного купоросов с составом 50% железного и 50% медного купоросов

При анализе [123] всех спектров проб пирита наибольшая интенсивность на спектрах наблюдается для $K\alpha$ -линии железа. Второй по интенсивности прослеживается $K\alpha$ -линия серы, третьей - $K\alpha$ -линия меди. При этом K -линия цинка на спектре пирита отсутствует. Указанные линии проявляются на всех спектрах исследованных образцов пирита. При измерениях интенсивностей, K -линии спектров меди, железа и цинка соответствуют энергиям 8.06 кэВ для меди и 6.403 кэВ для железа.

На рисунке 3.16 представлены значения интенсивности меди после обработки проб пирита такими же по своему составу растворами, что и сфалерита.

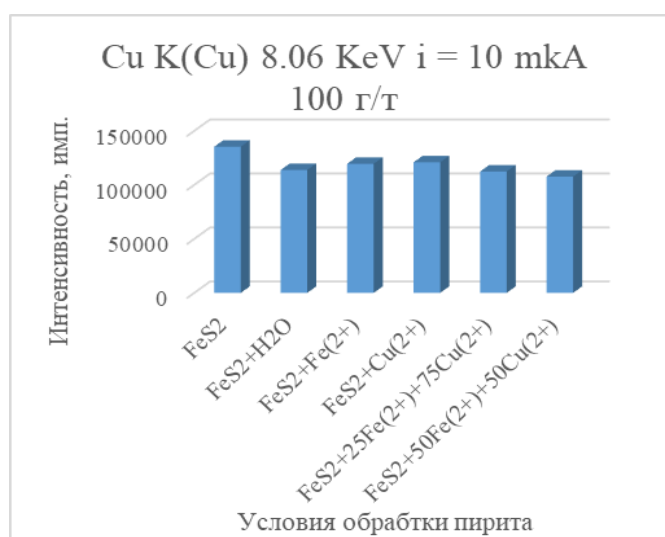


Рисунок 3.16 – Распределение интенсивности K -линии меди, при разных условиях обработки пирита медным и железным купоросами и их смесью при расходе 100 г/т

Из анализа рисунка 3.16 следует, что, как и у пирита, интенсивность К-линии меди в представленных спектрах пирита отличается по своему значению. Наибольшая величина интенсивности К-линии наблюдается в случае обработки пирита медным купоросом, которая составляет 120893 импульса. При этом интенсивности той же линии в спектре пирита, обработанного дистиллированной водой, составляет 113776 импульсов, при одинаковом времени облучения образцов и токе 10 мкА. При обработке проб пирита раствором смеси железного и медного купоросов интенсивность К-линии меди меньше, чем при анализе первого и второго образцов.

Таким образом, для пирита установлено его взаимодействие с катионами меди, образующимися в растворе медного купороса в результате его гидролиза и диссоциации.

Если при анализе спектров сфалерита их сопоставление было возможно только при токе 10 мкА, то для пирита такое сопоставление стало возможно при всех токах – 3, 5, 7, 10 и 12 мкА. Это дало возможность построения зависимости интенсивности К-линии для меди от тока, которая представлена на рисунке 3.17.

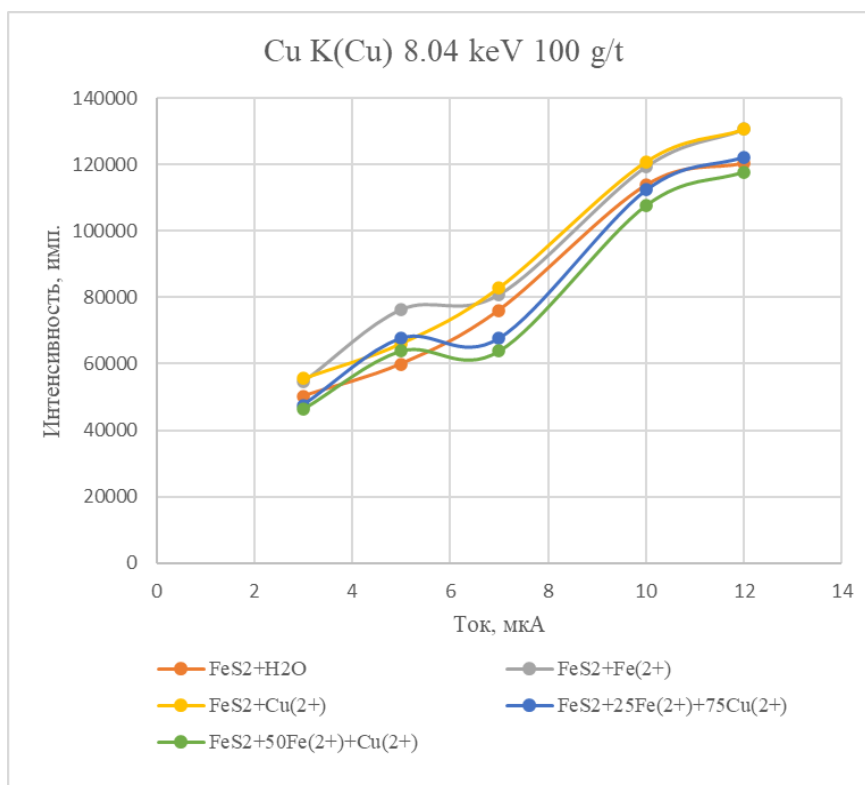


Рисунок 3.17 – Зависимость интенсивности К α -линии меди от тока трубки для образцов пирита, обработанных растворами разного состава

Расположение кривых на рисунке так же подтверждает взаимодействие пирита с катионами меди, протекающее на поверхности минерала.

Такой вывод соответствует представлениям А.А. Абрамова об активации пирита катионами меди(II) [8].

На рисунке 3.18 показаны распределение интенсивности для К-линии железа, полученные при анализе проб порошков пирита растворами одних и тех же составов, на разной концентрации купоросов железа и меди – 8 мГ/л (левая часть рисунка) и 80 мГ/л (правая часть рисунка).

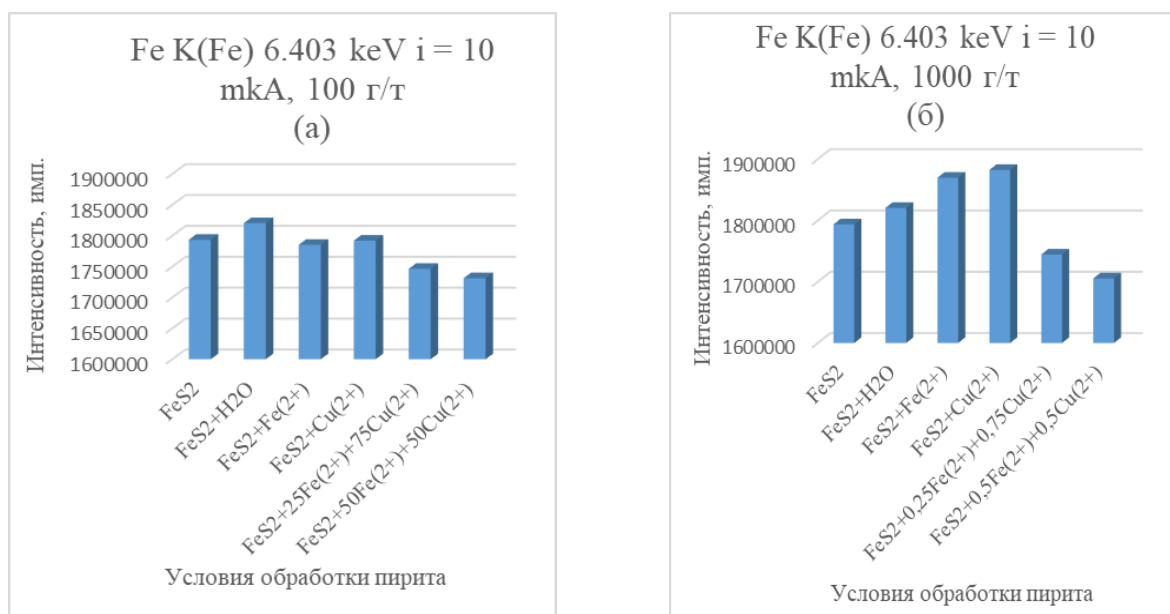


Рисунок 3.18 – Распределение интенсивности К-линии железа, при разных условиях обработки пирита медным и железным купоросами и их смесью при расходе 100 г/т (а) и 1000 г/т (б)

Из рисунка следует, что при обработке пирита раствором железного купороса при его концентрации 80 мГ/л увеличивает интенсивность К-линии железа с 1820350 импульсов до 1869554 импульса. Однако, наибольшее увеличение интенсивности К-линии железа наблюдается при обработке порошка пирита раствором медного купороса. Данный факт требует проведение дополнительных исследований.

На рисунке 3.19 показаны зависимости интенсивности К-линии железа от тока трубки, измеренной на описанных пробах порошка в растворах приведенных выше составов.

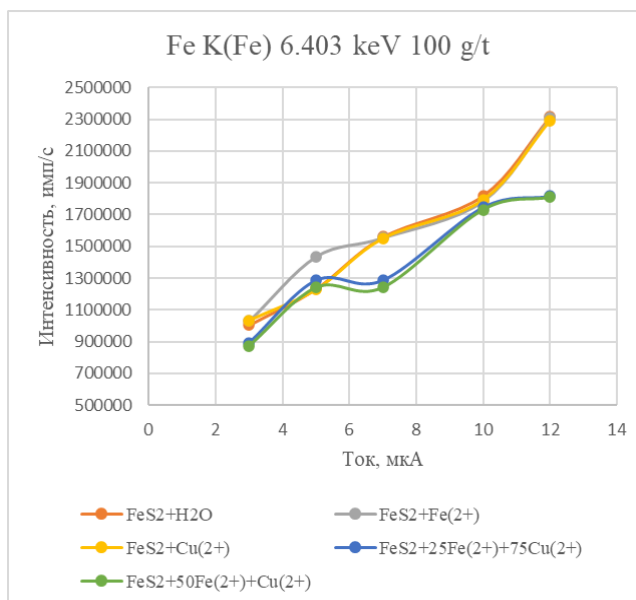


Рисунок 3.19 – Зависимость интенсивности K α -линии железа от тока трубки для образцов пирита, обработанных растворами разного состава

Данные исследования подтверждают увеличение интенсивности K-линии железа, наблюдающееся при обработке порошка пирита растворами железного и медного купоросов. Это может служить косвенным подтверждением увеличения поверхностной концентрации железа на пирита в присутствии в исследованных растворах железного купороса.

Таким образом, выполненные исследования специально подготовленных порошковых проб сфалерита и пирита методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии позволило косвенно установить факт адсорбции катионов меди и железа на поверхности этих минералов при обработке проб растворами медного и железного купоросов. Для более точного подтверждения данного факта требуется проведение более детальных физических исследований с применением РФЭС и оже-спектроскопии.

3.2 Результаты исследований состояния жидкой фазы при дозировании в водопроводную воду с разным значением pH железного купороса, медного купороса и их смеси

Основной целью диссертации явилось исследование положительного действия металлосодержащих реагентов-модификаторов при флотации минералов меди, цинка и пирита из медно-цинковых колчеданных руд. Такими реагентами-модификаторами явились железный и медный купоросы и их смеси, дозируемые в цикле коллективной медно-цинковой флотации руды.

Как известно [Хан Г.А, Габриелова Л.И Химия флотационных реагентов][117], при внесении данных реагентов в воду происходит растворение указанных купоросов с протеканием реакций их гидролиза, диссоциации и осаждения. Для железного купороса так же происходит реакция окисления железа(II) до железа(III).

Для медного купороса такими реакциями являются:



$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4$ - растворение медного купороса,

$CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+ + SO_4^{2-}$ - гидролиз сульфата меди,

$Cu(OH)_2 = CuOH^+ + OH^-$ - первая стадия диссоциации гидроксида меди,

$CuOH^+ = Cu^{2+} + OH^-$ - вторая стадия диссоциации гидроксида меди,

Для железного купороса можно предполагать более сложную систему химических уравнений:



$FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow FeSO_4$ - растворение железного купороса,

$FeSO_4 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + SO_4^{2-}$ - гидролиз сульфата железа,

$Fe(OH)_2 = FeOH^+ + OH^-$ - первая стадия диссоциации гидроксида железа

$FeOH^+ = Fe^{2+} + OH^-$ - вторая стадия диссоциации гидроксида железа,

$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{3+} + 4OH^-$ - стадия окисления катионов железа(II),

$Fe^{3+} + OH^- = FeOH^{2+}$ - первая стадия образования гидроксида железа (III),

$FeOH^{2+} + OH^- = Fe(OH)_2^+$ - стадия образования второго гидроксида железа (III)

$Fe(OH)_2^+ + OH^- = Fe(OH)_3$ - стадия образования гидроксида железа (III).

Как следует из предложенных схем, при растворении в воде с разным значением pH и медного и железного купоросов могут образовываться осадки гидроксидов меди(II) и гидроксидов железа(II) и железа(III).

Об этом свидетельствуют значения pH растворов начала осаждения указанных гидроксидов меди и железа и pH полного осаждения тех же гидроксидов. По данным Ю.Ю. Лурье [71], pH начала осаждения гидроксидов меди(II) составляет 6,2, а полного осаждения – 7,3. **pH начала осаждения гидроксидов железа (II) и железа (III) — 7,5 и 2,3** соответственно, а **pH полного осаждения — 9,7 и 4,1.**

Отсюда следует вывод о том, что внесение железного и медного купоросов в технологическую воду, используемую при флотации медно-цинковых колчеданных руд с pH 8 – 10 может приводить к образованию осадков гидроксидов меди и железа во флотационной пульпе.

Поэтому в работе были выполнены исследования состояния растворенных железного и медного купоросов в воде при разных значениях pH.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем.

Суспензии гидроксидов железа(III) и гидроксида меди(II) образовывались при дозировании исходных растворов железного и медного купоросов в реактор с водопроводной

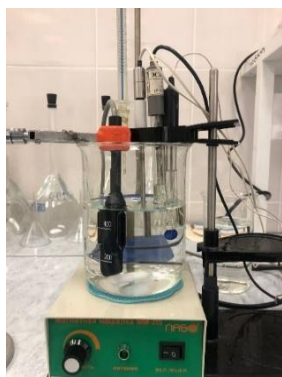
водой с значениями рН 6.7 – 7.1. Объем реактора составлял 0.5 литра. Используемые исходные растворы каждого из купоросов имели концентрацию 10 г/л.

При добавлении в реактор 5 мл исходного раствора железного купороса его начальная концентрация в реакторе составляла 100 мг/л или $3.6 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л. При этих же условиях начальная концентрация медного купороса составляла $4 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л [83]. В реакторе происходило образование осадков гидроксидов железа(III) и меди(II). Перемешивание суспензий образовавшихся гидроксидов велось до момента стабилизации рН и ОВП и электропроводности суспензий. После этого измерялись значения рН и ОВП и удельная электропроводность суспензий.

При дозировании смеси исходных растворов железного и медного купоросов в реактор выдерживалось соотношение их объемов в соответствии с принятыми в работе симплекс-планами (глава 2).

Результаты исследований.

На рисунках 3.20 и 3.21 представлены фотографии реактора с находящейся в нем водопроводной водой и суспензиями гидроксидов железа и меди и их смеси.



(a)



(б)

Рисунок 3.20 – Фотография реактора с водопроводной водой (а) и с суспензией гидроксида железа(III), образованного при внесении железного купороса в водопроводную воду (б) [123]



(a)



(б)

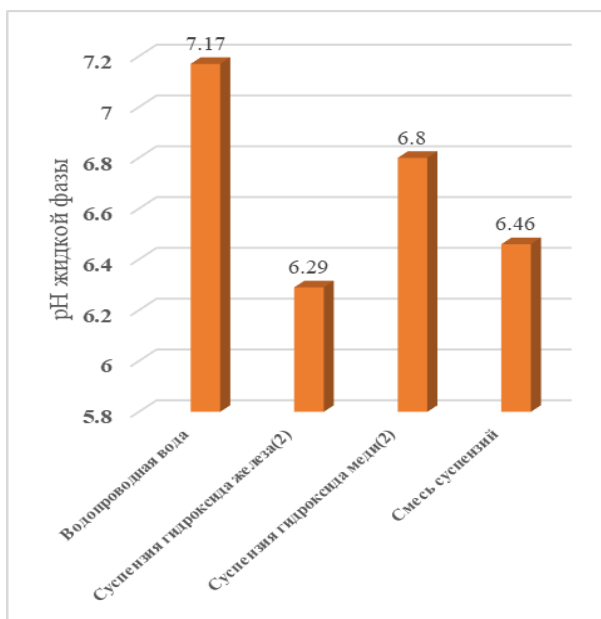
Рисунок 3.21 – Фотография реактора с суспензией гидроксида меди(II), образованного при внесении в медного купороса в водопроводную воду (а) и со смесью суспензий гидроксидов меди и железа при внесении в водопроводную воду смеси железного и медного купоросов (б)

Как следует из рисунка 3.20, при внесении железного купороса [123] в водопроводную воду в реакторе образуется осадок светло-бурого цвета. Цвет осадка может определяться цветом смеси гидроксидов железа(II) и гидроксида железа(III). Гидроксид железа(II) имеет серо-зеленый цвет, а гидроксид железа(III) – бурый цвет [123].

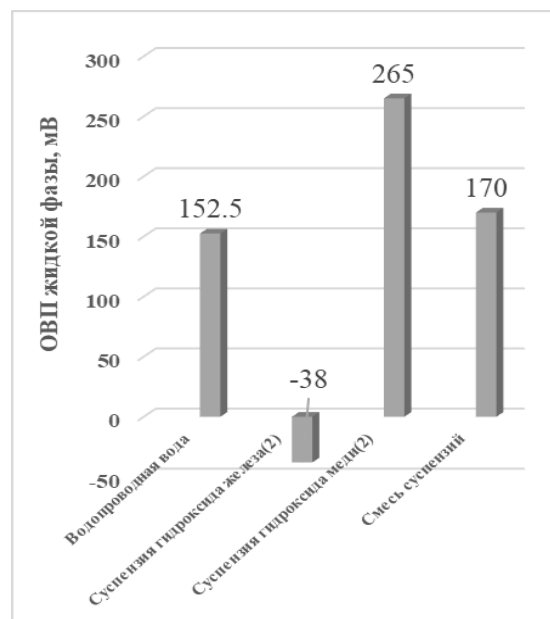
Цвет осадка в реакторе, после внесения в водопроводную воду медного купороса (рисунок 3.21 (а)) имеет голубоватый цвет, что свидетельствует [123] об образовании в реакторе гидроксида меди (II).

Смесь суспензий соответствует дозировке медного купороса в суспензию гидроксида железа (III) исходя из расходов железного и медного купоросов 50 г/т каждого.

На рисунке 3.22 показаны значения рН и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы суспензий, образовавшихся при внесении в водопроводную воду железного, медного купоросов и их смеси.



(а)



(б)

Рисунок 3.22 – Значение pH (а) и окислительно-восстановительного потенциала (б) водопроводной воды и жидкой фазы суспензий различного состава

Как видно из рисунка, водопроводная вода характеризуется значениями pH и ОВП, равными 7.17 и +151 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Добавление в воду железного купороса с образованием осадка светло-бурого цвета (рис. 3.20) приводит к снижению значения pH жидкой фазы до 6.3 свидетельствует о протекании реакции гидролиза сульфата железа, а резкое снижение значения ОВП с +151 мВ до -38 мВ (или от +354 мВ до +155 мВ по водородной шкале) – о наличии в жидкой фазе железо(II) содержащих катионов. Наряду с наличием осадка, предположительно гидроксида железа(III), в жидкой фазе будет устанавливаться равновесие между концентрациями катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} , которое и будет контролировать окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы данной суспензии.

В отличие от железного купороса, введение в водопроводную воду медного купороса с образованием голубоватого осадка, хотя и снижает значение pH с 7.17 до 6.8, но при этом наблюдается резкий рост окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы с +151 мВ до + 265 мВ относительно AgCl электрода сравнения или от + 354 мВ до +468 мВ по водородной шкале. Указанные значения pH и ОВП указывают на меньший гидролиз медного купороса и наличие в жидкой фазе катионов меди(II).

Введение в водопроводную воду смеси железного и медного купоросов при их соотношении 50%/50% в смеси приводит так же приводит к уменьшению значения pH жидкой фазы суспензии до 6.46 и ОВП – до +170 мВ. То есть, в данном случае больше проявляются ее окислительные, чем восстановительные свойства.

На рисунке 3.23 показаны значения удельной проводимости тех же суспензий.

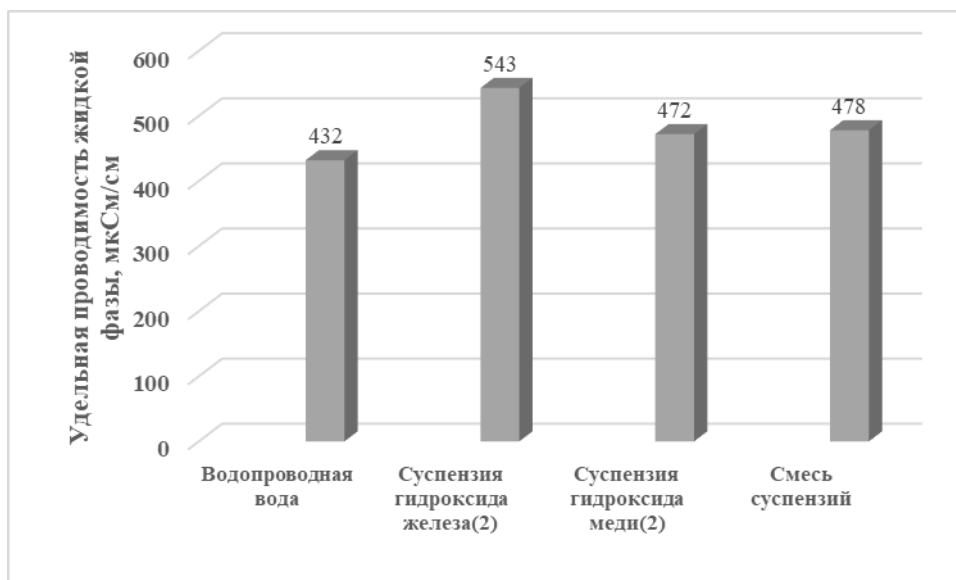
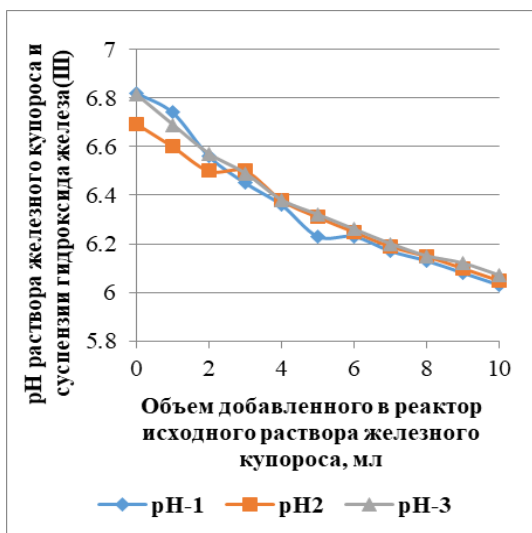


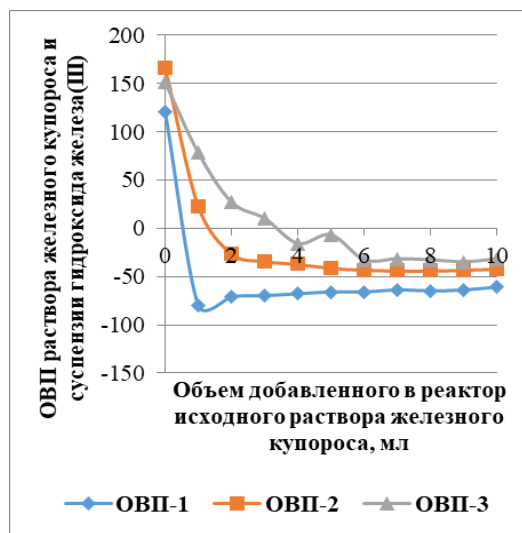
Рисунок 3.23 - Значение удельной проводимости водопроводной воды и жидкой фазы суспензий различного состава

Из рисунка следует, что наибольшей проводимостью обладает жидкая фаза суспензии, образовавшейся после добавления в водопроводную воду железного купороса. Она достигает значения 543 мкСм/см.

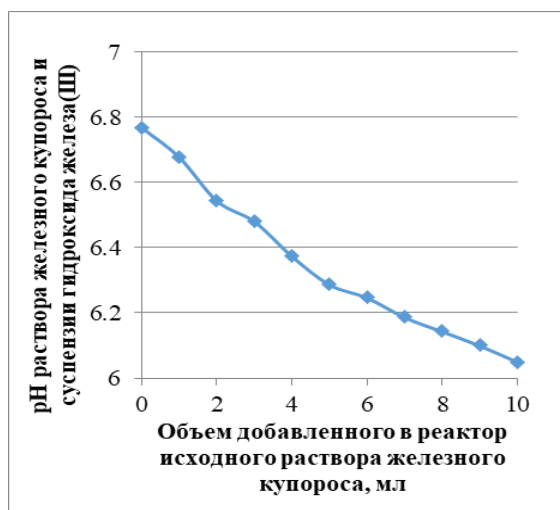
Ниже представлены результаты измерений pH, ОВП и удельной проводимости жидкой фазы реактора, для случая, когда исходный раствор железного (рисунок 3.24) или медного (рисунок 3.26) купоросов подается в реактор с водопроводной водой порционно. Например, в реактор с 500 мл водопроводной воды подается последовательно по одному миллилитру исходного раствора железного купороса, при общем его объеме 10 мл. Каждый такой эксперимент дублировался три раза и их результаты усреднялись.



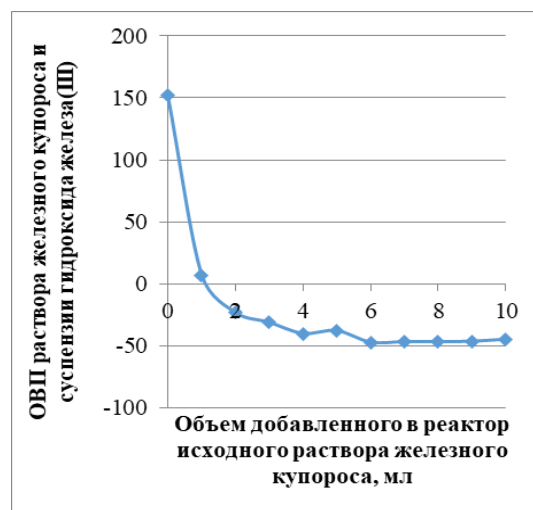
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.24 – Зависимость рН ((а), (в)) и ОВП ((б), (г)) раствора и жидкой фазы суспензии от объема добавленного в реактор с водопроводной водой исходного раствора железного купороса ((а), (б) – фактические данные, (в) и (г) - усредненные) железного купороса ((а), (б) – фактические данные, (в) и (г) - усредненные)

Анализ рисунка 3.24 показывает, что с увеличением количества вносимого в реактор исходного раствора железного купороса происходит закономерное снижение рН жидкой фазы и стабилизация его окислительно-восстановительного потенциала, а при добавлении трех миллилитров исходного раствора в реактор с водопроводной водой наблюдается образование бурого осадка (рис. 3.25). Необходимо отметить, что рН жидкой фазы закономерно снижается со значения рН = 6.8 до рН = 6. Это свидетельствует о протекании реакции гидролиза сульфата железа с образованием гидроксида железа(II), его дальнейшей диссоциации и окисления до катионов железа(III) и взаимодействия с гидроксид- ионами с образованием гидроксида железа(III) [83]. Схема протекания такого процесса представлена выше.

Наблюдающееся закономерное снижение ОВП жидкой фазы в реакторе от значения +150 мВ до стабильной величины – 50 мВ, относительно AgCl элетрода сравнения, или от +353 мВ до +153 мВ по водородной шкале потенциалов, свидетельствует о наличии в растворе реактора катионов железа(II), концентрация которых контролирует ОВП раствора.

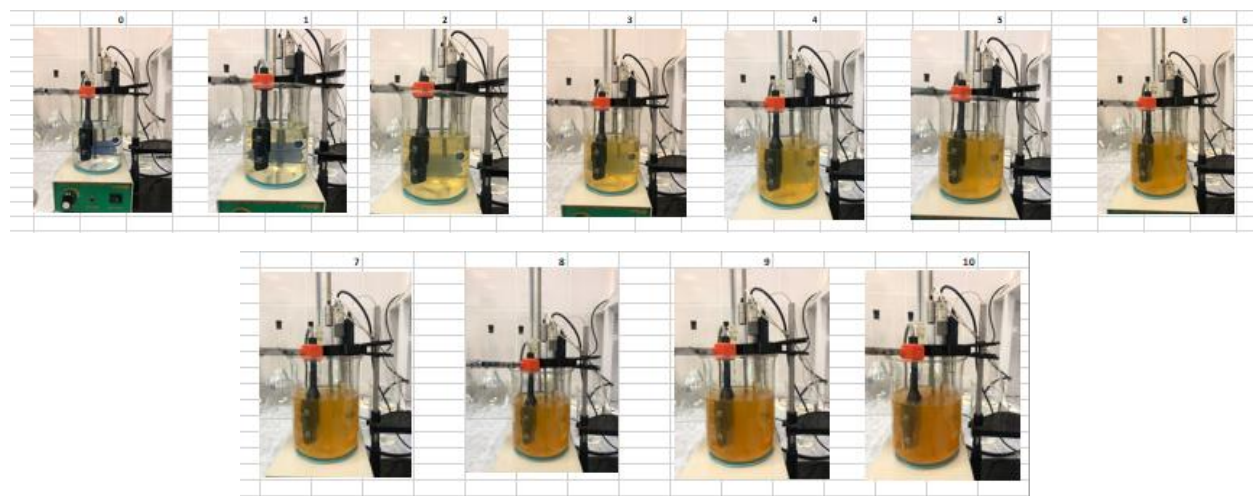


Рисунок 3.25 – Фотографии реактора с водопроводной водой, при внесении в который увеличивающегося количества исходного раствора железного купороса наблюдается образование осадка

На рисунке 3.26 и 3.27 представлены результаты, полученные для растворов медного купороса.

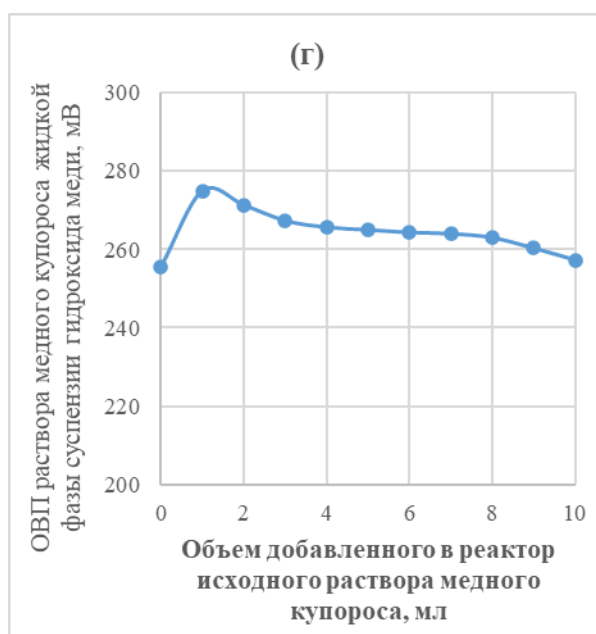
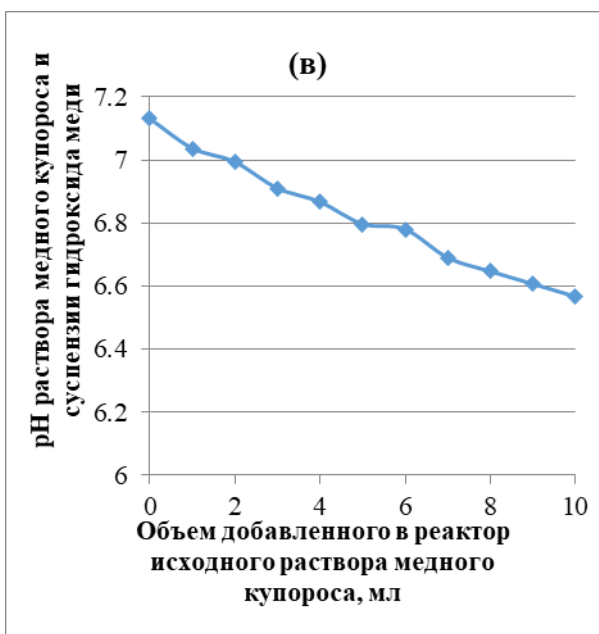
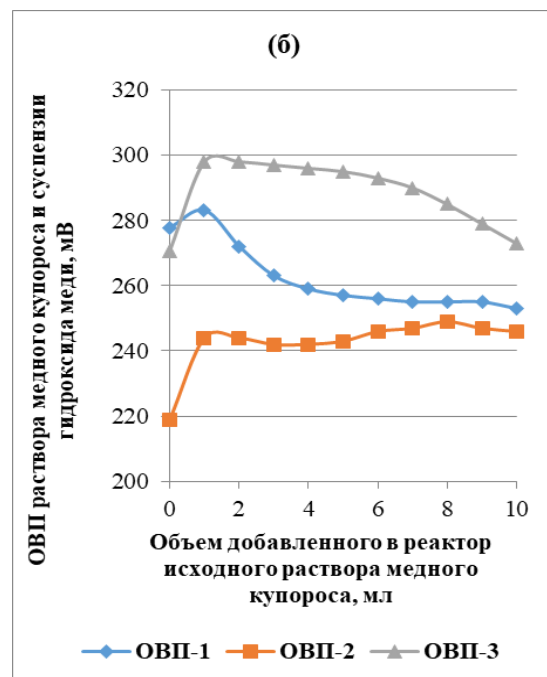
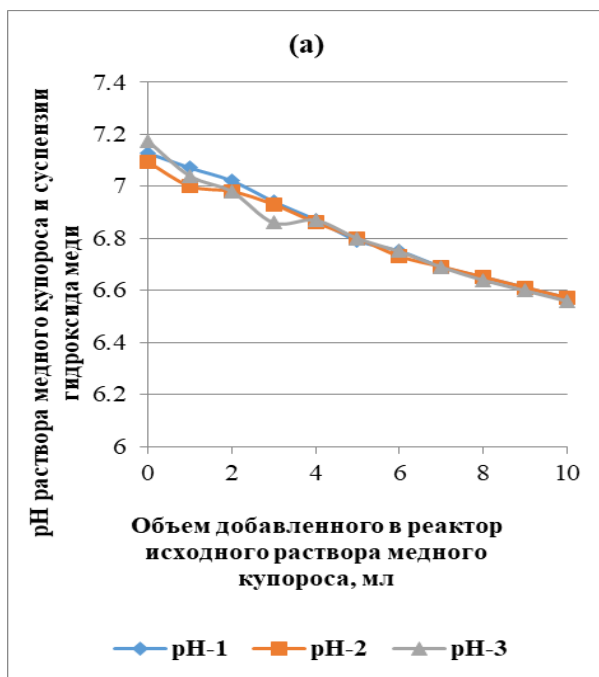


Рисунок 3.26 – Зависимость рН ((а), (в)) и ОВП ((б), (г)) раствора и жидкой фазы суспензии от объема добавленного в реактор с водопроводной водой исходного раствора медного купороса ((а), (б) – фактические данные, (в) и (г) - усредненные)

Анализ рисунка 3.26 показывает, что, как и в предыдущем случае с железным купоросом, с увеличением количества вносимого в реактор исходного раствора медного купороса так же происходит закономерное снижение рН жидкой фазы с образованием осадка серо-голубого цвета (рисунок 3.27). Это так же свидетельствует о гидролизе сульфата меди в реакторе.

Однако, в отличие от предыдущего случая, в данном случае наблюдается рост окислительно-восстановительного потенциала раствора и жидкой фазы суспензии при его стабилизации на уровне + 265 мВ, относительно хлорсеребряного электрода сравнения. То

есть, данном случае, в реакторе формируется окислительная среда. При этом, образование осадка в реакторе наблюдается при добавлении пяти миллилитров исходного раствора медного купороса в реактор с водопроводной водой (рис. 3.27). Об этом также свидетельствует наличие перегиба на усредненной кривой зависимости рН от объема добавляемого исходного раствора медного купороса.

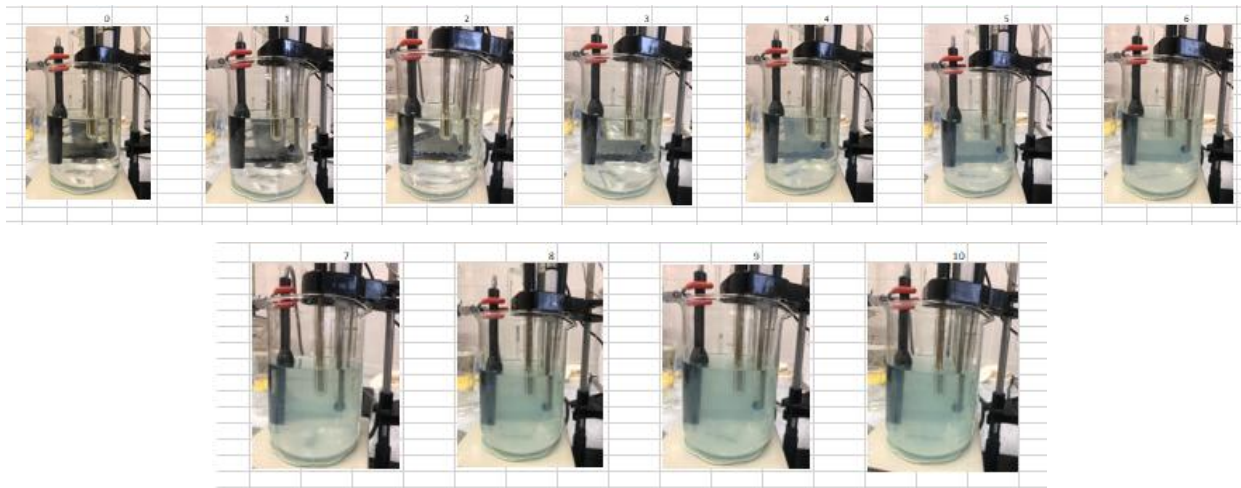
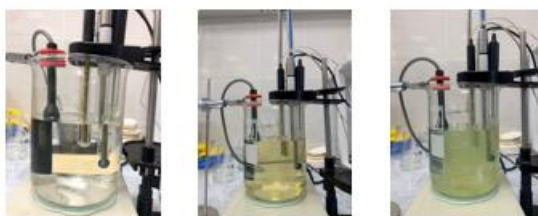


Рисунок 3.27 – Фотографии реактора с водопроводной водой, при внесении в который увеличивающегося количества исходного раствора медного купороса наблюдается образование осадка

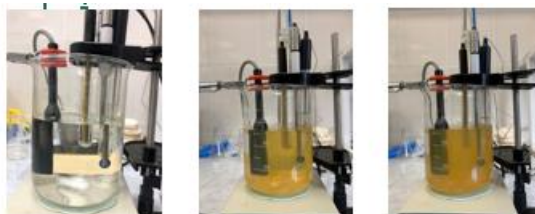
Дальнейшие исследования проводились при дозировании в реактор с водопроводной водой сначала порции исходного раствора железного купороса, а затем порции исходного раствора медного купороса в соответствии с симплекс-планом формирования состава рабочего раствора из смеси двух купоросов.

На рисунке 3.28 показаны фотографии реактора со смесью продуктов гидролиза железного и медного купоросов. Верхний ряд представлен фотографиями реактора с водой (левая фотография), реактора с внесенным в воду 1 мл исходного раствора железного купороса и правая – реактора с внесенным в него 1 мл исходного раствора железного купороса (средняя фотография) и добавленными туда же 5 миллилитрами исходного раствора медного купороса (правая фотография).

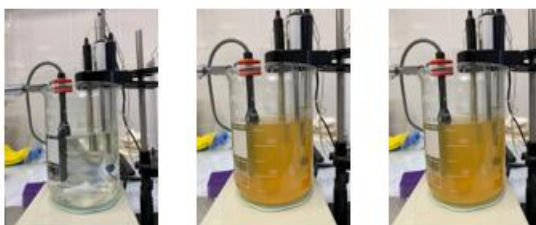
В нижнем ряду представлены фотографии того же реактора, но для случая внесения в водопроводную воду 5 мл исходного раствора железного купороса (средняя фотография) и 5 мл исходного раствора медного купороса (правая фотография).



Водопроводная вода 1 мл. исх. р-а ж.к. 1 мл. ж.к.+9 мл. м.к.



Водопроводная вода 5 мл. исх. р-а ж.к. 5 мл. ж.к.+5 мл. м.к.



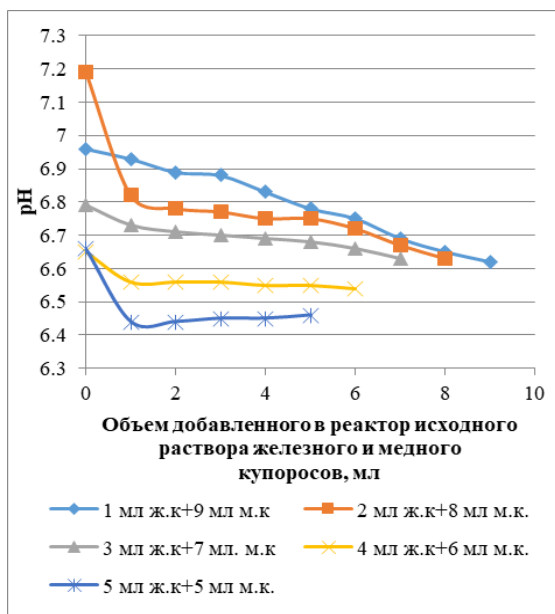
Водопроводная вода 9 мл. исх. р-а ж.к. 9 мл. ж.к.+1 мл. м.к.

Рисунок 3.28 – Фотографии реактора с осадками гидроксидов железа и меди, полученных при последовательном внесении в реактор с водой сначала железного, а затем медного купоросов

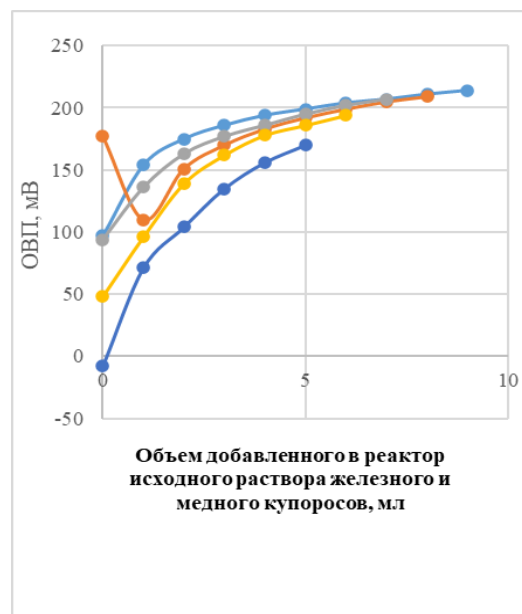
Как следует из приведенных фотографий, в реактор с водопроводной водой, при внесении исходных растворов сначала железного купороса, а затем медного купороса в разных количествах, наблюдается изменение как цвета осадка, так и его интенсивности. В первом случае конечный цвет осадка имеет светло-серо-голубой цвет, а в третьем – темно-бурый цвет.

Это подтверждает образование двух видов осадков, связанных как с образованием и осаждением осадка гидроксидов железа (бурый цвет осадка), так и гидроксида меди (светло-серо-голубой цвет осадка). Количество каждого из осадков определяется соотношением количеств каждого из купоросов, дозируемых в реактор.

На рисунке 3.29 показано изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы образующихся суспензий гидроксидов железа и меди в реакторе.



(а)



(б)

Рисунок 3.29 – Зависимость pH (а) и ОБП (б) растворов и суспензии находящихся в реакторе, образованных в результате дозирования разных количеств исходных растворов железного и медного купоросов в реактор с водопроводной водой.

Анализ рисунка 3.29 показывает, что при внесении в реактор с водопроводной водой исходных растворов сначала железного купороса, а затем, после достижения установившихся значений pH раствора или образовавшейся суспензии гидроксида железа, медного купороса в разных количествах, наблюдается сначала резкое снижение pH, а затем его стабилизация.

Значения pH, в начале координат соответствуют pH растворов или суспензий после внесения в реактор с водопроводной водой необходимой порции исходного раствора железного купороса. Так, после внесения в воду одного миллилитра исходного раствора железного купороса, pH раствора имеет значение 6,96, а при внесении 5 миллилитров того же исходного раствора – 6,66. Это соответствует ходу усредненной кривой, представленной на рисунке 3.24, отображающей зависимость pH раствора и жидкой фазы суспензии от объема добавленного в реактор с водопроводной водой исходного раствора железного купороса. Дальнейшее добавление в реактор определенного количества исходного раствора медного купороса выполаживает ход кривых или стабилизирует значение pH суспензии в виде двух осадков гидроксидов железа и меди.

Отсюда можно сделать вывод о том, что добавление в водопроводную воду двух купоросов – железа и меди в их определенном количественном соотношении, приводит к образованию суспензии, состоящих из двух гидроксидов – железа и меди. Это приводит к стабилизации значения pH таких суспензий, чего не достигается при добавлении в водопроводную воду [123] каждого из них по отдельности.

Подобное явление наблюдается и для отклика окислительно-восстановительного потенциала раствора или жидкой фазы суспензий на последовательное введение в реактор с водопроводной водой сначала железного, а затем, медного купоросов (рисунок 3.29 (б)).

Как установлено выше, сначала наблюдается скачек ОВП в отрицательную область своих значений, при введении в реактор с водой порции раствора железного купороса, а затем – его постепенный рост в положительную область значений. Это связано с дальнейшим дозированием в реактор порций раствора медного купороса.

Как и в случае с рН, такая подача смеси железного и медного купоросов в реактор приводящая к образованию смеси гидроксидов железа и меди, стабилизирует значение окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы суспензии на определенном уровне, чего не достигается при добавлении в водопроводную воду каждого из купоросов либо железа, либо меди.

На рисунке 3.30 изображены зависимости удельной проводимости растворов железного и медного купоросов в водопроводной воде и жидкой фазе гидроксидов железа и меди от объема исходных растворов каждого из купоросов и их смеси, взятой при соотношении 50% каждого купороса.

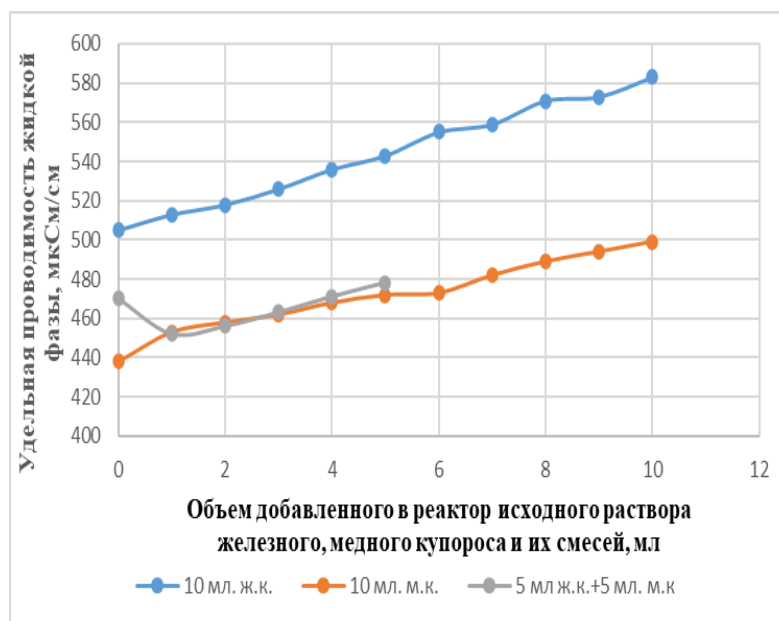


Рисунок 3.30 - Зависимость удельной проводимости растворов железного и медного купоросов и жидкой фазы образовавшихся суспензий гидроксидов железа и меди, а так же их смесей от количества вносимых в реактор исходных растворов каждого купороса.

Из рисунка 3.30 видно, что удельная проводимость растворов железного купороса выше, чем удельная проводимость медного купороса, примерно на 100 мкСм/см. При этом, рост проводимости наблюдается в растворах обоих купоросов. Однако, если в реактор дозируется смесь исходных растворов, в данном случае отвечающая 50% железного и 50% медного купороса в их смеси, то при внесении в реактор с водой порции исходного раствора

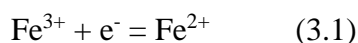
железного купороса (5 мл) значение удельной проводимости составило 470 мкСм/см. Дальнейшее последовательное внесение в тот же раствор порций исходного раствора медного купороса (1 мл + 1 мл + 1 мл + 1 мл + 1 мл) приводит к снижению удельной проводимости раствора смеси купоросов до значений полученных в растворах медного купороса [83].

Это свидетельствует о том, что, в случае нахождения в реакторе раствора со смесью купоросов железа и меди, удельная проводимость таких растворов будет контролироваться концентрацией именно медьсодержащих ионов в жидкой фазе реактора.

Таким образом, в результате выполненных исследований процессов, сопровождающих растворение металлосодержащих реагентов-модификаторов, таких как железный, медный купоросы и их смесь установлено, что при внесении в водопроводную воду каждого из купоросов наблюдается закономерное снижение рН в относительно-кислую область значений. Это свидетельствует о протекании реакций гидролиза обоих купоросов (реакции гидролиза приведены в начале данного параграфа). Измеренные начальные значения рН растворов существенно выше рН начала осаждения катионов меди(II) ($pH_{н.о.} = 6.2$), близко ($pH_{н.о.} = 7.5$) - для катионов железа(II), и существенно ниже – для катионов железа(III) ($pH_{н.о.} = 2.3$) в виде соответствующих гидроксидов меди(II), железа(II) и железа(III). Об этом же свидетельствует и вид осадков, образующихся в реакторе. (Выводы по главе)

При введении указанных купоросов в реактор с водопроводной водой наблюдается разнонаправленное изменение окислительно-восстановительного потенциала растворов и жидкой фазы суспензий, образовавшихся в реакторе. Так, при введении в реактор железного купороса происходит смещение ОВП в восстановительную область своих значений, а медного купороса – в окислительную.

Наличие смеси осадков гидроксида железа(III) и гидроксида меди(II) приводит к стабилизации значений рН и ОВП жидкой фазы смеси гидроксидов железа(III) и меди(II). При этом, можно предположить, что концентрация катионов железа(III) будет контролироваться наличием осадка гидроксида железа(III), а концентрация катионов железа(II) – окислительно-восстановительным потенциалом реакции [123] (3.1), протекающей в жидкой фазе.



Исследование состояния жидкой фазы при дозировании в водопроводную воду извести, железного, медного купороса и их смеси

Практика подготовки растворов флотационных реагентов к флотации в реагентных отделениях флотационных обогатительных фабрик [67] показывает, что рабочие растворы

реагентов, подающиеся на ту или иную операцию флотации руд, готовятся на технологической воде. Поэтому представленные выше результаты характеризуют состояние металлосодержащих реагентов-модификаторов именно в их рабочих растворах.

Однако, флотация колчеданных медно-цинковых руд, как правило, ведется на слабо щелочных, или щелочных пульпах [65]. Поэтому дальнейшие исследования состояния примененных в работе железного и медного купоросов и их смесей проводилось в щелочных растворах, рН которых создавалось известью.

Методика проведения данной серии опытов тождественно описанной выше, за исключением того, что в реактор с водопроводной водой помещалась навеска негашеной извести CaO , которая при взаимодействии с водой образует суспензию гидроксида кальция Ca(OH)_2 серо-белого цвета (рисунок 3.31). После этого в реактор подавались либо железный купорос, либо медный купорос, либо их смесь, как описано в методике выше.

Результаты исследований.

На рисунках 3.31 и 3.32 представлены фотографии реактора с находящейся в нем водопроводной водой и суспензиями гидроксидов кальция, железа и меди и их смеси.



(а)



(б)

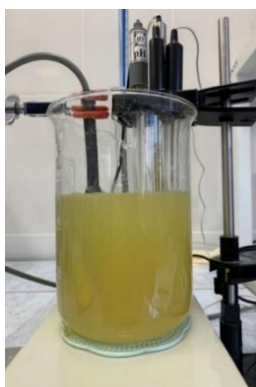
Рисунок 3.31 – Фотография реактора с водопроводной водой (а) и с суспензией гидроксида кальция, образованного при внесении оксида кальция в водопроводную воду (б).



(а)



(б)



(в)

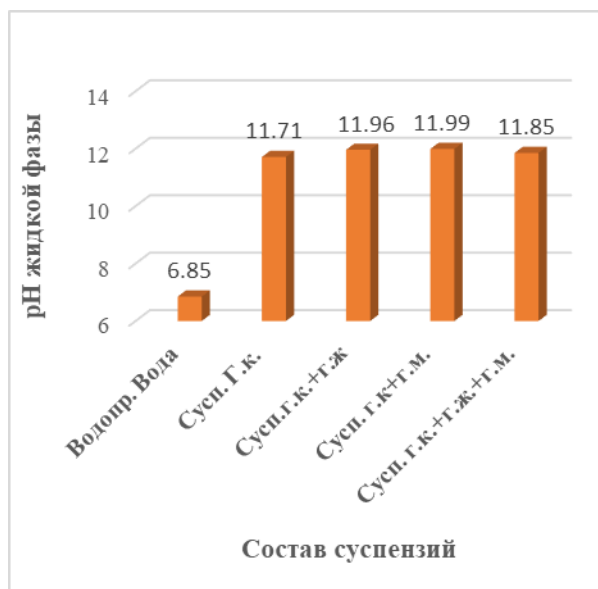
Рисунок 3.32 – Фотография реактора с суспензией смеси гидроксидов кальция и железа(III) (а) и гидроксида кальция и гидроксида меди (б), образованных при внесении в реактор сначала извести, а затем одного из исходных растворов железного или медного купоросов, либо их смеси (в)

Как следует из рисунка 3.31, при внесении в водопроводную воду негашеной извести, в реакторе образуется суспензия гидроксида кальция грязно-белого цвета. Добавление в реактор железного купороса изменяет цвет суспензии на светло-бурый (рисунок 3.32 (а)), что свидетельствует об образовании в реакторе гидроксида железа(III).

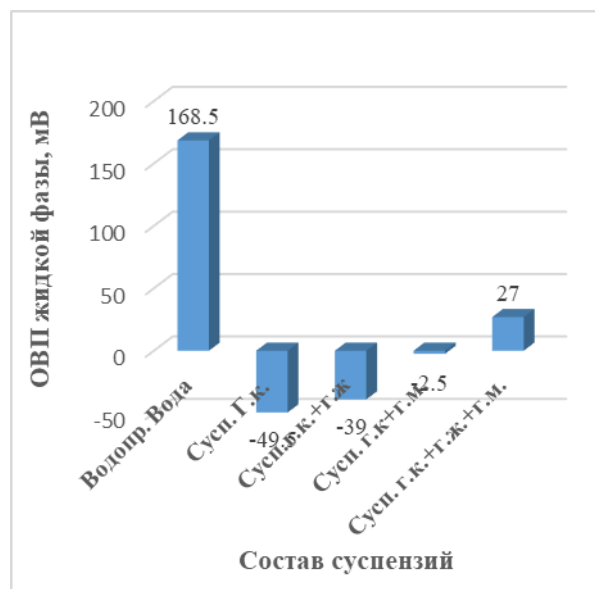
При добавлении в реактор с суспензией гидроксида кальция медного купороса (рисунок 3.32 (б)), цвет суспензии незначительно меняется, и, хотя в реакторе образуется гидроксид меди, в этом случае, по цвету суспензии, об этом судить затруднительно.

В последнем случае, когда в реакторе может находиться смесь трех гидроксидов – кальция, железа(III) и меди [123], цвет суспензии приобретает грязно-серый цвет, с буроватым оттенком. Это показывает наличие в суспензии гидроксида железа(III).

На рисунке 3.33 показаны значения pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы суспензий, образовавшихся при внесении в водопроводную воду оксида кальция, железного, медного купоросов и их смеси.



(а)



(б)

Рисунок 3.33 – Значение рН (а) и окислительно-восстановительного потенциала (б) водопроводной воды и жидкой фазы суспензий различного состава

Как видно из рисунка, водопроводная вода характеризуется значениями рН и ОВП, равными 6,85 и +169 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Добавление в воду сначала оксида кальция, а затем железного купороса с образованием осадка светло-бурого цвета (рис. 3.32) приводит к росту значения рН жидкой фазы до 11,7 - 12 при снижении значения ОВП с +169 мВ до -39 мВ (или от +372 мВ до +154 мВ по водородной шкале). Это свидетельствует о наличии в жидкой фазе железосодержащих катионов. Наряду с наличием осадка, предположительно гидроксида железа(III), в жидкой фазе будет устанавливаться равновесие между концентрациями катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} (реакция 3.1), которое и будет контролировать окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы данной суспензии.

Введение в суспензию гидроксида кальция, медного купороса с образованием голубоватого осадка, повышает значение рН с 11,7 до 12, но при этом наблюдается рост окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы с -49 мВ до -3 мВ относительно AgCl электрода сравнения, или от +154 мВ до +206 мВ [123] по водородной шкале. Указанные значения рН и ОВП указывают на наличие в жидкой фазе катионов меди(II).

Введение в суспензию гидроксида кальция смеси железного и медного купоросов при их соотношении 50%/50% в смеси приводит к незначительному росту рН суспензии до 11.85 и большему росту ОВП, по сравнению с его значением для жидкой фазы суспензии гидроксида кальция с -49 мВ до +27 мВ (с +154 мВ до +230 мВ по водородной шкале потенциалов). В данном случае на величину ОВП жидкой фазы смеси суспензий большее влияние оказывают катионы меди(II), чем железа(II) или железа(III).

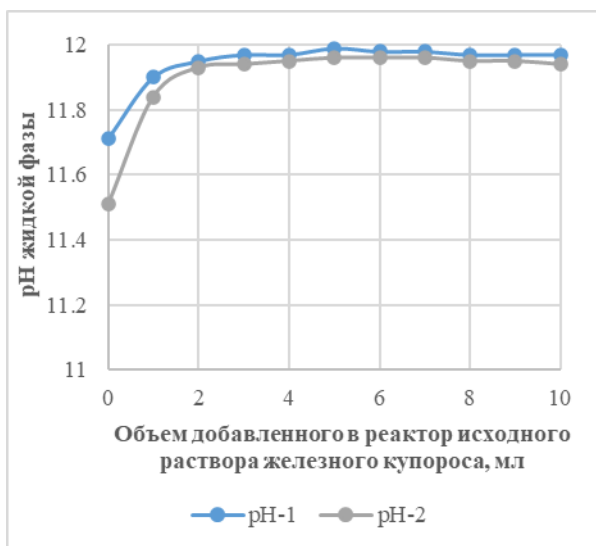
На рисунке 3.34 показаны значения удельной проводимости тех же суспензий.



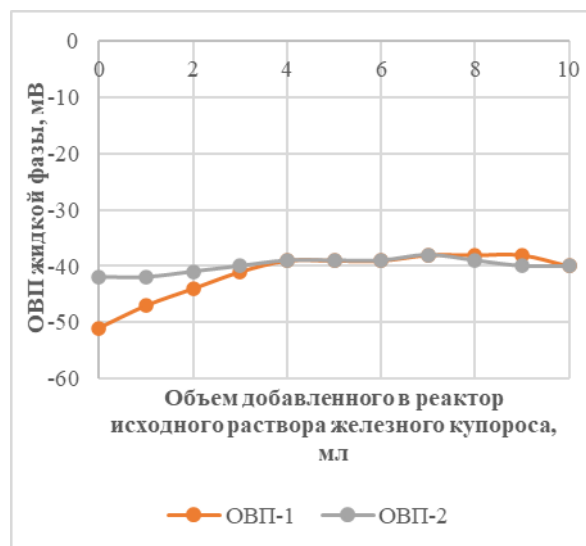
Рисунок 3.34 - Значение удельной проводимости водопроводной воды и жидкой фазы суспензий различного состава

Из рисунка следует, что добавление в водопроводную воду оксида кальция с образованием суспензии его гидроксида приводит к резкому падению удельной проводимости жидкой фазы суспензии с 419 мкСм/см до 3.5 мкСм/см, а присутствие двух других осадков гидроксида железа [123] и меди в реакторе не влияет на удельную проводимость жидкой фазы реактора.

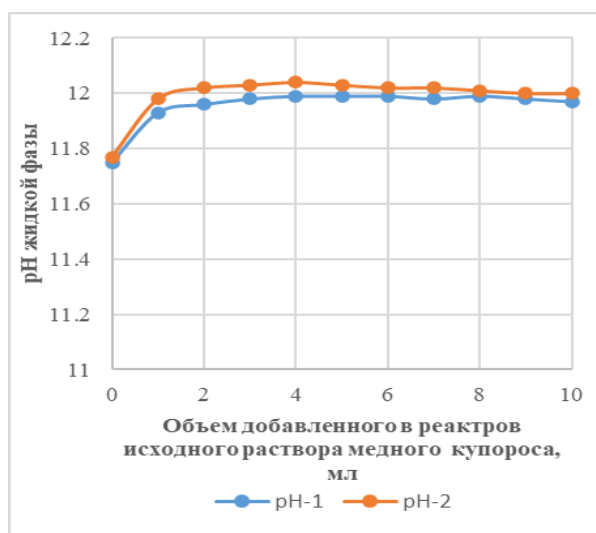
Ниже представлены результаты измерений pH, ОВП и удельной проводимости жидкой фазы реактора, для случая, когда исходный раствор железного, медного купоросов подается в реактор с суспензией гидроксида кальция порционно. Например, в реактор с 500 мл суспензии гидроксида кальция подается последовательно по одному миллилитру исходного раствора либо железного, либо медного купоросов, при общем объеме каждого из них 10 мл (рисунок 3.35).



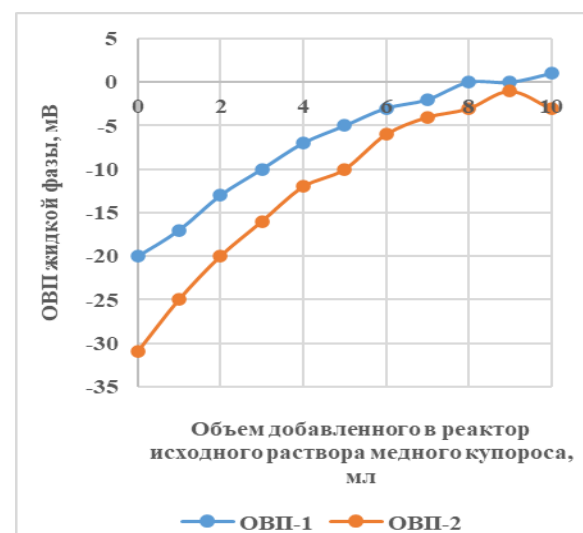
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.35 – Зависимость pH ((а), (в)) и ОВП ((б), (г)) жидкой фазы суспензий от объема добавленного в реактор с суспензией гидроксида кальция исходного раствора железного купороса ((а), (б)) и медного купороса (в), (г).

Анализ рисунка 3.35 показывает, что pH жидкой фазы суспензии контролируется наличием в суспензии гидроксида кальция (pH = 11.5 – 11.8). Введение в суспензию одного из купоросов повышает значение pH до 12, и не зависит от количества добавленного исходного раствора каждого из них.

Иное действие оказывают вводимые в суспензию гидроксида кальция железный и медный купоросы на величину окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы суспензий. Так, ОВП жидкой фазы суспензии гидроксида кальция лежит в пределах -50 - -30 мВ, относительно AgCl электрода сравнения (среднее значение -33 мВ). Добавление в суспензию разных количеств железного купороса стабилизирует значение ОВП на уровне -40 мВ, а введение медного купороса – повышает значение ОВП практически до 0 мВ. То есть,

сблюдается тенденция стабилизации ОВП суспензий гидроксидов железа и меди, установленная в первой части настоящего параграфа, на других уровнях. Можно сказать, что именно разнонаправленное действие вводимой в реактор смеси железного и медного купоросов и приводит к стабилизации ОВП жидкой фазы. Об этом свидетельствуют результаты, представленные на рисунке 3.36.

На рисунке 3.36 изображены зависимости рН (а), ОВП (б) и удельной проводимости (в) жидкой фазы смеси суспензий гидроксидов кальция, железа и меди, образованных в реакторе, при последовательном внесении в водопроводную воду железного, а затем медного купоросов.

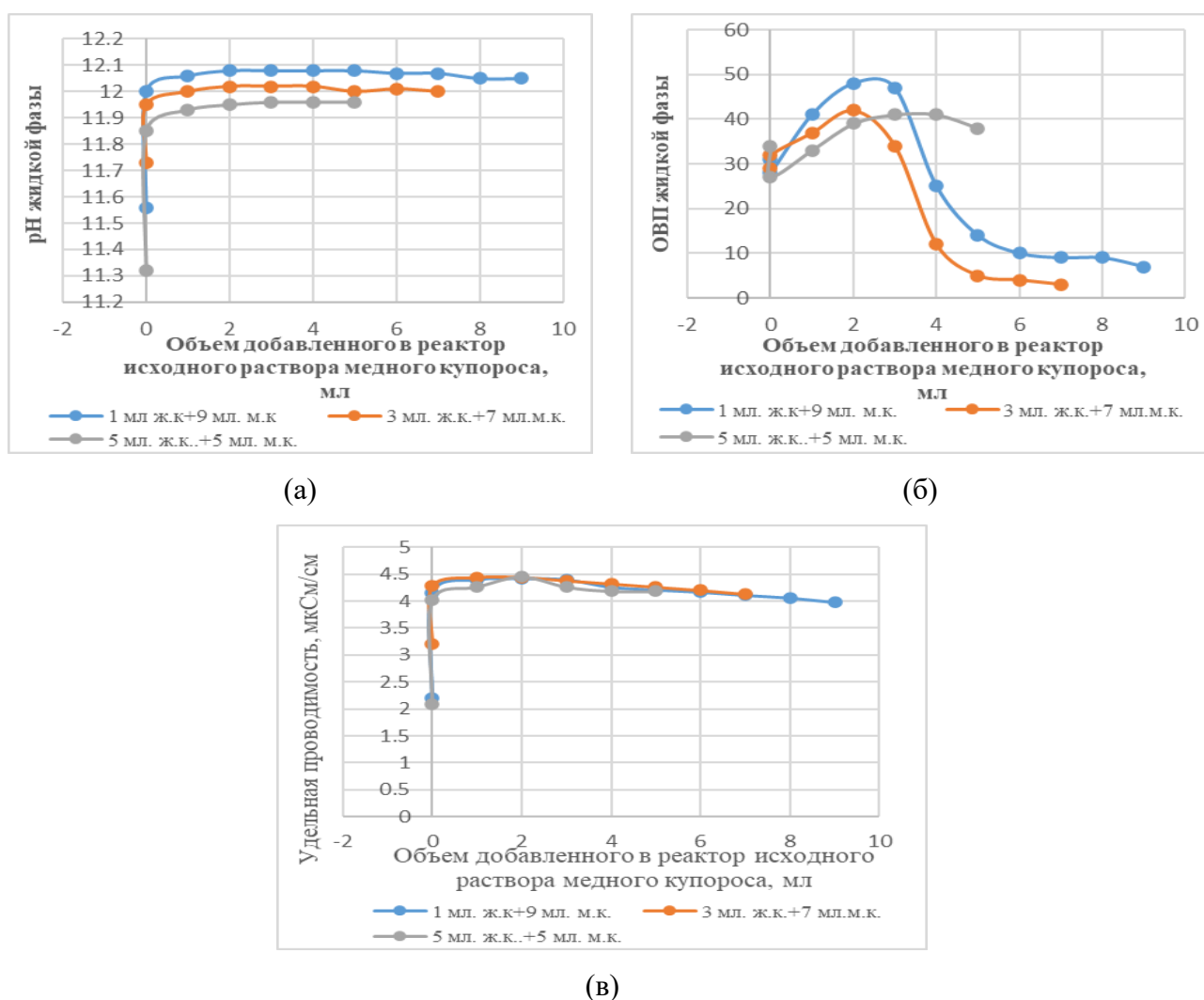


Рисунок 3.36 – Зависимость рН (а), ОВП (б) и удельной проводимости (в) жидкой фазы суспензий от объема вносимого в реактор с гидроксидом кальция сначала железного, а затем медного купоросов.

Из всех представленных на рисунке 3.36 результатов измерений рН, ОВП и удельной проводимости жидкой фазы смеси суспензий обращает на себя внимание зависимость окислительно-восстановительного потенциала жидкой реактора со смесью осадков гидроксида кальция, гидроксида железа и гидроксида меди, которая носит экстремальный

характер. Сам характер кривых определяется как количеством железного купороса, вводимого в суспензию гидроксида кальция, единоразово, так и количеством медного купороса, вводимого порционно. Именно соотношение таких количеств купоросов определяет местоположение экстремума на ривых.

Это еще раз подтверждает наше предположение о возможности управления состоянием жидкой фазы, его рН и окислительно-восстановительного потенциала, вводя в жидкую фазу флотационной пульпы флотируемой медно-цинковой колчеданной руды смесь рабочих растворов железного и медного купоросов в коллективный медно-цинковый цикл флотации.

3.3 Исследование влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на дзета-потенциал поверхности минеральных зерен сфалерита и пирита

В практике проведения исследований взаимодействия реагентов с минеральной поверхностью широко применяют электрохимические методы [Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика –М.: Изд. Дом «Руда и металлы. 2008. -272 С., Фюрстенау М.][116,121]. Теоретические основы таких исследований рассмотрены в [13].

В наших исследованиях использовались измерения дзета-потенциала, возникающего на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле методом электроосмоса.

Дзета-потенциал [77], часто обозначаемый как ζ -потенциал, является мерой электрического потенциала на плоскости скольжения частицы в жидкости. Это дает представление о поверхностном заряде частиц и их стабильности в суспензии.

В контексте флотации, которая является процессом, используемым для разделения гидрофобных частиц от гидрофильных, дзета-потенциал играет определенную роль в понимании взаимодействия минеральной поверхности с флотационными реагентами.

Флотация включает использование реагентов, таких как собиратели, пенообразователи и модификаторы. Дзета-потенциал может помочь оценить эффективность этих реагентов, особенно реагентов-модификаторов, которые изменяют поверхностный заряд зерен минералов и делают возможным или невозможным закрепление на поверхности зерен ионов собирателя, в частности ксантогенат-ионов.

В данной работе измерение дзета-потенциала применено для изучения взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с продуктами гидролиза и диссоциации железного и медного купоросов.

Как уже говорилось, при исследованиях взаимодействия различных флотореагентов с поверхностью минералов применяют два вида измерения дзета-потенциалов – электроосмос (а) и электрофорез (б) (рисунок 3.37).

Применительно к порошкам минералов флотационной крупности более подходит электроосмотический способ измерения дзета-потенциала [М.Фюрстенау][116]. В наших исследованиях применялся электроосмотический способ измерения дзета-потенциала.

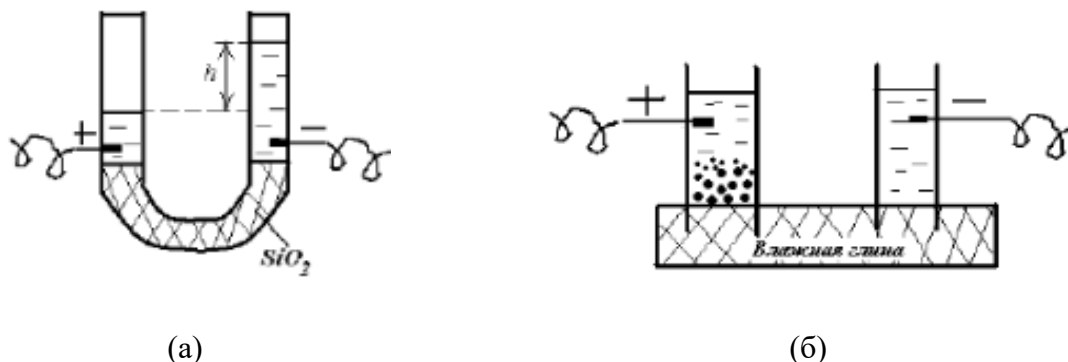


Рисунок 3.37 – Принципиальные схемы измерений дзета-потенциала зерен минералов:

(а) – электроосмос, (б) – электрофорез.

Методика исследований. Навеска порошка сфалерита или пирита массой 1 г. с размером частиц $-0,074$ была перемешана в 50 мл либо дистиллированной воды, либо в растворе железного или медного купоросов, или их смеси, в течение 5 минут. Раствор медного купороса или железного купороса в ячейке, имел концентрацию 2мг/л. Указанная концентрация каждого из купоросов принята из условия соответствия их количества, приходящегося на 1 грамм минерала, исходя из расхода 100 г/т минерала.

При получении раствора со смесью купоросов в реакторе концентрация железного купороса была равна либо 0,5 мг/л и медного купороса – 1,5 мг/л (состав смеси - $0,25\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), либо 1 мг/л железного и 1 мг/л медного купоросов (состав смеси $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Приготовленная таким образом минеральная суспензия фильтровалась, фильтрат заливался в электрохимическую ячейку для измерений дзета-потенциала, помещенного в нее отфильтрованного минерала сфалерита или пирита. Подробности методики исследования изложены в главе 2, параграф 2.2.

Расчет дзета-потенциала проводился по формуле Смолуховского (2.2), приведенной в главе 2.

Результаты исследований.

На рисунке 3.38 показано значение дзета-потенциала сфалерита, обработанного дистиллированной водой и растворами различного состава.

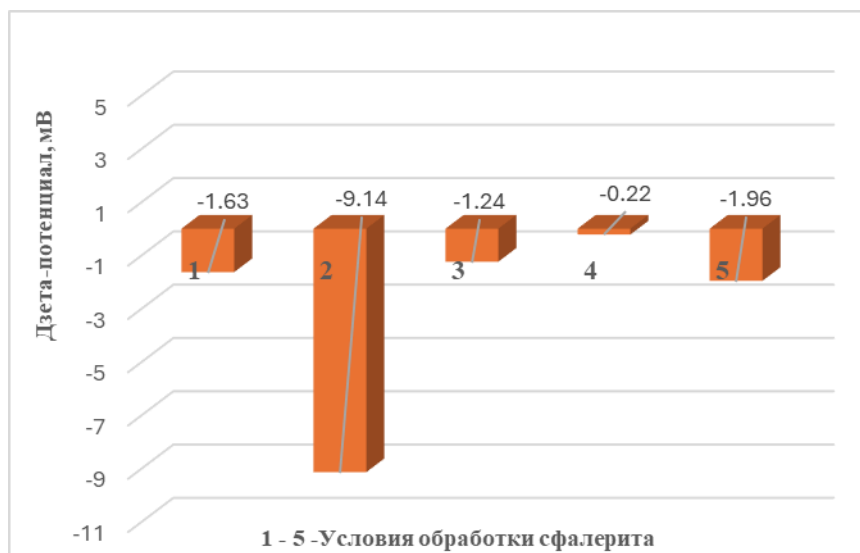


Рисунок 3.38 – Дзета-потенциал сфалерита в растворах различного состава:

1 – минерал в дистиллированной воде, 2 – в растворе железного купороса, 3 – в растворе медного купороса, 4 – в растворе смеси железного и медного купороса в соотношении $0,25 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25%/75%), 5 – в растворе смеси железного и медного купороса в соотношении $0,5 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50%/50%)

Анализ рисунка 3.38 показывает, что дзета-потенциал сфалерита, обработанного дистиллированной водой и растворами приведенных выше составов имеют отрицательные значения. Это свидетельствует о сосредоточении отрицательно заряженных ионов в диффузном слое ДЭС в области плоскости скольжения.

Наименьшее значение дзета-потенциала сфалерита наблюдается в растворе железного купороса с концентрацией 2 мг/л. В этом случае дзета-потенциал сфалерита равен -9.14 мВ. Наибольшее значение дзета-потенциала наблюдается в случае обработки частиц сфалерита раствором со смесью железного и медного купоросов, в соотношении 25%/75%. В этом случае значение дзета-потенциала близко к нулю и составляет -0.22 мВ.

При соотношении концентраций тех же купоросов 50%/50% в растворе, дзета-потенциал уменьшается до значения -1,96 мВ.

Отсюда можно сделать вывод о том, что наименьший положительный заряд имеет поверхность зерен сфалерита при их обработке раствором со смесью железного и медного купоросов в соотношении 25%/75%, а наибольший – при обработке зерен сфалерита раствором железного купороса.

В процессе измерений дзета-потенциала так же контролировались рН, окислительно-восстановительный потенциал и удельная проводимость всех растворов (рисунок 3.39). Представленные на рисунке значения измеренных величин соответствуют состоянию растворов, после их контакта с минералом.

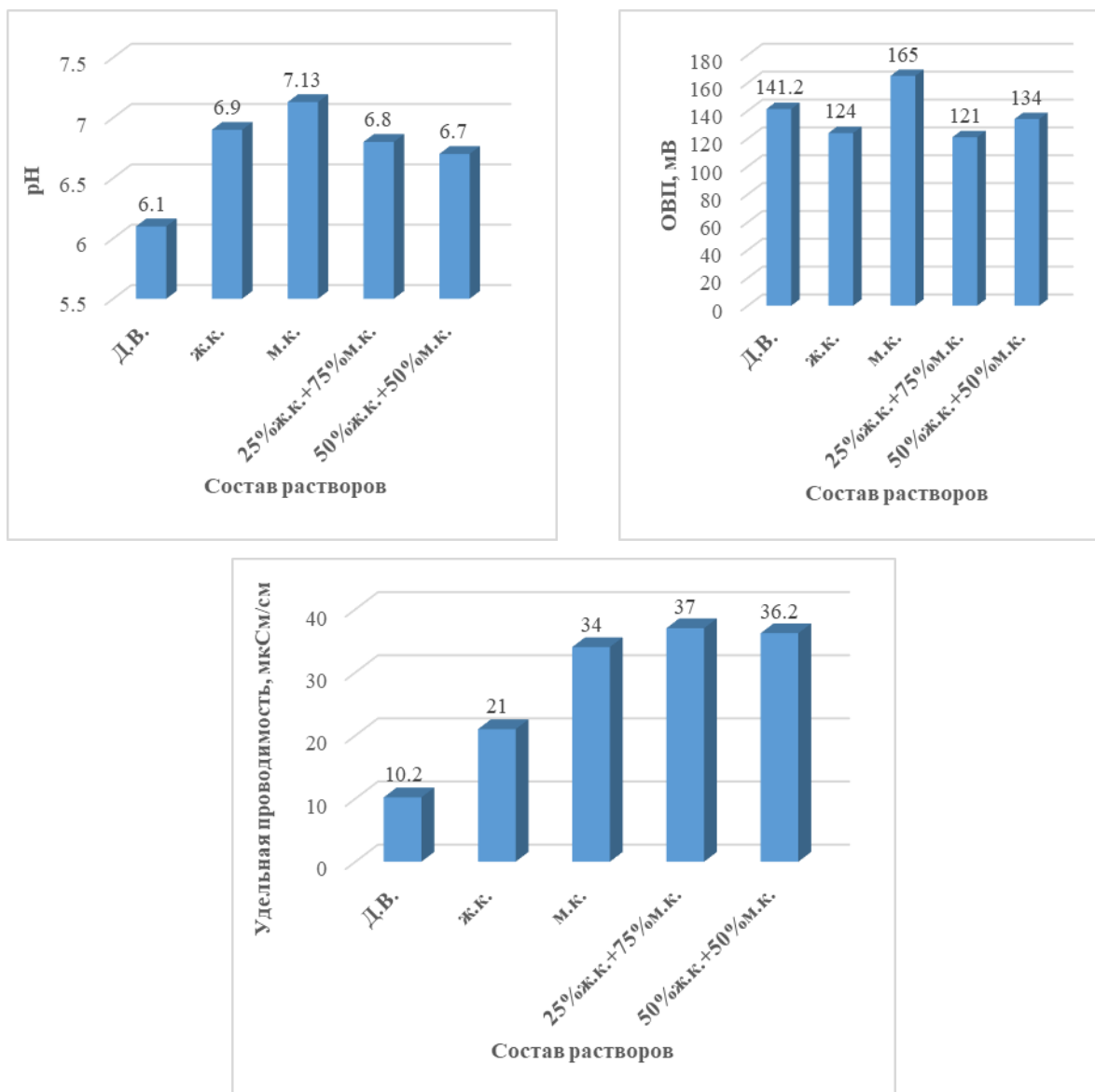


Рисунок 3.39. – Зависимость рН, ОВП и удельной проводимости растворов, используемых при измерениях дзета-потенциала сфалерита от их состава

Приведенные на рисунке 3.39 значения рН и окислительно-восстановительного потенциала в целом соответствуют выводам, сделанным в параграфе 3.2, несмотря на то, что данные исследования проводились на дистиллированной воде. Как и следовало ожидать, наибольшие значения рН и ОВП наблюдаются в растворе медного купороса.

Кроме сфалерита, подобные исследования проводились и на пирите. Результаты измерений дзета-потенциала порошков пирита в дистиллированной воде и в аналогичных растворах железного, медного купоросов и их смесей представлены на рисунке 3.40.

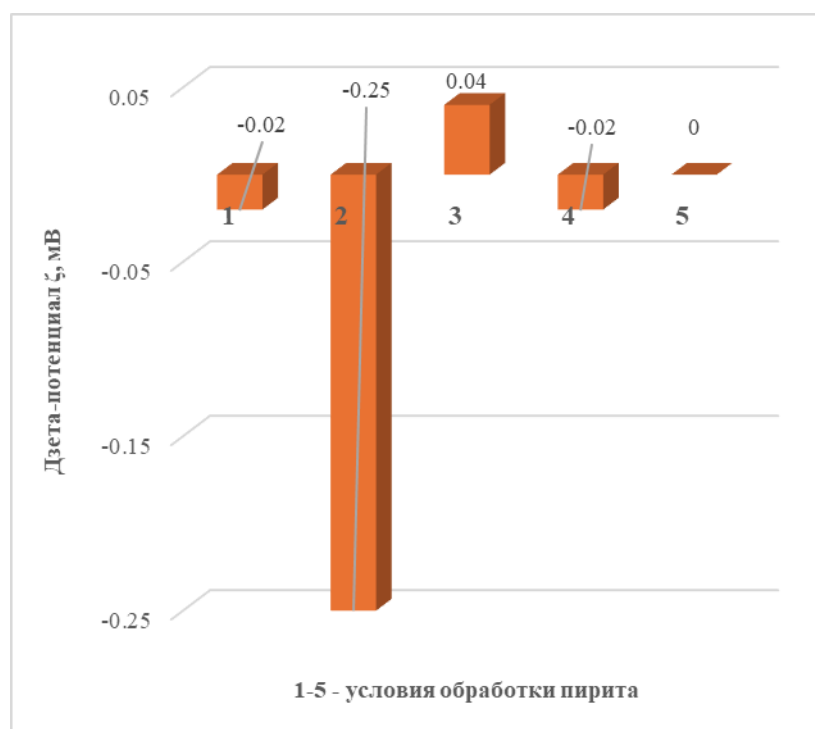


Рисунок 3.40 – Дзета-потенциал пирита в растворах различного состава:

1 – минерал в дистиллированной воде, 2 – в растворе железного купороса, 3 – в растворе медного купороса, 4 – в растворе смеси железного и медного купороса в соотношении $0,25 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25%/75%), 5 – в растворе смеси железного и медного купороса в соотношении $0,5 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50%/50%)

Анализ рисунка 3.40 показывает, что в отличие от сфалерита, наблюдается перезарядка поверхности зерен пирита при их контакте с растворами различного состава. Так, дзета-потенциал пирита, обработанного дистиллированной водой и раствором железного купороса имеет отрицательное значение. Это свидетельствует о сосредоточении отрицательно заряженных ионов в диффузном слое ДЭС в области плоскости скольжения.

Замена раствора железного купороса на раствор медного купороса приводит к перезарядке поверхности пирита. Об этом свидетельствует измеренное значение дзета-потенциала, равное +0,04 мВ. При использовании растворов со смесью железного и медного купоросов при их соотношении 25%/75% в смеси меняет знак дзета-потенциала с положительного на отрицательный, который равен -0,02 мВ. Переход к раствору со смесью 50%/50% делает поверхность зерен пирита нейтральной.

Отсюда можно сделать вывод о том, что в отличие от сфалерита, заряд зерен пирита может быть, как отрицательным, так и положительным в зависимости от состава раствора, с которым контактирует пирит.

Так же как при работе со сфалеритом, в процессе измерений дзета-потенциала пирита, контролировались рН, окислительно-восстановительный потенциал и удельная проводимость

всех растворов (рисунок 3.41). Представленные на рисунке значения измеренных величин соответствуют состоянию растворов, после их контакта с минералом.

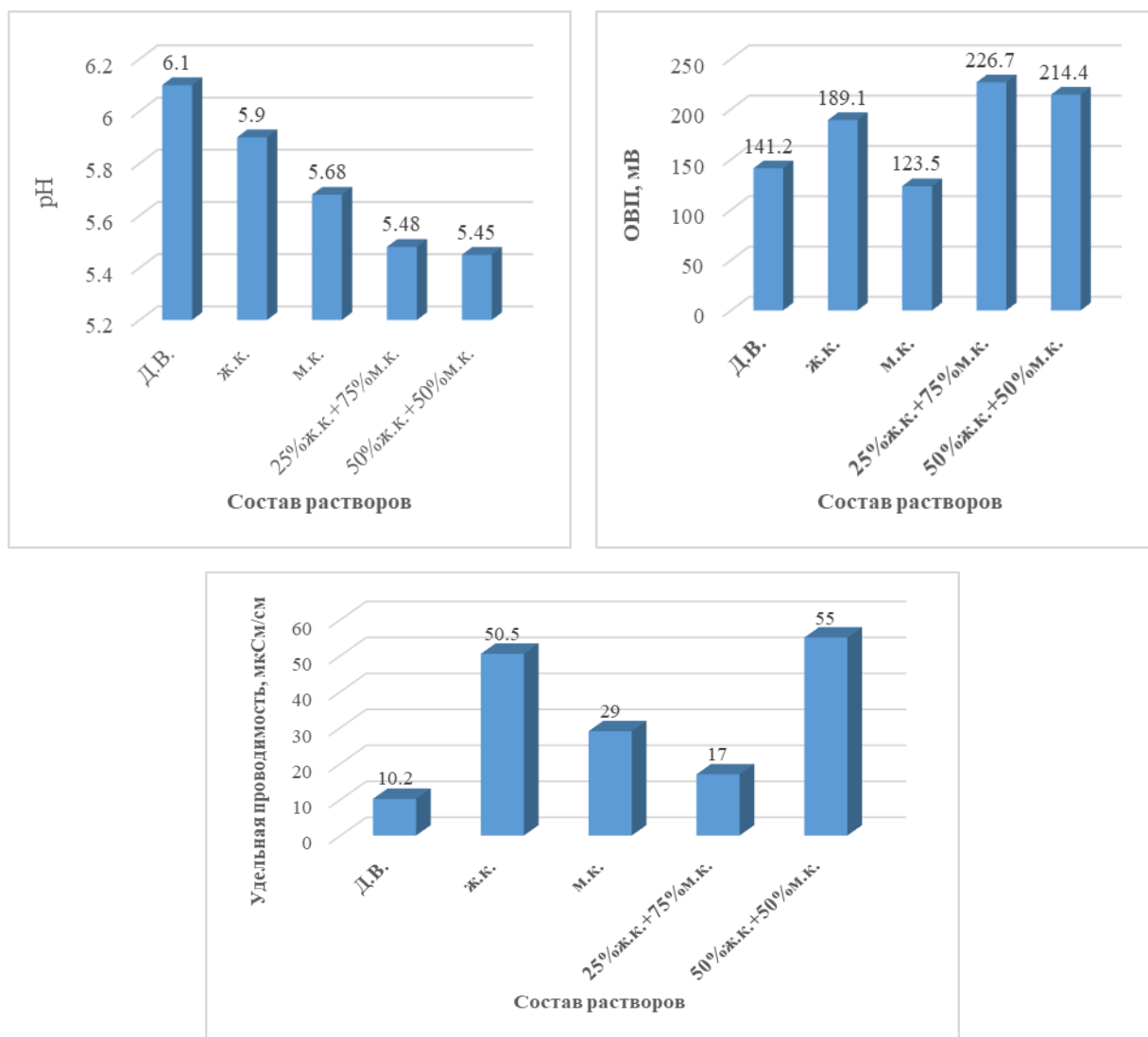


Рисунок 3.41 – Зависимость pH, ОВП и удельной проводимости растворов, используемых при измерениях дзета-потенциала пирита от их состава

Приведенные на рисунке 3.41 значения pH и окислительно-восстановительного потенциала отличаются от аналогичных значений, полученных при работе со сфалеритом (рисунок 3.39). При работе с пиритом, растворы имеют более низкие значения pH. При этом, наиболее низкое pH имеют растворы со смесью двух купоросов на уровне 5,48 – 5,45.

Аналогично это проявляется и на окислительно-восстановительном потенциале тех же растворов. Наибольшее значение ОВП наблюдается у раствора смеси купоросов железа и меди с соотношением 25%/75%. В этом случае ОВП раствора достигает значения +227 мВ относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Таким образом, измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя зерен сфалерита и пирита в растворах железного и медного купоросов и их смесей показали различие зарядов поверхности зерен этих минералов по знаку и величине. Для сфалерита

дзета-потенциал имеет отрицательное значение, что свидетельствует о положительном заряде самой поверхности его зерен. Такой знак поверхности может способствовать закреплению на поверхности зерен минерала анионных сульфгидрильных собирателей и приводить к флотации сфалерита. В то же время, для пирита наблюдается перезарядка поверхности при введении его зерен в контакт с раствором медного купороса с положительного знака заряда на отрицательный и отсутствие заряда поверхности при обработке пирита смесью железного и медного купоросов при их соотношении в смеси 50%/50%.

Следовательно, использование раствора железного купороса, раствора медного купороса и смеси этих растворов в процессе флотации может улучшать флотацию сфалерита и ухудшать флотацию пирита.

3.4 Исследование влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на гидрофобизацию сфалерита и пирита бутиловым ксантогенатом калия.

Основная цель диссертации предполагает изучение влияния композиций металлосодержащих модификаторов поверхности зерен минералов, составляющих минеральный комплекс медно-цинковых колчеданных руд. Как показано выше (параграф 3.1), поверхность зерен сфалерита и пирита взаимодействует с такими реагентами-модификаторами, как железный и медный купорос, что должно приводить к активации поверхности этих минералов и, как следствие, к улучшению флотации, особенно сфалерита ксантогенатами щелочных металлов.

В [13] однозначно показано, что флотирруемость минералов определяется энергией смачивания их поверхности водой или воздухом, или значением вектора удельного поверхностного натяжения на границе раздела вода - воздух и длиной трехфазного периметра смачивания (ТПС). Направление вектора зависит от величины косинуса краевого угла смачивания [55].

Краевой угол смачивания в процессе флотации является критическим параметром, который влияет на смачиваемость минералов и, следовательно, на их эффективность разделения. В флотации минералы разделяются на основе их различий в гидрофобности. Краевой угол смачивания — это мера этой гидрофобности и определяется как угол, образуемый в точке контакта, где встречаются жидкая, твердая и газовая фазы [3.14]. Это помогает определить смачиваемость поверхности минерала определенной жидкостью, обычно водой, в процессах флотации.

Традиционно [103], краевой угол смачивания определяется двумя способами: либо нанесением капли дистиллированной воды на поверхности шлифа минерала на воздухе [55], либо посадкой пузырька воздуха на ту же поверхность шлифа в воде. При этом, поверхность шлифа может быть подвергнута обработке различными флотационными реагентами.

В настоящей работе была применена другая методика подготовки поверхности минералов к измерению краевого угла смачивания, используемая ранее при изучении химически неоднородных поверхностей твердых тел [55].

Методика проведения исследований. В качестве твердого тела [55] использовалась таблетка спрессованного порошка минерала, крупностью $-0,044 + 0$ мм и массой 2 г, предварительного обработанного раствором либо железного купороса, либо медного купороса, либо их смесью (параграф 3.1, 3.2). Обработанная таким образом навеска минерала отфильтровывалась и сушилась на воздухе. Прессование таблеток осуществлялось на гидравлическом прессе в цилиндрической пресс-форме с диаметром пуансона 0.02 м при давлении 628 мегапаскаль.

После этого таблетка помещалась в стеклянную кювету, в которую заливалась либо дистиллированная вода, либо раствор бутилового ксантогената калия заданной концентрации. Время контакта таблетки с раствором составляло 10 минут.

Кювета помещалась на предметный столик прибора, аналогичного прибору П.А.Ребиндера, снабженного видеокамерой. Это позволяло снимать изменение краевого угла смачивания во времени.

Второй особенностью методики было то, что на поверхность таблетки при помощи микрошприца сажалась капля органической аполярной жидкости, аналогично тому, как это было сделано при изучении смачиваемости поверхности таблеток диксантогенидом [58]. В качестве органической жидкости выступал ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга) [74].

В процессе контактирования поверхности таблетки с дистиллированной водой или раствором ксантогената, было замечено выделение мелких пузырьков воздуха на поверхности таблетки (рисунок 3.42).



(а)



(б)

Рисунок 3.42 – Вид поверхности таблетки сфалерита с пузырьками воздуха в дистиллированной воде (а) и в растворе бутилового ксантогената калия (б)

[55]

Появление пузырьков воздуха на поверхности таблеток можно объяснить наличием пор в объеме таблеток, заполненных воздухом и его вытеснением на

поверхности таблеток либо дистиллированной водой (а), либо раствором бутилового ксантогената калия [55].

Обращает на себя внимание то, что на поверхности таблетки, помещенной в дистиллированную воду пузырьки имеют разный размер, а в растворе бутилового ксантогената калия их размер близок друг к другу. Первое может свидетельствовать о том, что от поверхности таблетки в дистиллированной воде крупные пузырьки отрываются, а на поверхности таблетки, помещенной в раствор бутилового ксантогената калия пузырьки воздуха закрепляются. Это является признаком разной степени гидрофобности поверхности таблеток, помещенных в дистиллированную воду и в раствор бутилового ксантогената калия.

Так как капля дистиллированной воды, помещенная на поверхность таблетки может впитываться в объем таблетки, то применение первого способа измерения краевого угла смачивания (капля воды на поверхности таблетки на воздухе), становится невозможным. При втором способе измерения возможно слияние микропузырьков воздуха, вытесненного из пор с пузырьком, наносимым в воде на поверхность таблетки, что тоже уменьшает надежность данного метода.

Поэтому в работе был применен метод исследования краевого угла смачивания при нанесении на очищенную от пузырьков воздуха поверхность таблетки либо в воде, либо в растворе БКК, путем нанесения на поверхность аполярной органической жидкости в виде капли (рисунок 3.43)



Рисунок 3.43 – Капля ТГКК на поверхности таблетки сфалерита в дистиллированной воде.

После нанесения капли ТГКК на поверхность таблетки минерала включалась видеокамера и производилась видеосъемка капли в течение 75 секунд. Запись изображения проводилась на компьютере. Это позволило проследить растекание капли на поверхности таблетки. После раскадровки видеофильма, соответствующей 15, 30, 45 секундам, фотографии обрабатывались ППП «Фотошоп» с использованием опции «линейка», позволяющей провести касательную к поверхности капли в точке контакта трех фаз – дистиллированной воды, ТГКК и минерала, и при помощи той же опции определить краевой угол смачивания θ . Отсчет значения краевого угла смачивания проводился через воду.

Результаты исследований на сфалерите.

На рисунке 3.44 представлены значения краевого угла смачивания поверхности таблеток, изготовленных из порошка сфалерита, обработанного растворами содержащими железный купорос, медный купорос и их смесь, помещенных в дистиллированную воду и в раствор бутилового ксантогената калия.

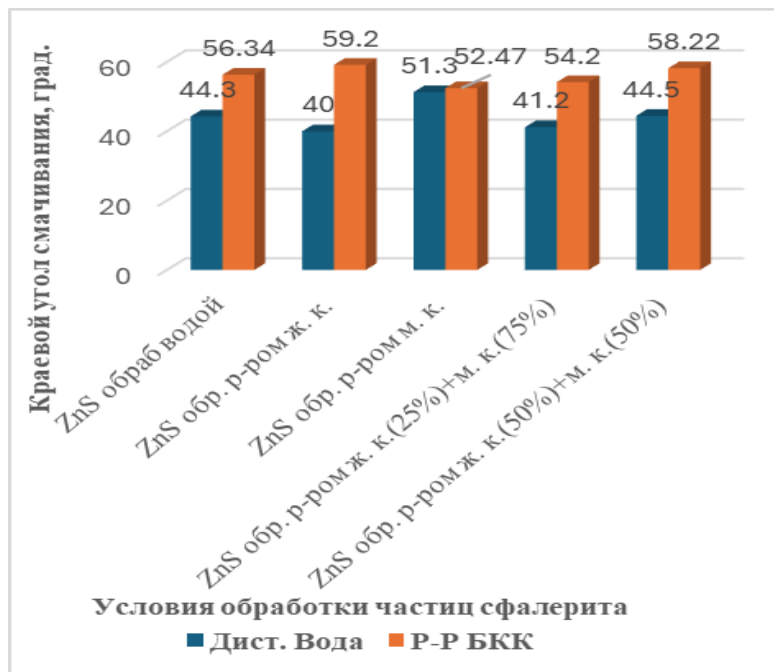


Рисунок 3.44 – Краевой угол смачивания таблеток сфалерита в дистиллированной воде и растворе бутилового ксантогената калия

Анализ рисунка 3.44 показывает, что независимо от состава растворов, которыми обрабатывался порошок сфалерита перед прессованием из него таблетки, краевой угол смачивания поверхности таблетки органической жидкостью ТГКК в дистиллированной воде меньше, чем в растворе бутилового ксантогената калия. Наибольший краевой угол в дистиллированной воде определен на таблетке, спрессованной из обработанного раствором медного купороса порошка сфалерита. Он составляет $51,3^{\circ}$. Наименьший краевой угол определен на таблетке, спрессованной из порошка сфалерита, обработанного раствором железного купороса, и он равен 40° .

В растворе бутилового ксантогената калия наибольший краевой угол - 59° наблюдается на поверхности таблетки, спрессованной из порошка сфалерита, обработанного раствором железного купороса. Практически такая же гидрофобность ($\theta=58.2^{\circ}$) наблюдается случае, когда порошок сфалерита обработан раствором смеси железного и медного купороса в соотношении 50%/50%. Первое подтверждает активирующее действие малых расходов железного купороса при флотации цинка из медно-цинковых руд [Наинг][83], а второе - свидетельствует о том, что смесь железного и медного купоросов существенно активирует

взаимодействие ксантогенат- ионов с поверхностью таблетки, что подтверждено результатами флотации колчеданной медно-цинковой руды, изложенными ниже в главе 4.

На рисунке 3.45 приведены фотографии таблеток сфалерита с нанесенной на их поверхность капли ГТКК в дистиллированной воде (а) и в растворе БКК (б) в случае прессования таблеток из порошка сфалерита, обработанного раствором железного купороса. Фотографии получены в результате раскадровки видео фильмов, произведенной на 15-той, 30-той, 45-той и 60-той секундах съемки.

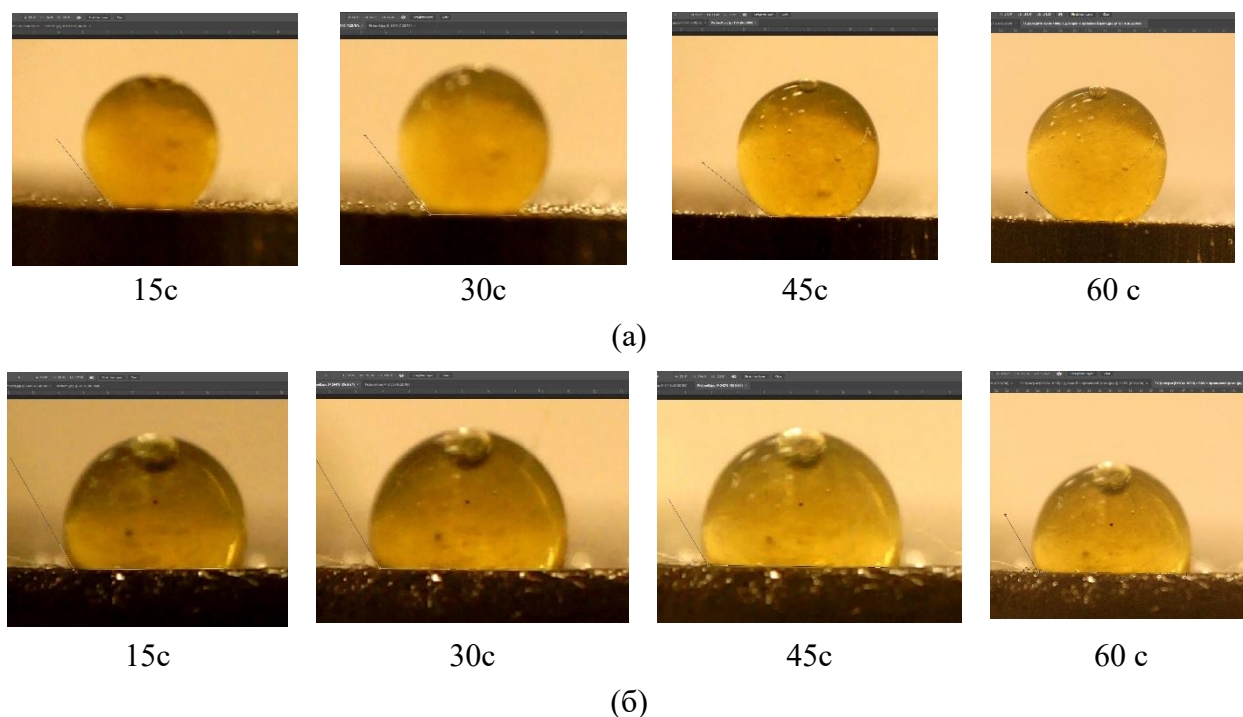


Рисунок 3.45 – Фотографии таблеток сфалерита с нанесенной на их поверхность капли ГТКК в дистиллированной воде (а) и в растворе БКК

Из фотографий наглядно видно, за указанный период съемки, в дистиллированной воде трехфазный периметр смачивания капли уменьшается, соответственно уменьшается и краевой угол смачивания. В растворе бутилового ксантогената калия к 45-той секунде практически заканчивается растекание капли по поверхности таблетки.

Однозначно установить природу поверхности, т.е. является ли она гидрофильной или гидрофобной, можно используя явление «избирательного смачивания» [Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк. – Минск : БГТУ, 2011. – 317 с. ISBN 978-985-530-054-1.] [69](рисунок 3.46).

На рисунке 3.46 изображено смачивание поверхности твердого – в нашем случае таблетки минерала, - полярной (В - вода) и неполярной (М - ГТКК) жидкостями. Случай (а) – поверхность гидрофильна, случай (б) - поверхность гидрофобна. Именно этому случаю соответствуют фотографии приведенные на рисунке 3.45.

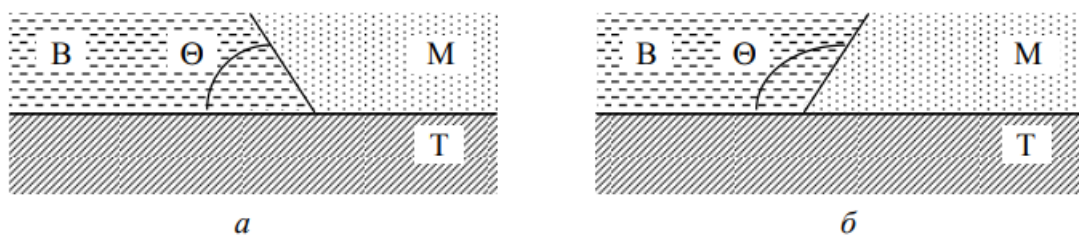


Рисунок 3.46 – Избирательное смачивание поверхности твердого полярной и апольярной жидкостями [Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк. – Минск : БГТУ, 2011. – 317 с. ISBN 978-985-530-054-1.][69]

Применительно к рассмотренному случаю, - нанесение капли органической жидкости на поверхность твердого в воде, справедливо уравнение Дюпре-Юнга, имеющее следующий вид:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж1-ж2}} * (1 + \cos\theta), \quad (3.4.1)$$

Где: $W_{\text{адг}}$ – удельная работа адгезии апольярной жидкости к поверхности твердого, дж/м²,

$\sigma_{\text{ж1-ж2}}$ – удельная свободная поверхностная энергия границы раздела полярная жидкость – апольярная жидкость (дистиллированная вода – ГТКК), дж/м²,

θ - краевой угол смачивания поверхности твердого апольярной жидкостью в полярной жидкости, градусы.

Исходя из физического смысла уравнения Дюпре, оно может иметь вид:

$$W_{\text{адг}} = 0,5 W_{\text{ког}} * (1 + \cos\theta), \quad (3.4.2),$$

который позволяет оценить соотношение работ адгезии жидкости к поверхности твердого ($W_{\text{адг}}$) и когезии молекул внутри капли той же жидкости, смачивающей поверхность твердого ($W_{\text{ког}}$) (3.4.3)

$$W_{\text{адг}} / W_{\text{ког}} = 0.5 * (1 + \cos\theta), \quad (3.4.3)$$

В нашем случае, под поверхностью твердого понимается поверхность таблетки, спрессованной из порошка сфалерита, после его обработки растворами железного или медного купоросов, или их смеси.

Таким образом, уравнение 3.4.3 позволяет оценить соотношение работ адгезии и когезии в том случае, когда не известно значение удельной свободной поверхностной энергии на границе раздела вода – органическая жидкость, т. е. оценить смачиваемость поверхности твердого органической жидкостью в воде.

Согласно методики, сама таблетка помещается в кювету и кювета заполняется дистиллированной водой, которая и является полярной жидкостью, апольярная органическая жидкость в виде капли ГТКК наносится на поверхность таблетки, т.е. она вытесняет воду с

части поверхности, образуя сидящую на поверхности таблетки каплю. Так как во всех экспериментах использовалась одна и та же дистиллированная вода и ГТКК, то различие в краевом угле смачивания и его косинусе будет являться признаком изменения удельной работы адгезии аполярной жидкости к поверхности таблетки сфалерита.

На рисунке 3.47 представлены распределения соотношений работ адгезии и когезии ГТКК на поверхности таблетки, спрессованной из порошка сфалерита, обработанного растворами разного состава, в доде и в растворе бутилового ксантогената калия.

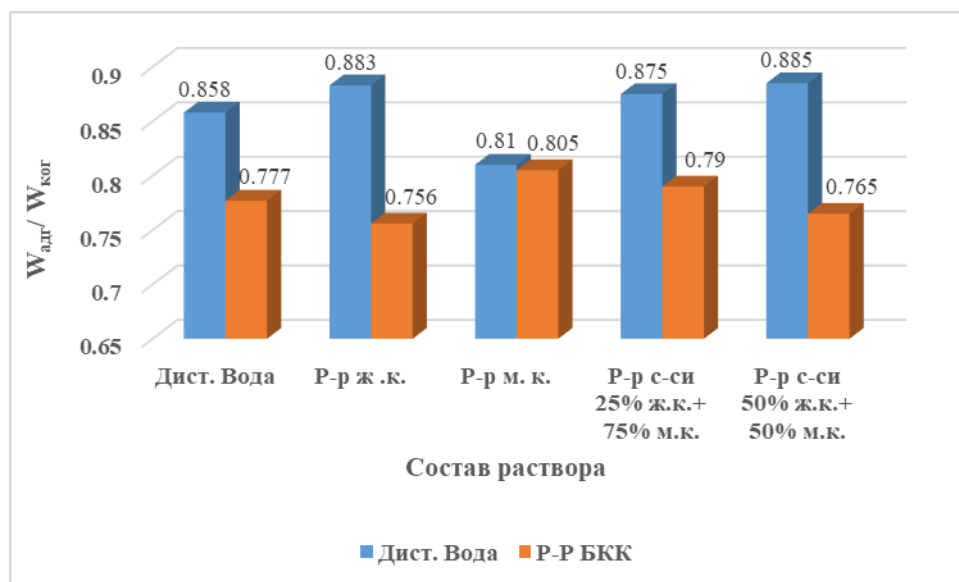


Рисунок 3.47 – Соотношение работ адгезии и когезии при смачивании поверхности таблетки сфалерита каплей ГТКК в дистиллированной воде и в растворе бутилового ксантогената калия

Из рисунка видно, что обработка поверхности зерен сфалерита растворами железного и медного купоросов и их смеси перед прессованием таблетки практически не влияет на смачиваемость поверхности таблетки дистиллированной водой. То есть такая обработка поверхности зерен не влияет на их гидрофобность. Об этом свидетельствует значение отношения $W_{адг}/W_{ког}$ на уровне 0.81 – 0.88.

Обработка поверхности таблетки раствором бутилового ксантогената калия приводит к различной степени гидрофобизации поверхности таблеток, которая зависит от условий предварительной обработки зерен сфалерита растворами, содержащими купоросы железа и меди. То есть, продукты гидролиза и диссоциации железного и медного купоросов активируют поверхность зерен сфалерита и усиливают их взаимодействие с ксантогенат-ионами. Наиболее контрастно это проявилось в случае предварительной обработки зерен сфалерита раствором железного купороса $W_{адг}/W_{ког}$ снизилось со значения 0.88 до 0.75 и или раствором смеси железного и медного купоросов при их соотношении 50%/50. В этом случае произошло снижение $W_{адг}/W_{ког}$ с 0.885 до 0.765.

Таким образом, выполненные исследования влияния предварительной обработки поверхности зерен сфалерита купорос содержащими растворами на дальнейшую их гидрофобизацию бутиловым ксантогенатом, показало, что предлагаемая в работе смесь железного и медного купоросов при их соотношении в смеси 50% железного и 50% медного купоросов способствует большей гидрофобизации поверхности таких зерен бутиловым ксантогенатом калия.

Результаты исследований на пирите.

При исследовании действия тех же металлосодержащих реагентов-модификаторов поверхности минеральных зерен пирита использовалась та же методика, что и для сфалерита, подробно описанная в начале этого параграфа.

Однако, при прессовании порошка пирита обнаружено растрескивание спрессованной таблетки при изъятии ее из прсс-формы, чего не наблюдалось на сфалерите. Поэтому все измерения краевых углов смачивания проводились на не разрушившихся частях талеток (рисунок 3.48).

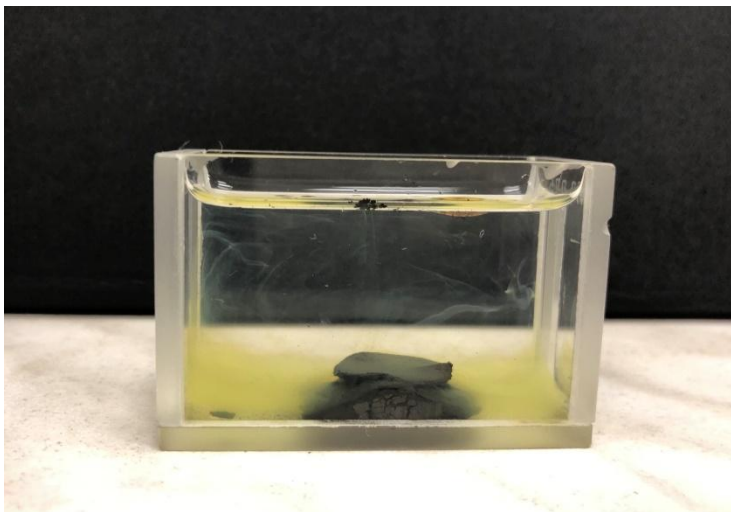
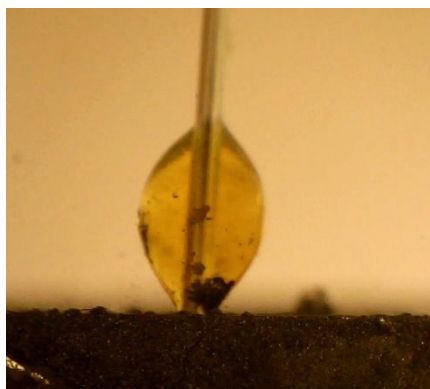


Рисунок – 3.48 фотография не разрушенной части таблетки пирита в растворе бутилового ксантогената калия

При нанесении капли ГТКК на поверхность фрагментов таблетки пирита во всех исследованных случаях ни в дистиллированной воде, ни в растворе бутилового ксантогената калия не наблюдается устойчивого закрепления капли на поверхности таблетки (рисунок 3.49).



(a)

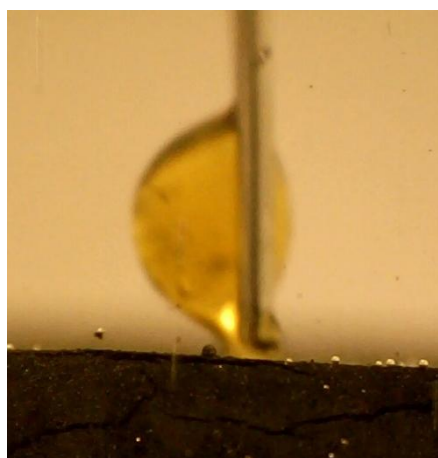


(б)

Рисунок 3.49 - Фотография капли ГТКК на поверхности таблетки пирита, из его зерен, обработанных дистиллированной водой, в дистиллированной воде (а) и в растворе бутилового ксантогената калия (б)

На фотографии видна «шейка» капли, которая образуется при ее отрыве от поверхности таблетки. Аналогичные явления наблюдаются и на таблетках, изготовленных из зерен пирита, обработанных растворами железного, медного купоросов или их смеси.

Хотя, при нанесении капли ГТКК на поверхность фрагмента таблетки из зерен пирита, предварительно обработанных раствором со смесью железного и медного купоросов, в растворе БКК на поверхности капли наблюдаются шламы пирита (рисунок 3.50).



(a)



(б)

Рисунок 3.50 - Фотография капли ГТКК на поверхности таблетки пирита, из его зерен, обработанных раствором смеси железного и медного купоросов, взятых в соотношении 50%/50%, в дистиллированной воде (а) и в растворе бутилового ксантогената калия (б) [55]

Из сравнения рисунков 3.49 и 3.50 видно, что обработка поверхности зерен пирита смесью железного и медного купоросов оказывает некоторое активирующее действие на закрепление собирателя на поверхности таких зерен, и, не смотря на то, что сама капля ГТКК не закрепляется на поверхности таблетки в растворе собирателя, на поверхности капли видны мелкие шламистые частицы пирита.

Говоря о пирите, можно сделать вывод о том, что [55] обработка поверхности зерен пирита растворами железного, медного купоросов и их смеси не приводит к существенной активации поверхности зерен при их дальнейшем контакте с ксантогенат- ионами, находящихся в растворе БКК, находящемся в кювете с таблеткой пирита.

По результатам выполненных исследований на сфалерите и пирите можно сделать следующие выводы:

1. предварительная обработка поверхности зерен сфалерита купорос-содержащими растворами оказывает активирующее действие на их дальнейшую гидрофобизацию бутиловым ксантогенатом, особенно это проявилось при использовании смеси железного и медного купоросов при их соотношении в смеси 50% железного и 50%,

2. обработка поверхности зерен пирита растворами железного, медного купоросов и их смеси не приводит к существенной активации поверхности зерен при их дальнейшем контакте с ксантогенат- ионами, находящихся в растворе БКК, находящемся в кювете с таблеткой пирита.

Выводы по главе – 3

Выполнены лабораторные исследования различных физических и физико-химических исследований процесса взаимодействия металлосодержащих реагентов-модификаторов поверхности двух основных минералов, входящих в состав медно-цинковых колчеданных руд – сфалерита и пирита. Полученные результаты приводят к следующим выводам:

1. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии специально подготовленных порошковых проб сфалерита и пирита, установлен факт адсорбции катионов меди и железа на поверхности этих минералов при обработке проб растворами медного и железного купоросов. Для более точного подтверждения данного факта требуется проведение более детальных физических исследований с применением РФЭС оже-спектроскопии.

2. Методом измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя методом электроосмоса зерен сфалерита и пирита в растворах железного и медного купоросов и их смесей показано различие зарядов поверхности зерен этих минералов по знаку и величине; исходя из полученных значений дзета-потенциала, который для сфалерита имеет отрицательное значение, поверхность его зерен заряжена положительно, что может способствовать закреплению на поверхности зерен минерала анионных сульфгидрильных собирателей и приводить к флотации сфалерита. В то же время, для пирита наблюдается перезарядка поверхности при приведении его зерен в контакт с раствором медного купороса с положительного знака заряда на отрицательный и отсутствие заряда поверхности. Если же поверхность зерен пирита контактирует с раствором со смесью железного и медного

купоросов с соотношением 50%/50%, то она становится электронейтральной. Следовательно, использование раствора железного купороса, раствора медного купороса и смеси этих растворов в процессе флотации может улучшать флотацию сфалерита и ухудшать флотацию пирита.

3. Выполненные исследования влияния предварительной обработки поверхности зерен сфалерита купорос содержащими растворами на дальнейшую их гидрофобизацию бутиловым ксантогенатом, показало, что предлагаемая в работе смесь железного и медного купоросов при их соотношении в смеси 50% железного и 50% медного купоросов способствует большей гидро фобизации поверхности таких зерен бутиловым ксантогенатом калия.

4. Обработка поверхности зерен пирита растворами железного, медного купоросов и их смеси не приводит к существенной активации поверхности зерен при их дальнейшем контакте с ксантогенат- ионами, находящихся в растворе БКК, находящемся в кювете с таблеткой пирита.

5. В результате выполненных исследований процессов, сопровождающих растворение металлосодержащих реагентов-модификаторов, таких как железный, медный купоросы и их смесь установлено, что при внесении в водопроводную воду каждого из купоросов наблюдается закономерное снижение рН в относительно-кислую область значений. Это свидетельствует о протекании реакций гидролиза обоих купоросов (реакции гидролиза приведены в начале данного параграфа). Измеренные начальные значения рН растворов существенно выше рН начала осаждения катионов меди(II) ($pH_{н.о.} = 6.2$), близко ($pH_{н.о.} = 7.5$) - для катионов железа(II), и существенно ниже – для катионов железа(III) ($pH_{н.о.} = 2.3$) в виде соответствующих гидроксидов меди(II), железа(II) и железа(III). Об этом же свидетельствует и вид осадков, образующихся в реакторе.

6. Введении указанных купоросов в реактор с водопроводной водой наблюдается разнонаправленное изменение окислительно-восстановительного потенциала растворов и жидкой фазы суспензий, образовавшихся в реакторе. Так, при введении в реактор железного купороса происходит смещение ОВП в восстановительную область своих значений, а медного купороса – в окислительную.

7. Наличие смеси осадков гидроксида железа(III) и гидроксида меди(II) приводит к стабилизации значений рН и ОВП жидкой фазы смеси гидроксидов железа(III) и меди(II). При этом, можно предположить, что концентрация катионов железа(III) будет контролироваться наличием осадка гидроксида железа(III), а концентрация катионов железа(II) – окислительно-восстановительным потенциалом реакции (3.1), протекающей в жидкой фазе.

8. Из представленных результатов измерений рН, ОВП и удельной проводимости жидкой фазы смеси суспензий обращает на себя внимание зависимость окислительно-восстановительного потенциала жидкой реактора со смесью осадков гидроксида кальция, гидроксида железа и гидроксида меди, которая носит экстремальный характер. Сам характер кривых определяется как количеством железного купороса, вводимого в суспензию гидроксида кальция, единоразово, так и количеством медного купороса, вводимого порционно. Именно соотношение таких количеств купоросов определяет местоположение экстремума на кривых.

9. Это еще раз подтверждает наше предположение о возможности управления состоянием жидкой фазы, его рН и окислительно-восстановительного потенциала, вводя в жидкую фазу флотационной пульпы флотируемой медно-цинковой колчеданной руды смесь рабочих растворов железного и медного купоросов в коллективный медно-цинковый цикл флотации.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ЦВЕТНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

4.1 Описание объекта исследований

Первым этапом выполнения настоящей диссертации явились лабораторные исследования влияния металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов тяжелых цветных металлов, таких как железный, цинковый и медный купоросы и их двойных и тройных смесей на флотацию медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала.

Руда характеризуется как мелкозернистый серный колчедан с включениями и прожилками халькопирита и тонкими вкраплениями сфалерита в пирите. В таблице 4.1 приведена физико-техническая характеристика.

Таблица 4.1 – физико-техническая характеристика исследуемых руд [83,123].

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

Рудное тело имеет вулканическое происхождение и обладает обширной сетью разломов и сдвигов. В составе руд выявлено свыше 40 химических элементов. Основные полезные вещества включают медь, цинк и серу. Среди наиболее распространенных второстепенных и редких компонентов, присутствующих в виде примесей, выделяются золото, серебро, свинец, барит, селен, теллур, галлий, германий, таллий, кадмий, индий, висмут и кобальт. Некоторая часть этих элементов извлекается в процессе комплексной переработки руд. К вредным примесям относятся мышьяк и фтор [Кисляков Л.Д., Козлов Г.В. Нагирняк Ф.И. и др. Флотация медно-цинковых руд Урала. –М.: Недра. 1966. 385 С.][65].

Обобщенный минеральный состав Уральских колчеданных медно-цинковых руд: Медно-цинковые руды представлены различными минеральными типами, их состав зависит от формационного типа месторождений [104]. Главными рудными минералами практически всегда являются пирит, халькопирит, сфалерит. В рудах уральского типа отмечаются марказит, мельниковит-пирит, а в комплексных рудах баймакского типа также присутствует галенит [18,34,36,59,60,61,63,76,92,111,124].

В них также присутствует **самородное золото**, встречающееся в индивидуализированных зернах (49,3%), сростках (28,5%) и в виде тонкой вкрапленности в сульфидах (20,6%) и в кварце (1,6%). **Серебро** встречается в свободном виде - 4,7%, в сростках - 14,3%, покрытое пленками - 35,4%, в виде тонкой вкрапленности в кварце - 1,3% и сульфидах - 44,3%. К второстепенным рудным минералам относятся: пирротин, галенит, борнит, блеклая руда (обычно теннантит или промежуточный член ряда теннантит-тетраэдрит), магнетит, гематит, содержание которых иногда весьма значительно.

Нерудные минералы представлены в основном кварцем, серицитом и хлоритом. В окологорудных метасоматитах фиксируются значительные скопления пирофиллита. В рудах некоторых месторождений существенная роль принадлежит карбонатам, прежде всего - кальциту, сидериту. В рудах месторождений баймакского типа широко распространены барит и флюорит. В подчиненном количестве встречаются минералы метаморфогенного происхождения: пумпеллиит, эпидот, цоизит, актинолит, биотит. Среди редких минералов отмечаются цеолиты - ломонит, стильбит, бариевые цеолиты, хлоритоид [18,36,61,63,64,76,87,91,92,111].

Медь является важнейшим ценным элементом, который встречается в рудах. Первичные медные минералы включают в себя халькопирит, борнит, кобальтин и халькозин.

Цинк занимает второе место по важности в промышленности. Основным минералом цинка является сфалерит.

Сера — это наиболее распространённый элемент. Основными серосодержащими минералами являются пирит, халькопирит, сфалерит, борнит.

Пирит (FeS_2) – главный минерал руды, встречается во всех промышленных сортах руд, его содержание достигает 90%. Пирит во всех рудах имеет нестехиометричный состав, содержание главных рудных элементов варьирует незначительно, отмечается небольшой дефицит серы. Пирит представлен несколькими морфологическими разновидностями, последовательность выделения которых не всегда удается установить однозначно: кристаллической, коллоидной, реликтовой, осколочной. Пирит кристаллического строения характерен главным образом для вкрапленных руд, но присутствует и в сплошных медно-цинковых и медных рудах [120].

Кристаллы пирита характеризуются различной степенью идиоморфизма. Отмечаются кристаллы гексаэдрического, октаэдрического, пентагон-додекаэдрического габитуса, а также зерна ксеноморфной и округлой формы размером преимущественно от 0,01 до 0,1 мм. Границы зерен пирита ровные, четкие. Пирит нередко содержит включения сульфидов - халькопирита, борнита, сфалерита и нерудных минералов овальной, треугольной, неправильной формы размером от единиц до десятков микрометров [120,137].

Халькопирит (CuFeS_2) – главный медьсодержащий минерал, постоянно присутствующий в ассоциации с пиритом. Содержание халькопирита во вкрапленных медно-цинковых рудах составляет около 2%, в медно-колчеданных рудах достигает 12%, а в медно-цинковых - 12-15%. Халькопирит по составу близок к стехиометричному, в качестве изоморфной примеси иногда присутствует цинк [120].

Халькопирит представлен кристаллической, эмульсионной, реликтовой и коррозионной морфологическими разновидностями. Форма аллотриоморфных выделений кристаллического халькопирита определяется конфигурацией пор, полостей, трещин и интерстициями зернистых агрегатов пирита. Халькопирит образует включения в пирите, мелкие рассеянные вкрапления в других сульфидах и самостоятельные агрегаты (поля) размером до 0,3 мм [120].

Сфалерит (ZnS) – главный цинксодержащий минерал, количество которого изменяется от 8-10 до 30%. Максимальное содержание его отмечено в медно-цинковых сплошных и вкрапленных рудах [120].

В рудах сфалерит представлен тремя наиболее распространенными морфологическими разновидностями - кристаллической (аллотриоморфной), коллоидной и коррозионной [120].

В медно-колчеданных рудах сфалерит, присутствующий в подчиненном количестве, образует аллотриоморфные выделения в интерстициях кристаллического пирита, корродирует пирит различной морфологии. При травлении выявляется гипидиоморфная структура агрегата сфалерита. Сфалерит аллотриоморфного строения в сплошных медно-цинковых рудах, тесно ассоциируя с пиритом, халькопиритом, галенитом, теннантитом, кварцем и серицитом, выполняет интерстиции и полости трещин в кристаллических и брекчированных агрегатах пирита [120].

Борнит (Cu_5FeS_4) - второй по распространенности медьсодержащий минерал после халькопирита. Это первичный гипогенный минерал, наиболее часто встречающийся в медно-цинковых рудах, в которых его содержание достигает 30%, а в среднем составляет 7-10%. Максимальное содержание борнита вплоть до борнитовых руд наблюдается в составе борнит-пиритовой ассоциации с халькопиритом [120].

В борните часть серы изоморфно замещается селеном и теллуrom, содержания которых достигают 0,2% и 0,1% соответственно. Наряду со сфалеритом борнит является одним из основных минералов-концентраторов серебра. Борнит в рудах представлен в основном кристаллическими, коллоидными и коррозионными выделениями.

В ассоциации со сфалеритом и халькопиритом борнит образует гипидиоморфно-зернистые агрегаты, причем сфалерит и халькопирит обладают более высокой степенью [139]

идиоморфизма и нередко несут следы коррозии со стороны борнита. В виде мелких включений (0,002-0,05 мм) борнит наблюдается в сфалерите, халькопирите, блеклой руде, галените, барите и других нерудных минералах [139].

Блеклая руда в незначительном количестве присутствует практически во всех рудах (среднее содержание - доли процента). Наиболее высокое содержание блеклой руды отмечается в медно-цинковой сплошной (до 5-6%) и вкрапленной (3-5%) рудах. По данным химического анализа, блеклая руда представлена мышьякови-стой разновидностью (теннантитом) с небольшой примесью сурьмы. В очень редких случаях встречается тетраэдрит [120].

Халькозин (Cu_2S) в незначительных количествах наблюдается в ассоциации с борнитом, сфалеритом и пиритом.

Галенит (PbS) не образует значительных концентраций, среднее содержание менее 1%. В медно-цинковых рудах содержание достигает 5-6%. В галените медно-цинковых руд содержание Fe достигает 4,31%, меди - 1,15%, цинка - 1,36%, серебра - 7,36% и селена - 2,67% [120].

Барит – преобладающий нерудный минерал, присутствующий во всех рудах. В значительных количествах (до 30-35%) отмечается в сплошных и вкрапленных медно-цинковых рудах. Барит ассоциирует с блеклой рудой, сфалеритом, галенитом, выполняет трещины, поры, образует прожилковидные и гнездовидные скопления различного размера [120].

Кварц преимущественно развит во вкрапленных рудах, в которых его содержание достигает 50% и более. Рудная минерализация приурочена к квар-цевым прожилкам и кварц-серицитовым метасоматитам. В сплошных рудах кварц встречается в подчиненном количестве. Распространенная форма выделений - аллотриоморфная. Он выполняет поры, друзовые пустоты, трещины, секущие рудную массу, и цементирует брекчированный пирит. В сфалерите наблюдаются идиоморфные зерна кварца размером до 0,1 мм [120].

Рисунок 4.1 показывает образцы медно-цинковой колчеданной руды, использованную в экспериментах. Исходные куски пробы (а) и дробленные пробы руды с крупностью -3+0 мм (б)



(а)



(б)

Рисунок 4.1 – Исходные куски пробы (а) и дробленые пробы (б) медно-цинковой колчеданной руды.

По данным рентгено-флуоресцентного анализа пятнадцати частных проб использованной в исследованиях достоверные интервалы средних значений массовых долей меди, железа и цинка составили $0,69 \pm 0,01\%$, $39,84 \pm 2\%$ и $1,30 \pm 0,09\%$ соответственно.

Оборудование, используемое в работе: В работе использовалось следующее оборудование: лабораторная щековая дробилка ДЩ 80x150, лабораторная шаровая мельница МШЛ-1, лабораторная механическая флотационная машина ФЛ 137 с объемом камеры 500 см^3 и рентгено-флуоресцентный анализатор ElvaX для анализа продуктов обогащения [94].

Подготовка руды к флотации: Проба медно-цинковой колчеданной руды дробилась в лабораторной щековой дробилке до крупности -3 мм. После усреднения пробы формировались частные пробы массой 250 г, которые измельчались в лабораторной шаровой мельнице до крупности 80% класса -0,074 мм и подвергались флотации. [94].

Реагенты, используемые в исследовании: Реагенты, используемые для флотации: бутиловый ксантогенат калия в качестве собирателя; железный, цинковый и медный купоросы и их смеси - модификаторы флотации минералов меди, цинка и пирита; известь как регулятор среды и сосновое масло – пенообразователь [94].

Порядок выполнения экспериментов и режимы применения реагентов в процессе флотации изложены во второй главе. (параграф 2.8). Флотация I и медно-цинковая флотация проводились в «голодном режиме» по собирателю (расход БКК 10 г/т). Медно-цинковая флотация велась в известковой среде (расход извести 2000 г/т) с добавлением реагентов-модификаторов – медного, цинкового и железного купоросов и их двойных и тройных смесей с их общим расходом 100 г/т. Расход соснового масла в обе флотации составлял 56 г/т. На рисунке 4.2 изображена схема и реагентный режим проведения лабораторных исследований флотации медно-цинковой руды [94].

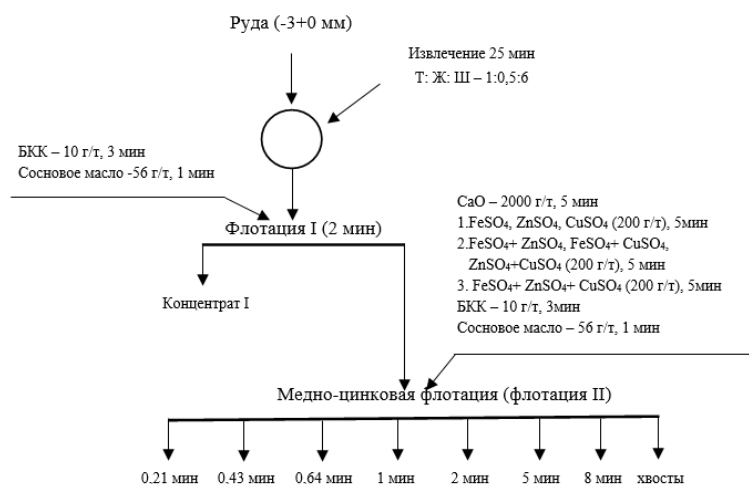


Рисунок 4.2 – Схема и реагентный режим проведения лабораторных исследований флотации медно-цинковой руды

Флотация I велась при расходах бутилового ксантогената калия 10 г/т руды и 56 г/т соснового масла течение 2-х минут.

При изучении действия металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов тяжелых цветных металлов, таких как железный, цинковый и медный купоросы и их двойных и тройных смесей на флотацию медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала ставилось три серии опытов:

1. дозировка одного из купоросов либо железа, либо цинка либо меди с расходом 100 г/т каждого [138] в медно-цинковую флотацию,
2. дозировка смеси купоросов железа и цинка, железа и меди, меди и цинка при их общем расходе в смеси 100 г/т в медно-цинковую флотацию,
3. дозировка тройных смесей купоросов железа, цинка и меди при том же общем расходе купоросов 100 г/т в медно-цинковую флотацию.

4.2 Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов на коллективную флотацию медно-цинковой колчеданной руды

Флотация I («медная головка») проводилась без добавления извести, железного, цинкового и медного купоросов. После пяти минут перемешивания измененной навески руды в камере флотомашин в пульпу добавлялся бутиловый ксантогенат калия и пульпа перемешивалась еще в течение трех минут, затем добавлось сосновое масло и перемешивание велось еще одну минуту [94].

Во всех трех сериях флотационных экспериментов, согласно схеме на рисунке 4.2, флотация руды проводилась в условиях «голодного режима» по собирателю, расход которого составлял 10 г/т в каждую флотацию. Что касается пенообразователя, то его расход составлял 56 г/т в каждую операцию флотации [94].

Основываясь на рецептуре реагентов флотации I, её можно считать коллективной медно-цинковой флотации с частичным извлечением пирита в концентрат. Голодный режиме

флотации, при использовании собирателя (10 г/т БКК) в данной операции, предполагает флотацию наиболее активных фракций каждого из присутствующих в руде сульфидных минералов. Извлечение в концентраты посчитаны от руды. В таблице 4.2 приведены технологические результаты флотации I [94].

Таблица 4.2 – Технологические результаты флотации I (медной флотации) [83].

№ опыта	Содержание в руде, %			Выход, концентрата флотации I, %	Содержание в концентрате флотации I, %			Извлечение в концентрате Cu флотации I, %		
	Cu	Fe	Zn		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	0.72	38.44	1.27	19.47	1.94	54.07	1.93	52.6	27.38	29.63
2	0.72	40.04	1.38	10.58	4.11	50.33	3.22	60.1	13.3	24.58
3	0.66	47.83	1.55	7.31	4.00	54.83	2.58	43.87	8.37	12.15
4	0.65	38.25	1.21	8.73	4.6	38.03	2.07	61.39	8.68	14.95
5	0.68	40.24	1.35	15.39	2.03	65.3	2.13	45.73	24.98	24.31
6	0.71	39.44	1.30	19.65	2.65	58.07	2.4	73.33	28.93	36.34
7	0.69	39.49	1.31	9.24	3.87	51.55	2.42	51.81	12.07	17.05
8	0.69	49.80	1.77	29.33	1.26	77.89	2.35	53.87	45.87	39.09
9	0.68	38.55	1.18	5.25	5.67	40.36	1.89	44.02	5.5	8.44
10	0.68	34.41	1.11	12.02	3.47	44.91	1.784	61.54	15.69	19.29
11	0.71	38.84	1.29	13.26	2.69	51.84	1.89	50.48	17.7	19.44
12	0.71	37.93	1.30	9.89	3.07	33.34	1.44	42.78	8.69	10.95
13	0.71	39.26	1.25	20.64	2.27	59.39	2.87	66.46	31.22	47.21
14	0.69	37.36	1.13	25.38	1.71	48.3	1.95	63.33	32.82	43.97
15	0.70	36.77	1.16	14.94	2.9	46.97	2.5	62.08	19.08	32.1
среднее	0.69	39.78	1.30	14.74	3.08	51.68	2.23	55.56	20.02	25.3
S ²	0.004	15.69	0.03	47.85	1.45	122.9	0.21	86.36	132.3	151.1
S	0.02	3.96	0.17	6.92	1.20	11.09	0.46	9.29	11.50	12.29

Как показано выше, среднее содержание во флотируемых пробах руды составило: меди - 0,69%, цинка - 1,30% и железа - 39,78% (табл. 4.2). Содержание меди и цинка в представленных пробах схоже по равномерности. Об этом свидетельствуют значения дисперсий содержания меди $S^2(\text{Cu})=0.004$ и цинка [123] $S^2(\text{Zn})=0.03$ в пробах. Наиболее значение дисперсии содержания наблюдается для железа $S^2(\text{Fe})=15,69$.

Для концентрата флотации I [134], полученное значение дисперсии содержания меди составил 3,08, цинка - 2,23 и железа – 51.68. Это свидетельствует о неустойчивой флотации пирита при проведении флотации I в голодном режиме по собирателю.

Однако, говоря об извлечении меди, цинка и железа в концентрат флотации I, наблюдается иная картина. Полученное значение дисперсии извлечения меди составило

55,56, цинка - 25,3 и железа - 20,02. При этом, средний уровень извлечения меди из руды достиг 55,56%, железа – 20% и цинка – 25,3% при содержании меди в концентрате 3,08%, железа — 51,68%, и цинка — 2,23%. Отсюда можно сделать вывод, что во флотации I (в «медной головке») именно флотация меди протекала наиболее неустойчиво по сравнению с флотацией [123] пирита и сфалерита.

Необходимо отметить, что если массовые доли меди и цинка в концентрате флотации I определялись инструментально, рентгенофлуоресцентным анализом, то массовая доля пирита рассчитывалась исходя из значений выхода концентрата и массовых долей меди и цинка в нем. Последнее следует из того, что анализ проб на железо на рентгенофлуоресцентном анализаторе дает завышенные содержания железа в продуктах флотации, превышающее его содержание в пирите [83,94].

На рисунке 4.3 представлены гистограммы распределения извлечения меди и цинка (Рис. 4.3 а) и гистограммы распределения степени концентрации меди, цинка (Рис. 4.3 б) в концентраты флотации I.

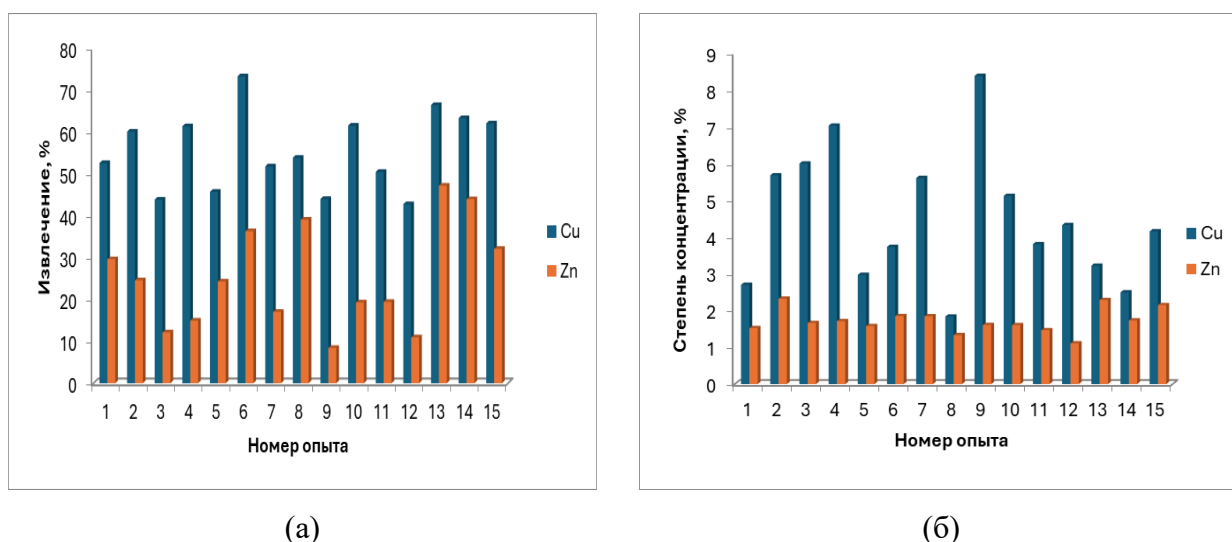
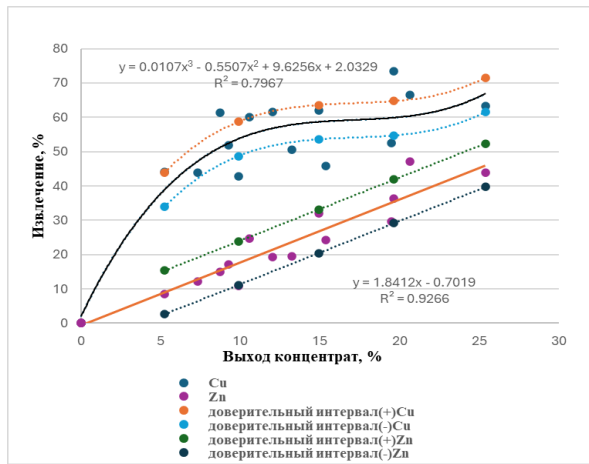


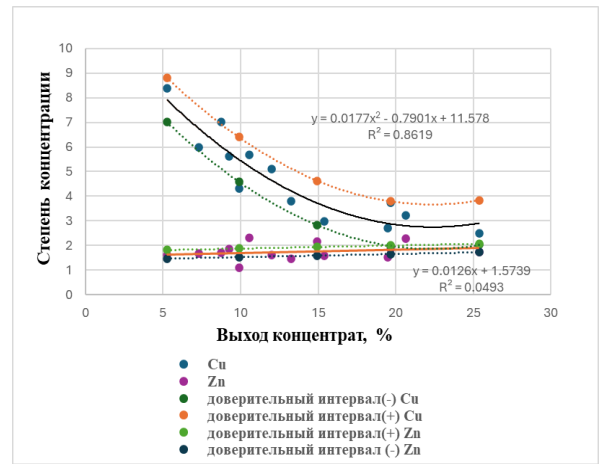
Рисунок 4.3 – Гистограммы распределения извлечения меди и цинка (а) и гистограммы распределения степени концентрации меди, цинка (б) в концентраты флотации I [96]

Из анализа рисунка 4.3 (а) следует, что [83] во флотации I минералы меди характеризуются большей флотируемостью, чем минералы цинка. При этом (рис. 4.3 (б)) наблюдается и более высокая степень концентрации меди в концентрат флотации I. Степень ее концентрации достигает до 8,38 при степени концентрации цинка не превышающей 2,5 [94].

На рисунке 4.4 [123] изображены кривые обогатимости меди и цинка в концентрат флотации I, построенные в координатах «извлечение – выход» (рис. 4.4.а) и «степень концентрации – выход» (рис. 4.4.б) [94].



(a)



(б)

Рисунок 4.4 – Кривые обогатимости меди и цинка в концентрат флотации I, построенные в координатах «извлечение – выход» (а) и «степень концентрации – выход» (б)

Из рисунка 4.4 (а) [96] следует, что при равных выходах концентрата флотации I извлечение меди в концентрат существенно больше извлечения цинка. Это особенно проявляется при выходах концентрата менее 10%. При этом прослеживается практически функциональная линейная связь между извлечением цинка в концентрат и выходом концентрата. Из зависимости степени концентрации от выхода концентрата (рис. 4.4.б) видно, что с ростом выхода концентрата наблюдается существенное снижение степени концентрации меди [123,94] в концентрат флотации I с 8,38 до 1,84 при росте выхода концентрата до 29,33% а для цинка с ростом выхода концентрата степень концентрации практически не меняется [94].

На рисунке 4.5 представлены кривые обогатимости меди цинка и пирита в концентрат флотации I, построенные в координатах «массовая доля – выход».

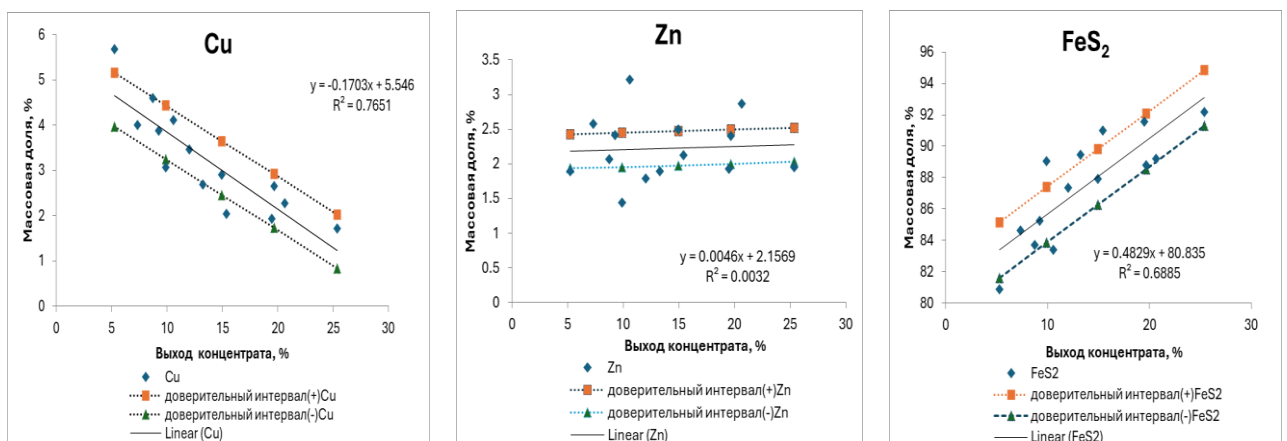
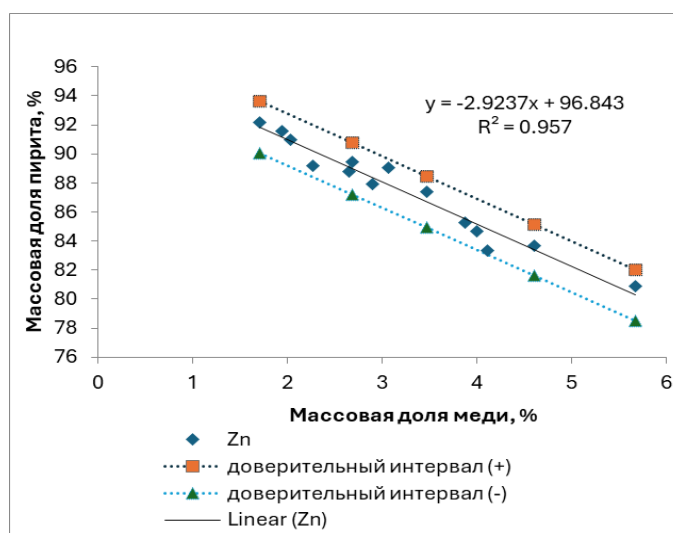


Рисунок 4.5 – Кривые обогатимости меди, цинка и пирита в концентрат флотации I, построенные графики в координатах «массовая доля – выход»

Анализ рисунка 4.5 показывает, что для минералов меди с ростом выхода концентрата существенно снижается массовая доля меди в концентрат флотации I [123,94] с 5,7% до

1,26% при росте выхода концентрата до 29,33% но пирит с ростом выхода концентрата постоянно растет массовой доли пирита в концентрат флотации I до 92,87% при росте выхода концентрата с 5,3% до 29,33%. Из сравнения кривых обогатимости для меди и пирита, построенные в одних и тех же координатах « $\beta - \gamma$ » следует, что если массовая доля меди в концентрате флотации I уменьшается с ростом выхода концентрата то для пирита наблюдается обратная зависимость [94]. То же самое, но более ярко, наблюдается на кривой обогатимости цинка.



Рисунка 4.6 – Взаимосвязь между массовыми долями меди и пирита в концентрате флотации I

С учетом зависимости между массовыми долями меди и пирита в концентрате флотации I (рис.4.6) можно сделать вывод о том, что именно пирит препятствует извлечению меди в концентрат флотации I [94].

Таким образом, при флотации данных проб руды в операции флотации I без подачи модификаторов флотации типа купоросов меди, цинка и железа во флотацию наибольшей флотиремостью обладают минералы меди [94,123]. При увеличении выхода концентрата было обнаружено, что степень концентрации и массовая доля меди значительно уменьшается [94]. Это связано с наличием флотоактивного пирита в исследуемой руде, который и переходит в концентрат флотации I.

Дальнейший анализ полученных результатов во флотации I показал, что минералы меди характеризуются большей обогатимостью по сравнению со сфалеритом. Об этом свидетельствуют значения извлечений меди и цинка, представленные на рисунке 4.4 (а) [94].

Как следует из схемы флотации (рис.4.2), питанием медно-цинковой флотации явились хвосты флотации I (медной флотации). Медно-цинковая флотация также проводилась в «голодном режиме» по собирателю (расход БКК 10 г/т) в известковой среде (расход извести 2000 г/т) и с добавлением реагентов-модификаторов. Расход соснового масла

в медно-цинковую флотацию составлял 56 г/т. Порядок подачи реагентов в медно-цинковую флотацию приведен на рисунке 4.2. Результаты флотации представлены на рисунках 4.7 и 4.8. [94].

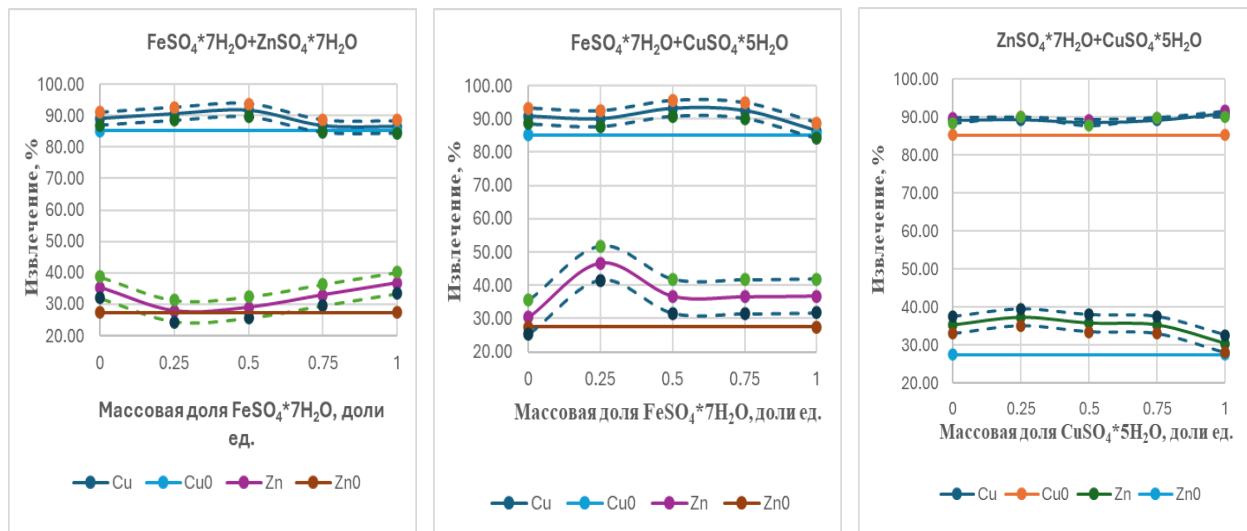


Рисунок 4.7. – Зависимость извлечения меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации от относительной доли одного из купоросов в двойных смесях модификаторов, дозируемых во флотацию при их общем расходе 100 г/т

Анализ рисунка при дозировании смеси железного и цинкового купоросов в медно-цинковую флотацию (левая часть рисунка) показывает, что при дозировании только железного купороса (100 г/т) в медно-цинковую флотацию, за одну минуту флотации, извлечение меди в концентрат флотации достигает 86,45% при ее содержании 4,74%, при этом, извлечение цинка составляет 36,81% при его содержании 5,29%.

При дозировании только цинкового купороса (100 г/т) в медно-цинковую флотацию, извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации за то же время флотации достигает 89,07% при ее содержании 5.36% и извлечение цинка составляет 35,34% при его содержании 5,84% [94].

При дозировании в медно-цинковую флотацию смеси указанных купоросов с относительными долями в их смеси $0,25FeSO_4*7H_2O+0,75ZnSO_4*7H_2O$ и общем расходе смеси 100 г/т извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации составляет 90.59% при ее содержании 3,41%, а цинка – 27,85% при его содержании 4,25%.

При соотношении относительных долей купоросов в их смеси $0,5FeSO_4*7H_2O+0,5ZnSO_4*7H_2O$, извлечение меди достигает 91.69% при ее содержании 4,72%, а цинка – 28,99% при его содержании 5,45%, а при относительных долях $0.75FeSO_4+0.25ZnSO_4$ извлечение меди составляет 86,75% при ее содержании 2,63%, а цинка – 32,97% при его содержании 3,61% [94].

Переход от двойной смеси железного и цинкового купоросов к смеси железного и медного купоросов при том же их общем расходе 100 г/т показал следующее (средняя часть рисунка 4.7).

При дозировании во флотацию только медного купороса, с его расходом в пересчете на безводный сульфат меди 100 г/т, извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации составило 90,90% при ее содержании 3,92% и извлечение цинка - 30,41% при его содержании 3,73% [94].

При относительной доле железного и медного купоросов в их смеси $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$ извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации составляет 90,10%, при ее содержании 4,21%, а цинка – 46,61% при его содержании 7,39%. Изменение соотношения долей купоросов в их смеси до $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$ приводит к росту извлечения меди до 93,23% при ее содержании в концентрате флотации 3,87%, а извлечение цинка достигает 36,74% при его содержании 4,99%.

Если соотношение долей тех же купоросов и в их смеси составляет $0,75FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25CuSO_4 \cdot 5H_2O$, то медь извлекается в концентрат на 89,45% при ее содержании в концентрате 2,2%, а цинк извлекается на 34,8% при его содержании 3,74% [94].

Анализ рисунка для смеси цинкового и медного купоросов (правая часть рисунка 4.7) показывает, что при дозировании этих купоросов с относительной долей в их смеси $0,25ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в медно-цинковую флотацию, извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации составляет 89,07% при ее содержании 5,36%, а цинка – 35,34%, а его содержание 5,84%.

Переход к смеси купоросов цинка и меди в соотношении $0,5ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$ приводит к извлечению меди 88,50% при ее содержании 2,71%, а цинка – 35,82% при его содержании 2,75%. Дальнейшее изменение соотношения долей в смеси купоросов до $0,75ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25CuSO_4 \cdot 5H_2O$ приводит к достижению уровня извлечения меди 89,24% при ее содержании 2,24%, а цинка – 37,36% при его содержании 3,23% [94].

В целом, анализ рисунка 4.7 показывает, что наибольшая активация флотации меди и цинка наблюдается при дозировании в медно-цинковую флотацию смеси железного и медного купоросов. Так при относительной доли железного и медного купоросов в их смеси $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$ извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации составляет 90,1%, а цинка – 46,6%, или суммарное извлечение меди и цинка в концентрат достигает 136,7% или на 24% больше по сравнению с суммарным извлечением тех же металлов в концентрат, полученный без добавки указанных модификаторов в медно-

цинковую флотацию. Однако, максимальное извлечение меди в концентрат наблюдается при дозировании той же смеси модификаторов, но при ее составе $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$. В этом случае извлечение меди в концентрат составило 93.2%, а цинка 36.7% (суммарно – 129.9%). Две другие смеси, хотя и активируют флотацию минералов меди и цинка, но с меньшим эффектом [94].

Отсюда следует вывод, что наиболее эффективной является смесь железного и медного купоросов, дозируемая в медно-цинковую флотацию, которая обеспечивает прирост извлечения меди и особенно цинка в концентрат данной флотации, при общем расходе смеси 100 г/т руды.

На рисунке 4.8 показано, как меняется качество концентрата медно-цинковой флотации в зависимости от состава смеси модификаторов, состоящих из двух купоросов, железного и цинкового, железного и медного и цинкового и медного [94].

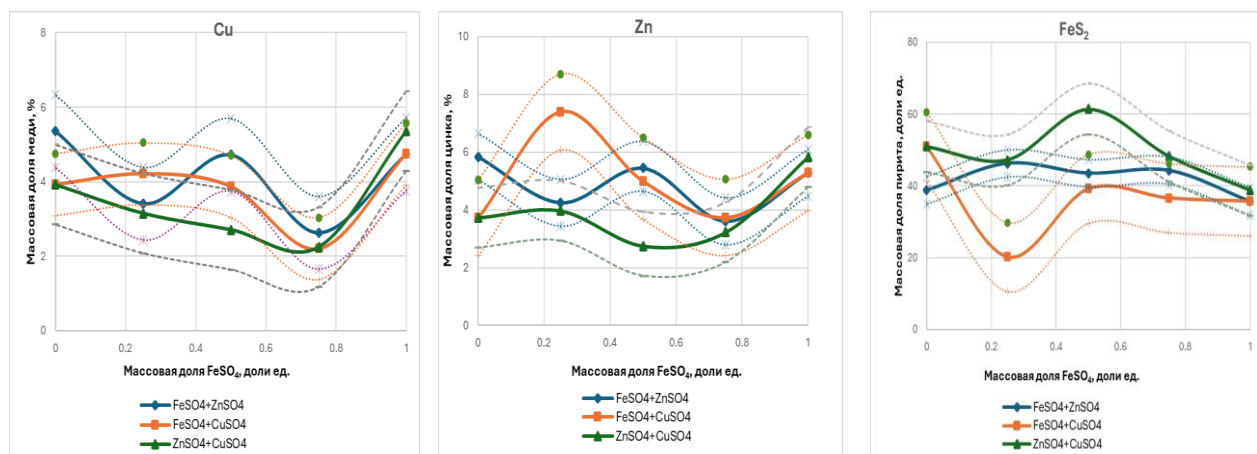


Рисунок 4.8. – Зависимость массовой доли меди, цинка и пирита в концентрате медно-цинковой флотации от относительной доли одного из купоросов в двойных смесях модификаторов, дозируемых во флотацию при их общем расходе 100 г/т

Данные рисунка 4.8 подтверждают вывод о том, что наибольшее активирующее действие на флотацию хвостов флотации I оказывает смесь железного и медного купоросов содержащая $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Полученный в этом случае концентрат медно-цинковой флотации характеризуется минимальным содержанием в нем пирита (20%) и максимальным содержанием цинка (7.4%) при содержании в нем меди 3.2% [94].

На рисунке 4.9 представлено извлечение, а на рисунке 4.10 – массовая доля меди и цинка и пирита, достигнутые в опытах, соответствующих внутренней области симплекса-треугольника. В опыте №13, относительная доля железного, цинкового и медного купоросов в их смеси составляет $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25CuSO_4 \cdot 5H_2O$ добавлены результаты опытов, в которых используется тройная смесь модификаторов $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (опыт №14) и

$0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Опыт №16 проведен как контрольный, без добавления смеси купоросов в медно-цинковую флотацию [94].

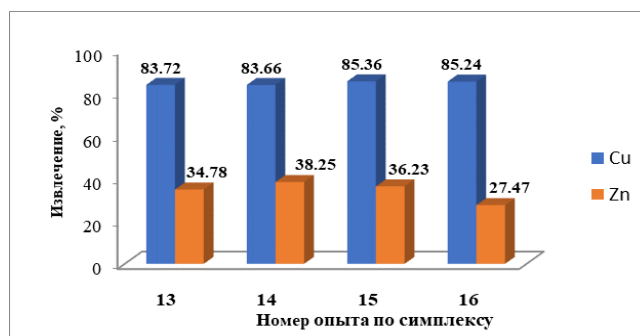


Рисунок. 4.9 – Извлечение меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации, полученное при дозировании тройных смесей купоросов железа, цинка и меди с разными массовыми долями купоросов в смеси

Рисунок 4.9 показывает извлечение меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации, полученное при дозировании тройных смесей купоросов железа, цинка и меди с разными массовыми долями купоросов в смеси.

При относительной доле железного, цинкового и медного купоросов в их смеси $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25CuSO_4 \cdot 5H_2O$ извлечение меди в концентрат медно-цинковой флотации составляет 83,72%, а ее содержание 2,71%, а цинка – 34,78% при его содержании 3,14%. При флотации со смесью модификаторов $0.25FeSO_4 + 0.5ZnSO_4 + 0.25CuSO_4$ извлечение меди составляет 83,66% при ее содержании 2,69%, а цинка – 38,25% при его содержании 3,09%. При использовании тройной смеси модификаторов в их смеси $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,25ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$ извлечение меди составляет 85,36% при ее содержании 3,21%, а цинка – 36,23% при его содержании 4,05% [94].

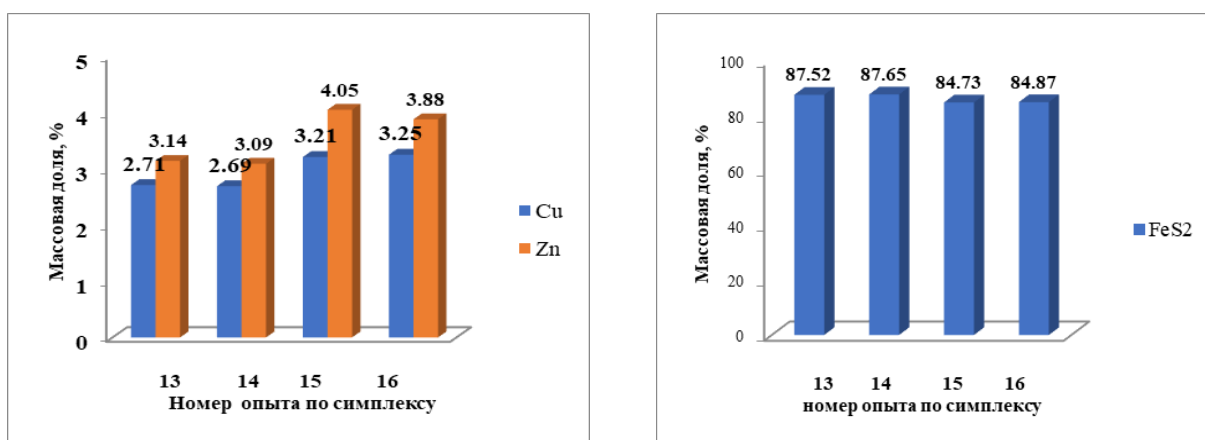


Рисунок 4.10. – Массовая доля меди, цинка и пирита в концентрате медно-цинковой флотации, полученное при дозировании тройных смесей купоросов железа, цинка и меди с разными массовыми долями купоросов в смеси.

Из рисунков 4.9 и 4.10 следует, что дозирование в медно-цинковую флотацию трехкомпонентных смесей железного, цинкового и медного купоросов при расходе смеси 100 г/т является менее эффективным по сравнению с дозированием в ту же флотацию двухкомпонентных смесей тех же купоросов. Особенно это проявляется для извлечения меди. Введение в рецептуру флотации смеси трех купоросов практически не приводит к росту извлечения меди по сравнению с контрольным опытом №16, в котором во флотацию не дозируются указанные купоросы металлов. Однако, флотация цинка заметно активизируется при дозировании трехкомпонентной смеси в медно-цинковую флотацию. Наилучшие показатели флотации в данной серии опытов по качеству концентрата были достигнуты в опыте №15 [94].

Таким образом, максимальное извлечение меди из хвостов флотации I в концентрат медно-цинковой флотации наблюдается при применении смеси железного и медного купоросов состава $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (50 г/т + 50 г/т каждого из купоросов) и достигает 91.6%. Наибольшее извлечение цинка в концентрат этой флотации получено при применении смеси тех же реагентов, но состава $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (25 г/т + 75 г/т каждого из купоросов) при массовой доле цинка в концентрате 7.1%. В этом случае извлечение цинка в концентрат составило 46.6% за 1 минуту флотации [94].

Кинетика медно-цинковой флотации при дозировании каждого из купоросов меди, цинка и железа в медно-цинковую флотацию

Выполненный выше анализ результатов флотации I и медно-цинковой флотации исследуемой в работе колчеданной медно-цинковой руды показал, что в руде, все сульфиды обладают разной флотационной активностью. Поэтому во время проведения указанных флотаций была исследована кинетика флотации меди, цинка и пирита и во флотации I, и в медно-цинковой флотации. Необходимо отметить, что выше представлены результаты указанных флотаций при малом времени флотации. Это сделано для выявления действия примененных в работе реагентов модификаторов.

При изучении кинетики флотации меди и цинка в медно-цинковой флотации рассчитывался фракционный состав концентрата по фракциям флотируемости минералов меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации из хвостов флотации I в опытах, где получен выше указанный прирост извлечения меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации. Расчет спектра флотируемости минералов меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации проводился по программе SPECTR, разработанной Д.В. Шехиревым [94,126,127] и примененной в [83,123,124].

Выполненный фракционный анализ предполагает наличие во флотируемом материале шести фракций по флотируемости. Каждая фракция характеризуется вполне определенным

диапазоном значений константы скорости флотации, и ее кинетика подчиняется уравнению К. Ф. Белоглазова. Каждый номер фракции на рисунках фракционных анализов соответствует следующим значениям константы скорости флотации: 1 – $0 < K < 0.0001 \text{ мин}^{-1}$, 2 – $0.0001 < K < 0.001 \text{ мин}^{-1}$, 3 – $0.001 < K < 0.01 \text{ мин}^{-1}$, 4 – $0.1 < K < 1 \text{ мин}^{-1}$, 5 – $1 < K < 10 \text{ мин}^{-1}$, 6 – $10 < K < 100 \text{ мин}^{-1}$ [94].

Действие тех же смесей модификаторов на флотацию минералов меди примерно одинаково, и при времени флотации 8 минут извлечение меди в концентрат достигает практически 100% [94].

На рисунке 4.11 приведены кинетические кривые флотации меди и цинка для флотации II при дозировании отдельно сульфата железа, цинка и меди в медно-цинковую флотацию

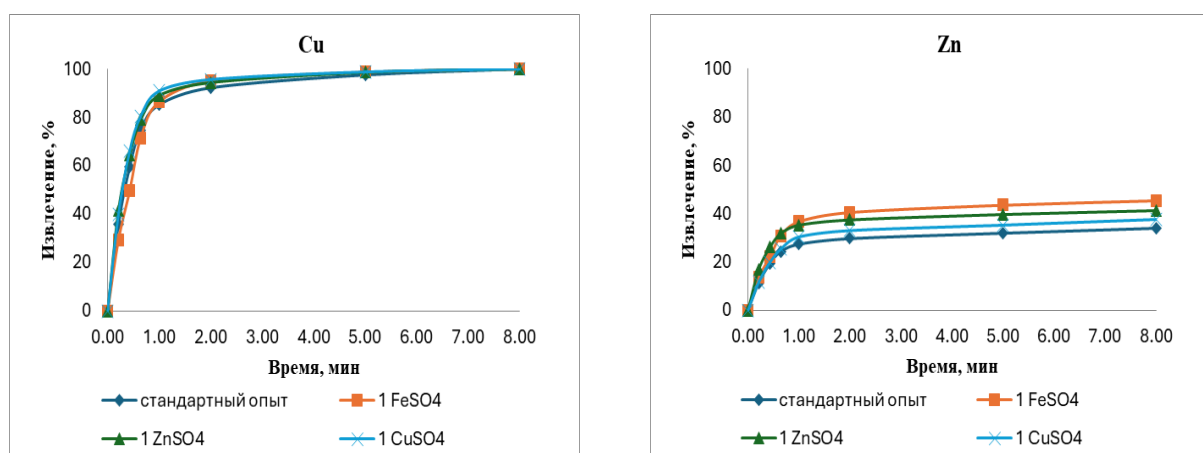


Рисунок 4.11 – Кинетические кривые флотации меди и цинка для медно-цинковой флотации при дозировании отдельно сульфата железа, цинка и меди в медно-цинковую флотацию

Из рисунка 4.11 следует, что при добавлении раздельно сульфата меди, цинка и железа в медно-цинковую флотацию медно-цинковой флотации существенно не влияет на кинетику флотации минералов меди. Что касается цинка то наилучшая кинетика наблюдается при дозировании в медно-цинковую флотацию железного купороса [94].

на рисунке 4.12 представлен фракционный анализ кинетики флотации меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации при дозировании отдельно сульфата железа, цинка и меди во флотацию.

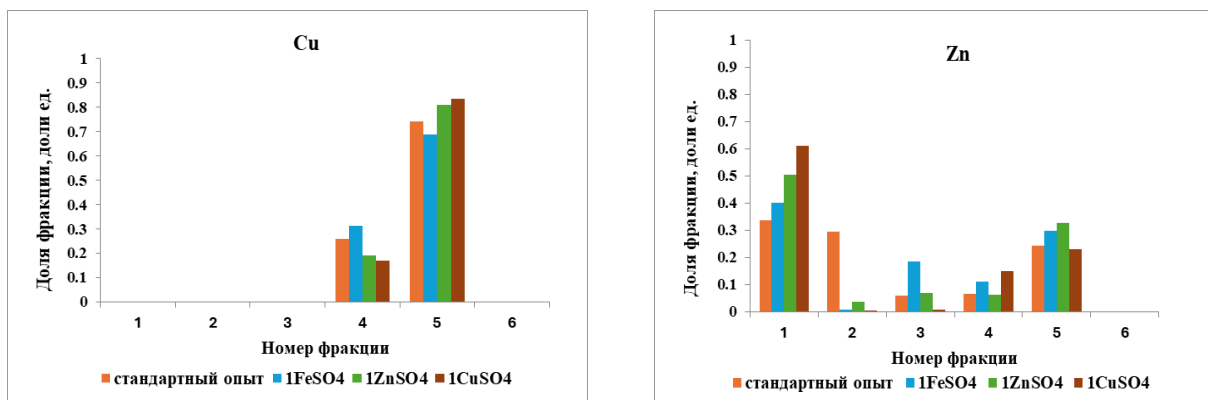


Рисунок 4.12 – Фракционный анализ кинетики флотации меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации при дозировании отдельно сульфата железа, цинка и меди в медно-цинковую [94]

Из рассмотрения рисунка 4.12 следует, что минералы меди сосредоточены в четвертой - среднефлотируемой и пятой - легко флотируемой фракциях. Максимальная активация флотации минералов меди наблюдается при введении 1CuSO_4 (CuSO_4 -100 г/т) в медно-цинковую флотацию. В этом случае, доля среднефлотируемых фракций составляет 0.168 относительных единиц, а легкофлотируемых – 0.832 относительные единицы [94]. Минералы меди сосредоточены в первой и второй – трудно флотируемой, в третьей и четвертой - средне флотируемой и пятой - легко флотируемой фракциях.

Для сфалерита наблюдается другое распределение минерала по флотируемости. Максимальная активация флотации минералов цинка наблюдается при введении медного купороса (расход 100 г/т) в медно-цинковую флотацию. В этом случае, доля труднофлотируемых фракций имеет 0,609 относительных единиц, среднефлотируемых фракций составляет 0.15 относительных единиц, а легкофлотируемых – 0.23 относительные единицы [94].

Кинетика медно-цинковой флотации при дозировании в медно-цинковую флотацию смеси железного и медного купоросов

При изучении кинетики флотации меди и цинка в медно-цинковой флотации рассчитывался фракционный состав концентрата по фракциям флотируемости минералов меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации из хвостов флотации I в опытах, где получен выше указанный прирост извлечения меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации.

На рисунке 4.13 приведены кинетические кривые флотации меди и цинка для медно-цинковой флотации.

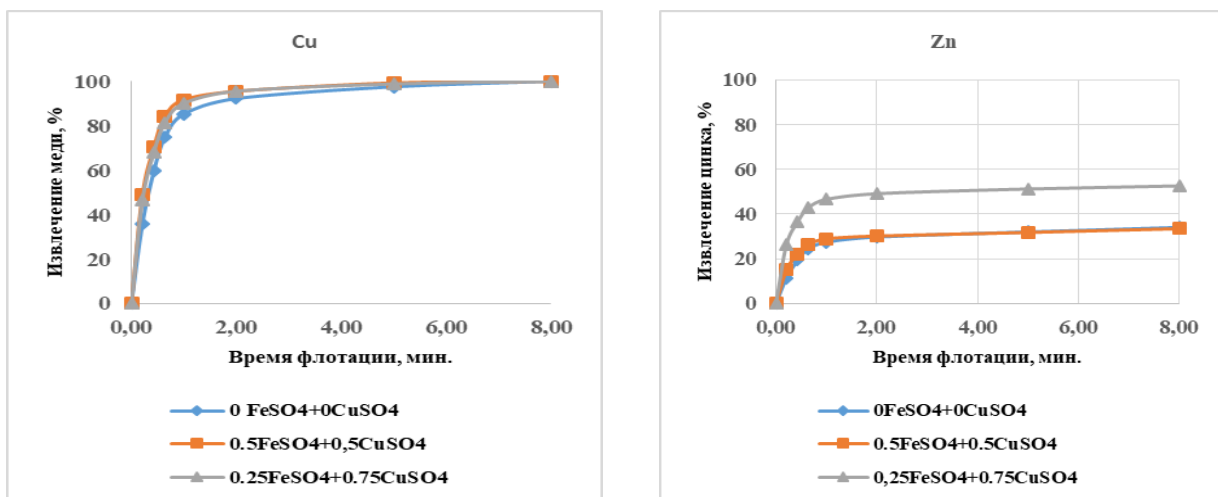


Рисунок 4.13 – Кинетика флотации меди и цинка в медно-цинковой флотации при флотации хвостов флотации I при различных соотношениях купоросов железа и меди.

Из рисунка следует, что наибольшее влияние вводимая смесь модификаторов оказывает на кинетику флотации минералов цинка. Так, скорость флотации минералов цинка в концентрат медно-цинковой флотации примерно одинакова в опыте как без добавления реагентов-модификаторов, так и при введении в медно-цинковую флотацию смеси железного и медного купоросов состава $0.5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0.5CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Уменьшение относительной доли железного купороса в смеси до 0.25 при росте доли медного купороса до 0.75 ($0.25FeSO_4 + 0.75CuSO_4$) скорость флотации цинка резко возрастает. Действие тех же смесей модификаторов на флотацию минералов меди примерно одинаково, и при времени флотации 8 минут извлечение меди в концентрат достигает практически 100%. Результаты более подробного фракционного анализа кинетики флотации меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации представлены на рисунке 4.14.

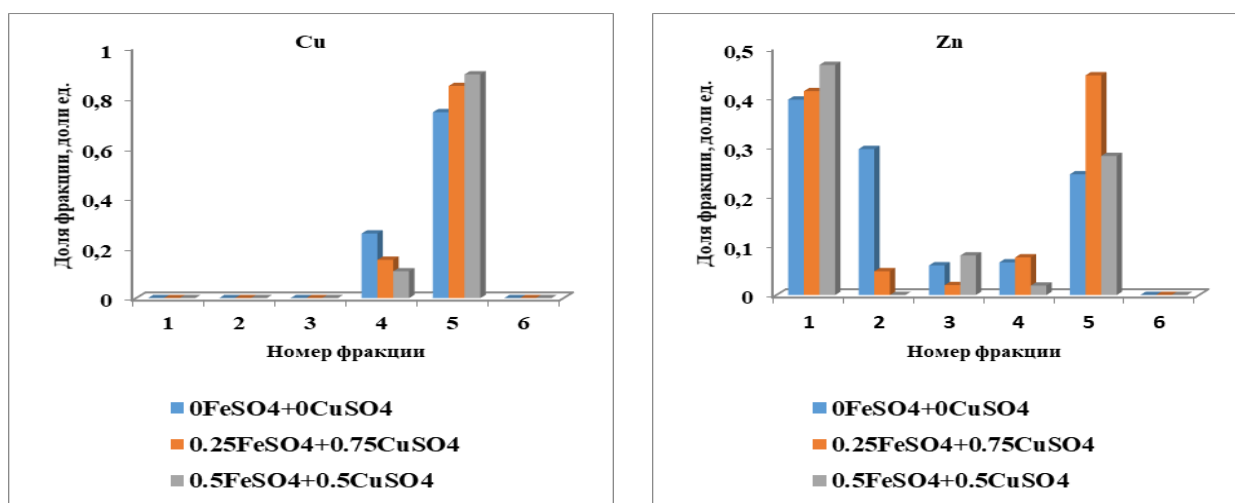


Рис. 4.14 – Распределение меди и цинка по фракциям их флотирiuемости из хвостов флотации I в концентрат медно-цинковой флотации

Из рассмотрения рисунка 4.14 следует, что минералы меди сосредоточены в четвертой - среднефлотуруемой и пятой - легко флотуруемой фракциях. Именно этим объясняется высокая скорость флотации меди, представленная на рисунке 4.13. При этом, в отсутствие реагентов-модификаторов в медно-цинковой флотации доля среднефлотуруемых фракций составляет 0.26 относительных единиц, а легкофлотуруемых – 0.74 относительные единицы. Максимальная активация флотации минералов меди наблюдается при введении в операцию смеси $0.5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В этом случае доля среднефлотуруемых фракций минералов меди уменьшилась до 0.11 относительных единиц, а доля легко флотуруемых - возрасла до 0.89 относительных единиц. Это свидетельствует о том, что данная смесь модификаторов действуя на среднефлотуруемые фракции хвостов флотации I перевела их в легкофлотуруемые, тем самым сократив их время флотации.

Другое распределение фракций по флотуруемости установлено для флотации цинка (рис. 4.14, правая часть рисунка). В отсутствие реагентов-модификаторов 0.63 относительных доли минералов цинка сосредоточены в труднофлотуруемых 1 и 2 фракциях с константой скорости флотации меньше 0.001 мин^{-1} . В этом случае на долю легкофлотуруемых фракций приходится всего 0.24 относительной доли во флотуруемом материале. При действии на минералы цинка в хвостах флотации I смеси реагентов-модификаторов состава $0.25\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.75\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит уменьшение суммы труднофлотуруемых фракций с 0.63 относительных единиц до 0.46 относительные единицы, а доля средне- и легко флотуруемых фракций возрасла с 0.31 до 0.52 относительных единиц. При применении в медно-цинковой флотации смеси $0.5 \text{ FeSO}_4 + 0.5 \text{ CuSO}_4$ наблюдается рост доли труднофлотуруемых фракций сфалерита до 0.47 относительных единиц за счет уменьшения доли срене- и легкофлотуруемых фракций до 0.3 относительных единицы.

Таким образом, применение смеси железного и медного купоросов в медно-цинковой флотации приводит к росту извлечения меди и особенно цинка в концентрат флотации. Максимальное извлечение меди достигается при составе смеси $0.5 \text{ FeSO}_4 + 0.5 \text{ CuSO}_4$ и общем расходе смеси 100 г/т. Максимальное извлечение цинка достигается при составе смеси $0.25 \text{ FeSO}_4 + 0.75 \text{ CuSO}_4$ и том же общем расходе смеси 100 г/т.

Изучение кинетики флотации меди и цинка в медно-цинковой флотации показало, что медь в концентрате флотации в случае применения смеси указанных реагентов-модификаторов представлена ее легкофлотуруемыми фракциями. Применение смеси реагентов-модификаторов состава $0.25 \text{ FeSO}_4 + 0.75 \text{ CuSO}_4$ активирует флотацию сфалерита, что отражается в росте его легкофлотуруемых фракций в концентрате медно-цинковой флотации. В обоих случаях общий расход смеси составлял 100 г/т.

Технологические показатели медно-цинкового цикла флотации колчеданной медно-цинковой руды одного из месторождений Урала (РФ)

В таблице 4.3 представлены балансы металлов меди, цинка и железа во флотации I («медной головке») при времени флотации две минуты и медно-цинковой флотации (флотации II) при времени флотации пять минут, рассчитанные от руды.

При расчетах технологических показателей выбраны результаты флотаций I и медно-цинковой флотации при ограничении времени флотации медно-цинковой флотации до пяти минут. Уменьшение времени флотации с восьми до пяти минут вызвано технической возможностью рентгено-флуоресцентного спектрометра ElvaX при обнаружении малых содержаний меди в хвостах медно-цинковой флотации.

Таблица 4.3 Баланс металлов меди, цинка и [83,94] железа в медной и медно-цинковой флотациях при дозировании в медно-цинковую флотацию железного купороса, медного купороса и их смеси [83,94]

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Стандартный режим флотации							
Cu концентрат	13,13	3,02	57,36	4,02	62,31	18,89	38,53
Cu-Zn концентрат	9,96	2,34	39,34	2,26	36,70	9,82	16,42
Хвосты	76,92	0,008	36,96	0,80	0,99	71,29	45,06
Руда	100,00	0,64	39,87	1,37	100,00	100,00	100,00
Дозировано 100 г/т железного купороса в медно-цинковую флотацию							
Cu концентрат	19,47	1,94	54,07	1,93	52,60	27,38	29,63
Cu-Zn концентрат	10,88	3,09	37,56	3,58	46,76	10,63	30,68
Хвосты	69,65	0,01	34,21	0,72	0,64	61,99	39,69
Руда	100,00	0,72	38,44	1,27	100	100	100
Дозировано 100 г/т медного купороса в медно-цинковую флотацию							
Cu концентрат	5,25	5,67	40,36	1,89	44,02	5,50	8,44
Cu-Zn концентрат	13,36	2,80	35,06	2,84	55,30	12,15	32,31
Хвосты	81,39	0,01	39,01	0,86	0,68	82,35	59,24
Руда	100,00	0,68	38,55	1,18	100,00	100,00	100,00
Дозировано 100 г/т смеси железного и медного купороса в медно-цинковую флотацию (50 г/т железного + 50 г/т медного купоросов)							
Cu концентрат	9,24	3,87	51,55	2,42	51,81	12,07	17,05
Cu-Zn концентрат	11,48	2,87	38,44	3,74	47,76	11,18	32,81
Хвосты	79,27	0,004	38,24	0,83	0,44	76,76	50,14
Руда	100,00	0,69	39,49	1,31	100,00	100,00	100,00

Из анализа таблицы 4.3 следует, что из всех рассмотренных в работе реагентных режимов дозирования металлосодержащих модификаторов [83]– железного и медного

купоросов при в медно-цинковую флотацию, наибольшим активирующим действием обладает их смесь, состоящая из 50% железного и 50% медного купоросов при общем расходе смеси 100 г/т руды. Дозирование в медно-цинковую флотацию такой смеси обеспечивает прирост извлечения меди в концентрат флотации на 11%, а цинка – на 16,4%. При этом наблюдается и незначительная активация флотации пирита на 2%. Необходимо отметить, что повышение извлечения меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации сопровождается небольшим ростом качества концентрата по меди цинку и особенно по железу. Массовые доли меди и цинка [94] и железа в концентрате, полученном при дозировании смеси, составили 2,87%, 3,74% и 38,44%.

Как отмечено выше, флотация I, или как ее называют «медная головка» протекает достаточно неустойчиво особенно по меди (см. кривые обогатимости меди, цинка и пирита), поэтому выполненный анализ балансов металлов проведен именно для медно-цинковой флотации, куда дозировались исследованные реагенты-модификаторы.

4.3 Исследование и моделирование действия композиции металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов при флотации медно-цинковых руд

В связи с широким диапазоном вариаций составов изучаемых смесей в работе использовано симплексное планирование эксперимента. Эта процедура помогает выбрать количество и условия экспериментов, необходимые и достаточные для решения задачи с необходимой точностью при исследовании зависимости какого-либо технологического параметра от состава изучаемого объекта [95,131]. Наиболее часто этот метод применяется в материаловедении.

Симплексное планирование эксперимента [85,95,129] на основе симплексных решеток наиболее подходит для изучения свойств смесей при использовании нескольких компонентов в составе смеси. В нашем случае под свойствами объекта понимаются технологические показатели флотации, а под составом – расходы модификаторов флотации, а именно расходы железного, медного и цинкового купоросов.

В данной работе представлены результаты моделирования зависимостей извлечения меди, железа и цинка в концентрат медно-цинковой флотации (флотации II) от относительных расходов железного, цинкового и медного купоросов в их бинарных и тройных смесях при расходе каждой из смеси 100 г/т с помощью симплекс-плана 4-го порядка [85,95]. Основой построения модели явились результаты флотационных экспериментов, изложенные выше.

Методика исследования с использованием симплекс-плана 4 порядка и схема проведения флотационных опытов была представлены во второй главе. (параграф 2.8).

Планирование и проведение экспериментов: Симплексное планирование эксперимента [95,132] используется для исследования систем, включающих множество компонентов, таких как анализ зависимостей свойств разнообразных сплавов от их состава [85,129,131]. В данной работе этот метод используется для выявления взаимосвязи между технологическими показателями медно-цинковой флотации и относительными долями реагентов-модификаторов в их двойных и тройной смесях, дозируемых во флотацию. План Шеффе (рис. 4.15) был применен для установления зависимости между функцией отклика (извлечение меди, железа и цинка в концентрат медно-цинковой флотации) и тремя переменными (относительной долей железного x_1 , цинкового x_2 и медного купороса x_3 в их смесях) при общем расходе каждой из смесей 100 г/т, дозируемой в медно-цинковую флотацию. План эксперимента для проведения флотационных опытов представлен в таблице 4. [95].

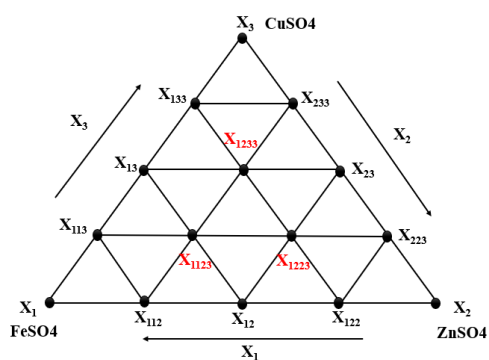


Рисунок 4.15 – {4}-решётчатый план Шеффе

Результаты экспериментов: Результаты флотационных экспериментов, - выход концентрата II, массовая доля меди, железа и цинка в концентрате медно-цинковой флотации и извлечение меди, железа и цинка в концентрат, представлены в таблице 4.2(параграф 4.2). Данные результаты взяты из лабораторных исследований, полученных при добавлении модификаторов в медно-цинковую флотацию привремени флотации 1 минута [95].

Таблица 4.4 – Экспериментальные результаты медно-цинковой флотации

№ опыта	Расход модификаторов в смеси, г/т			Выход в концентрат флотации II, %	Массовая доля в концентрате флотации II, %			Извлечение в концентрат флотации II, %		
	FeSO ₄	ZnSO ₄	CuSO ₄		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	100	0	0	7.73	4.74	35.68	5.29	86.45	8.77	36.81
2	0	100	0	7.3	5.36	38.72	5.84	89.07	7.89	35.34
3	0	0	100	9.27	3.92	50.95	3.73	90.90	8.62	30.41
4	50	50	0	7.84	4.72	43.51	5.45	91.69	6.44	28.99
5	50	0	50	8.82	3.87	39.13	4.99	93.23	9.71	36.74
6	0	50	50	7.27	2.71	61.41	2.75	88.50	10.39	35.82
7	75	25	0	10.66	2.63	44.25	4.99	86.73	10.69	32.97
8	25	75	0	7.36	3.41	46.25	4.25	90.59	7.19	27.85
9	75	0	25	9.58	2.2	36.56	3.74	89.45	11.07	34.8

Продолжение таблицы 4.4

10	25	0	75	9.61	4.21	20.16	7.39	90.10	10.60	46.61
11	0	75	25	11.79	2.24	48.22	3.23	89.24	12.78	37.36
12	0	25	75	10.53	3.15	47.23	3.97	73.7	10.05	32.49
13	50	25	25	9.22	2.71	43.36	3.14	83.72	9.67	34.78
14	25	50	25	10.48	2.69	44.86	3.09	83.66	10.13	38.25
15	25	25	50	8.29	3.21	38.39	4.05	85.36	9.72	36.23
16	0	0	0	8.38	3.25	40.50	3.54	85.24	9.33	27.47

Из анализа таблицы 4.4 следует, что наиболее эффективная активация флотации меди и цинка наблюдается при добавлении во флотацию II смеси железного купороса 25 г/т и медного купороса 75 г/т. В этом случае (опыт № 10) извлечение меди в концентрат флотации II составляет 90,1%, цинка - 46,6%, или суммарное извлечение меди и цинка достигает 136,7% или на 24% больше, по сравнению с суммарным извлечением тех же металлов в концентрат, полученный без добавки указанных модификаторов во флотацию II (опыт №16). Однако, в случае, когда дозировка железного и медного купоросов составляла 50 г/т каждого модификатора то наблюдалось максимальное извлечение меди в концентрат флотации II. В этом случае (опыт № 5) извлечение меди в концентрат составило 93.2%, а цинка 36.7% (суммарно – 129.9%). При дозировании во флотацию II смеси железного 25 г/т и медного купоросов 75 г/т был получен концентрат с минимальным содержанием в нем железа (20%) и максимальным содержанием цинка (7.4%) при содержании в нем меди 4.2% [95].

Построение модели: Симплекс-решетчатые планы, использованные в лабораторных исследованиях, являются насыщенными, т. е. число экспериментальных точек в плане равно числу коэффициентов искомого полинома, для получения расчетных формул коэффициентов полинома удобно воспользоваться методом подстановки [62]. Для получения расчетных формул в полином (4.1) последовательно подставляются значения всех x_1 , x_2 и x_3 для всех точек плана (рис. 4.23), а вместо функции отклика — соответствующие данным точкам значения y [95].

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_{12} + \beta_{13} x_{13} + \beta_{23} x_{23} + \gamma_{12} x_{12} (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_{13} (x_1 - x_3) + \gamma_{23} (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_{12} (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_{13} (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_{23} (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \quad (4.1),$$

где;

y – извлечение или меди или железа или цинка в концентрат флотации II, %

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}, \gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{23}, \delta_{12}, \delta_{13}, \delta_{23}, \beta_{1123}, \beta_{1223}, \beta_{1233}$ – Расчетные коэффициенты уравнения регрессии (модели)

x_1, x_2, x_3 – относительная доля каждого из купоросов в смеси в экспериментальных точках симплекс-плана. Например, в точке X_{12} значение $x_1 = 0.5, x_2 = 0.5$ и $x_3 = 0$; в точке X_{1233} – $x_1 = 0,25, x_2 = 0,25$ и $x_3 = 0,5$ и т. д.

Формулы для расчета коэффициентов уравнения регрессии для плана четвертого порядка представлены ниже;

$$\beta_1 = y_1; \beta_2 = y_2; \beta_3 = y_3;$$

$$\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2; \beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3; \beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3;$$

$$\gamma_{12} = \frac{8}{3}(-y_1 + 2y_{1112} - 2y_{1222} + y_2);$$

$$\gamma_{13} = \frac{8}{3}(-y_1 + 2y_{1113} - 2y_{1333} + y_3);$$

$$\gamma_{23} = \frac{8}{3}(-y_2 + 2y_{2223} - 2y_{2333} + y_3);$$

$$\delta_{12} = \frac{8}{3}(-y_1 + 4y_{1112} - 6y_{12} + 4y_{1222} - y_3);$$

$$\delta_{13} = \frac{8}{3}(-y_1 + 4y_{1113} - 6y_{13} + 4y_{1333} - y_3);$$

$$\delta_{23} = \frac{8}{3}(-y_1 + 4y_{2223} - 6y_{23} + 4y_{2333} - y_3);$$

$$\beta_{123} = 32(3y_{1123} - y_{1223} - y_{1233}) + \frac{8}{3}(6y_1 - y_2 - y_3) - 16(y_{12} + y_{13}) - \frac{16}{3}(5y_{1112} + 5y_{1113} - 3y_{1222} - 3y_{1333} - y_{2333} - y_{2223});$$

$$\beta_{123} = 32(3y_{1223} - y_{1123} - y_{1233}) + \frac{8}{3}(6y_2 - y_1 - y_3) - 16(y_{12} + y_{23}) - \frac{16}{3}(5y_{1222} + 5y_{2223} - 3y_{1112} - 3y_{2333} - y_{1113} - y_{1333});$$

$$\beta_{123} = 32(3y_{1233} - y_{1123} - y_{1223}) + \frac{8}{3}(6y_3 - y_1 - y_2) - 16(y_{13} + y_{23}) - \frac{16}{3}(5y_{1333} + 5y_{2333} - 3y_{1113} - 3y_{2223} - y_{1112} - y_{1223});$$

Расчётные значения коэффициентов уравнений регрессии (4.2), (4.3) и (4.4) для извлечения меди (табл. 4.5), железа (табл.4.6) и цинка (табл. 4.7) в концентрат флотации II и сами уравнения регрессии представлены ниже [95].

Таблица 4.5 – Расчётные значения коэффициентов модели для извлечения меди

№ опыта	Значение факторов			Функция отклика y и ее значение		Коэффициенты модели для извлечения меди		
	x_1	x_2	x_3	y	$\varepsilon(\text{Cu})$			
1	1	0	0	y_1	86.45	β_1	β_2	β_3
2	0	1	0	y_2	89.07	86.45	89.07	90.90
3	0	0	1	y_3	90.90			
4	0.5	0.5	0	y_{12}	91.69	β_{12}	β_{13}	β_{23}
5	0.5	0	0.5	y_{12}	93.23	15.72	18.22	-5.94
6	0	0.5	0.5	y_{23}	88.50			

Продолжение таблицы 4.5

7	0.75	0.25	0	y_{1112}	86.73	γ_{12}	γ_{13}	γ_{23}
8	0.25	0.75	0	y_{1222}	90.59	-13.6	8.4	87.76
9	0.75	0	0.25	y_{1113}	89.45			
10	0.25	0	0.75	y_{1333}	90.10	δ_{12}	δ_{13}	δ_{23}
11	0	0.75	0.25	y_{2223}	89.24	-43.68	-49.41	-157.9
12	0	0.25	0.75	y_{2333}	73.70			
13	0.5	0.25	0.25	y_{1123}	83.72	β_{1123}	β_{1223}	β_{1233}
14	0.25	0.5	0.25	y_{1223}	83.66	-365.0	-581.0	353.8
15	0.25	0.25	0.5	y_{1233}	85.36			

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Cu} = & 86.45x_1 + 89.07x_2 + 90.90x_3 + 15.72x_1x_2 + 18.22x_1x_3 - 5.94x_2x_3 - 13.6x_1x_2(x_1 - x_2) + 8.4x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ & + 87.7x_2x_3(x_2 - x_3) - 43.68x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 49.41x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 157.9x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 365.0x_1^2x_2x_3 - \\ & - 581.0x_1x_2^2x_3 + 353.8x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Таблица 4.6 – Расчётные значения коэффициентов модели для извлечения железа

№ опыта	Значение факторов			Функция отклика y и ее значение		Коэффициенты модели для извлечения железа		
	X_1	X_2	X_3	y	$\varepsilon(\text{Fe})$			
1	1	0	0	y_1	8.77	β_1	β_2	β_3
2	0	1	0	y_2	7.89	8.77	7.89	8.62
3	0	0	1	y_3	8.62			
4	0.5	0.5	0	y_{12}	6.44	β_{12}	β_{13}	β_{23}
5	0.5	0	0.5	y_{12}	9.71	-7.56	4.06	8.54
6	0	0.5	0.5	y_{23}	10.39			
7	0.75	0.25	0	y_{1112}	10.69	γ_{12}	γ_1	γ_{23}
8	0.25	0.75	0	y_{1222}	7.19	16.32	2.11	16.51
9	0.75	0	0.25	y_{1113}	11.07			
10	0.25	0	0.75	y_{1333}	10.6	δ_{12}	δ_{13}	δ_{23}
11	0	0.75	0.25	y_{2223}	12.78	43.25	29.41	33.25
12	0	0.25	0.75	y_{2333}	10.05			
13	0.5	0.25	0.25	y_{1123}	9.67	β_{1123}	β_{1223}	β_{1233}
14	0.25	0.5	0.25	y_{1223}	10.13	-42.85	77.47	-2.29
15	0.25	0.25	0.5	y_{1233}	9.72			

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Fe} = & 8.77x_1 + 7.89x_2 + 8.62x_3 - 7.56x_1x_2 + 4.06x_1x_3 + 8.54x_2x_3 + 16.32x_1x_2(x_1 - x_2) + 2.11x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ & + 16.51x_2x_3(x_2 - x_3) + 43.25x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 29.41x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 33.25x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 42.85x_1^2x_2x_3 + \\ & + 77.47x_1x_2^2x_3 - 2.29x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Таблица 4.7 – Расчётные значения коэффициентов модели для извлечения цинка

№ опыта	Значение факторов			Функция отклика у и ее значение		Коэффициенты модели для извлечения цинка		
	x_1	x_2	x_3	y	$\varepsilon(\text{Zn})$			
1	1	0	0	y_1	36.81	β_1	β_2	β_3
2	0	1	0	y_2	35.34	36.81	35.34	30.41
3	0	0	1	y_3	30.41			
4	0.5	0.5	0	y_{12}	28.99	β_{12}	β_{13}	β_{23}
5	0.5	0	0.5	y_{12}	36.74	-28.34	12.52	11.78
6	0	0.5	0.5	y_{23}	35.82			
7	0.75	0.25	0	y_{1112}	32.97	γ_{12}	γ_{13}	γ_{23}
8	0.25	0.75	0	y_{1222}	27.85	23.39	-80.05	12.83
9	0.75	0	0.25	y_{1113}	34.8			
10	0.25	0	0.75	y_{1333}	46.61	δ_{12}	δ_{13}	δ_{23}
11	0	0.75	0.25	y_{2223}	37.36	-7.49	101.28	-3.39
12	0	0.25	0.75	y_{2333}	32.49			
13	0.5	0.25	0.25	y_{1123}	34.78	β_{1123}	β_{1223}	β_{1233}
14	0.25	0.5	0.25	y_{1223}	38.25	74.16	491.52	-356.08
15	0.25	0.25	0.5	y_{1233}	36.23			

$$\varepsilon_{\text{Zn}} = 36.81x_1 + 35.34x_2 + 30.4162x_3 - 28.34x_1x_2 + 12.52x_1x_3 + 11.78x_2x_3 + 23.39x_1x_2(x_1 - x_2) - 80.05x_1x_3(x_1 - x_3) + 12.83x_2x_3(x_2 - x_3) - 7.49x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 101.28x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 3.39x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 74.16x_1^2x_2x_3 + 491.52x_1x_2^2x_3 - 356.08x_1x_2x_3^2, \quad (4.4)$$

При известных значениях коэффициентов каждого из уравнений регрессии рассчитывалось извлечение каждого из металлов ε_{Cu} , ε_{Fe} и ε_{Zn} в концентрат флотации II [95].

Расчетные по моделям (4.2) – (4.4) значения извлечения металлов в концентрат флотации II в узлах симплекс-решетки (рис. 4.15) показаны в таблице 4.8 [95].

Таблица 4.8 – Рассчитанные по моделям значения извлечения меди железа и цинка в концентрат флотации II

№ опыта	Факторы			Извлечение, %		
	x_1	x_2	x_3	Cu	Fe	Zn
1	1	0	0	86.45	8.77	36.81
2	0	1	0	89.07	7.89	35.34
3	0	0	1	90.90	8.62	30.41
4	0.5	0.5	0	91.69	6.44	28.99
5	0.5	0	0.5	93.23	9.71	36.74
6	0	0.5	0.5	88.50	10.39	35.82
7	0.7	0.2	0	86.73	10.69	32.97

Продолжение таблицы 4.8

8	0.2	0.7	0	90.59	7.19	27.85
9	0.7	0	0.2	89.45	11.07	34.8
10	0.2	0	0.7	90.10	10.6	46.61
11	0	0.7	0.2	89.24	12.78	37.36
12	0	0.2	0.7	73.7	10.05	32.49
13	0.5	0.2	0.2	83.72	9.67	34.78
14	0.2	0.5	0.2	83.66	10.13	38.25
15	0.2	0.2	0.5	85.36	9.72	36.23

Так как для проведения эксперимента использовался насыщенный план 4-го порядка, то в узлах симплексной решетки расчетные по моделям и экспериментально полученные значения извлечений металлов в концентрат совпадают [95].

На рисунке 4.16 показаны зависимости рассчитанных по уравнениям (4.2) – (4.4) извлечения меди, железа и цинка в концентрат флотации II от относительной доли первого купороса в смеси для каждой из двойных смесей купоросов меди, железа и цинка [95].

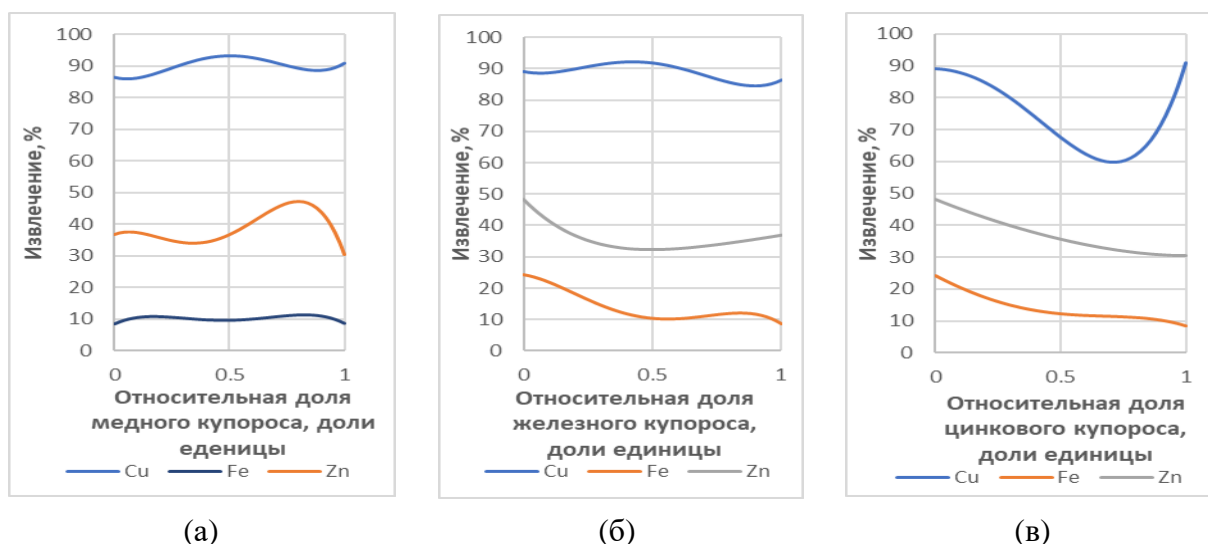


Рисунок 4.16 – Зависимость расчетных значений извлечений меди, железа и цинка от относительной доли медного купороса в его смеси с железным купоросом (а), относительной доли железного купороса в его смеси с цинковым купоросом (б) и относительной доли цинкового купороса в его смеси с медным купоросом (в).

Так как целью медно-цинковой флотации является максимальное извлечение меди и цинка в концентрат флотации при минимальном извлечении в него пирита, то сравнение трех рассчитанных моделей показывает, что наибольший интерес представляет исследование действия смеси медного и железного купоросов, которая дозируется во флотацию (рис. 4.16а) [95].

Из рисунка следует, что представленные зависимости для извлечения меди и особенно цинка имеют явно выраженные максимумы. Однако максимальные значения

указанных металлов могут быть достигнуты при различных долях медного и железного купоросов в их смеси, что совпадает с ранее полученными экспериментальными данными [95].

Таким образом, выполнено моделирование зависимостей извлечения меди, цинка и железа в концентрат медно-цинковой флотации (флотации II) от относительной доли железного, медного и цинкового купоросов в их смеси, дозируемой во флотацию II. Общий расход смеси составлял 100 г/т руды. Представлены результаты моделирования зависимостей извлечения меди, железа и цинка от действия железного, цинкового и медного купоросов и их двойных и тройных смесей при флотации медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала. По результатам проведенного эксперимента, проведенного по симплекс плану, была получена математическая модель 4-го порядка, представляющая собой систему трех уравнений регрессии, каждое из которых связывает извлечение либо меди, либо железа, либо цинка с относительными долями каждого из примененных купоросов в их двойных и тройных смесях. При условии, что фактический расход каждой из смесей составлял 100 г/т [95]. Использование моделей позволяет оптимизировать дозирование изученных в работе реагентов-модификаторов при проведении медно-цинковой флотации.

Выводы по главе – 4

Выполнены лабораторные исследования влияния металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов тяжелых цветных металлов, таких как железный, цинковый и медный купоросы и их двойных и тройных смесей на флотацию медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Лабораторные исследования влияния металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов тяжелых цветных металлов, таких как железный, цинковый и медный купоросы и их двойных и тройных смесей выполнялись на рядовой пробе медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений уральского региона РФ.

2. Руда состоит из мелкозернистого серного колчедана с прожилками и вкраплениями халькопирита, а также с тонкими срращениями сфалерита. Основным рудообразующим минералом месторождения является пирит, его содержание колеблется от 46% до 78%, и он представлен в мелких и среднекристаллических формах. Халькопирит занимает 10-16% и присутствует в виде прожилков и неправильных включений между зернами пирита, а также в мелких вкраплениях внутри пирита. Сфалерит составляет до 5,5% от массы руды и формирует среднезернистые агрегаты либо образует тонкие языки с халькопиритом и пиритом. Средние показатели содержания меди, цинка и железа в отдельных пробах составили 0,7% меди, 1,30% цинка и 39,8% железа.

3. Флотационные исследования проводились на частных пробах руды массой 250 г, приготовленных из валовой пробы руды 40 кг. Размер руды уменьшился до необходимого размера для процесса флотации путем дробления и измельчения до крупности 80% кл. -0.074 мм. Все флотационные исследования проводились с использованием бутилового ксантогената калия, соснового масла и извести при «голодном» режиме флотации по собирателю с его [83] расходом 10 г/т, пенообразователя - 56 г/т и регулятора среды извести - 2000 г/т в операциях флотации. Железный, цинковый и медный купоросы и их двойных и тройных смесей при их общем расходе 100 г/т использовались в медно-цинковой флотации и проявил действие на минералы меди, железа и цинка.

4. По результатам флотации I, минералы меди характеризуются большей обогатимостью и большей неоднородностью флотационных свойств по сравнению со сфалеритом.

5. При добавлении железного и медного купоросов в их смеси $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (25 г/т + 75 г/т) во флотационную пульпу медно-цинковой флотации [94] наблюдается наибольшая активация флотации меди и цинка [94]. Максимальное извлечение меди из хвостов флотации I в концентрат медно-цинковой флотации наблюдается при применении смеси реагентов-модификаторов железного и медного купоросов состава $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (50 г/т + 50 г/т). Наибольшее извлечение цинка в концентрат медно-цинковой флотации получено при применении смеси тех же реагентов, но состава $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (25 г/т + 75 г/т).

6. Выполнены исследования кинетики флотации меди и цинка в медно-цинковой флотации при дозировании железного, цинкового и медного купоросов и их двойных и тройных смесей. Добавление во флотацию указанных купоросов и их двойных и тройных смесей изменяет кинетику флотации минералов меди и цинка, по сравнению с кинетикой флотации тех же минералов, полученной в отсутствие изученных реагентов-регуляторов. Максимальная активация флотации минералов меди наблюдается при введении в медно-цинковую флотацию смеси $0,5FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,5CuSO_4 \cdot 5H_2O$, в этом случае изменение фракционного состава минералов меди. Часть минералов меди переходят из трудно- в легкофлотируемые фракции. Применение смеси реагентов-модификаторов состава $0,25FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0,75CuSO_4 \cdot 5H_2O$ существенно активизирует флотацию сфалерита с тем же эффектом, что и для минералов меди.

7. Выполнены построения моделей зависимостей извлечения меди, железа и цинка от относительных долей железного, цинкового и медного купоросов и их двойных и тройных смесей при флотации медно-цинковой колчеданной руды в операции медно-цинковой флотации. По результатам результатов экспериментов, проведенных по симплекс плану, была

получена математическая модель 4-го порядка, представляющая собой систему трех уравнений регрессии, каждое из которых связывает извлечение либо меди, либо железа, либо цинка с относительными долями каждого из примененных купоросов в их двойных и тройных смесях.

8. Выполненные укрупненные лабораторные исследования дают основание рекомендовать использовать смесь железного и медного купоросов в аналогичных операциях флотации на одной из Уральских обогатительных фабрик, перерабатывающих колчеданные медно-цинковые руды.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ В КОЛЛЕКТИВНОМ ЦИКЛЕ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД НА СЕЛЕКТИВНУЮ ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В главе 4 представлены результаты флотационных исследований, которые показали положительное действие смеси купоросов железа и меди на флотацию сульфидов тех же [123] металлов в коллективном медно-цинковом цикле флотации медно-цинковой колчеданной руды. При этом, наилучшие показатели медно-цинковой флотации были достигнуты в случае использования смеси железного и медного купороса при их расходах 25 г/т и 75 г/т и 50 г/т и 50 г/т соответственно. Однако установленный факт улучшения флотации меди и цинка в коллективный медно-цинковый концентрат не гарантирует такое же улучшение показателей обогащения в цикле селективной флотации медно-цинкового концентрата. Поэтому были выполнены флотационные исследования селективной флотации коллективного концентрата, который состоял из смеси концентрата флотации I (концентрат «медной головки») и флотации II (медно-цинковый концентрат) с использованием изученных в главе 4 реагентов-модификаторов.

Были выполнены исследования влияния двойных смесей купоросов железа и меди, дозируемых в медно-цинковый цикл флотации [133], на дальнейшую селективную флотацию полученного в коллективном цикле медно-цинкового концентрата.

5.1 Описание объекта исследований и методика проведения селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата

На данном этапе объектом исследований являлся объединенный коллективный концентрат, получаемый в медно-цинковом цикле флотации. Методика его получения приведена в главах 2 и 4 (рисунки. 2.17 и 2.18). Схемв его селективной флотации так же приведена на рисунке 2.20 в главе 2. Подготовка коллективного концентрата к селективной флотации и схема проведения флотационных опытов на нем рассмотрены ниже.

Подготовка коллективного концентрата к медно-пиритной флотации. Конечным продуктом медно-цинкового цикла флотации явились объединенный концентрат флотаций I и II (основной медно-цинковый концентрат) и отвальные хвосты.

Основной медно-цинковый концентрат направлялся на десорбцию и сгущение. После сгущения, мокрый основной медно-цинковый концентрат 213 г (средняя масса концентрата) доизмельчался с добавлением СаО – 800 г/т [138,96] в лабораторной шаровой мельнице МШЛ-1 в течение 15 мин до крупности 90% класса -0,044 мм. Это показано на рисунке 5.1.

Реагенты, используемые в исследовании. Реагенты, используемые в коллективном медно-цинковом цикле флотации: известь, железный и медный купоросы, бутиловый

ксантогенат калия, сосновое масло. В десорбции коллективного концентрата – сернистый натрий и активированный уголь; в селективной флотации – известь, сернистый натрий и цинковый купорос.

Порядок выполнения экспериментов и режимы флотаций I и II приведены во второй главе. (параграф 2.8). Флотационные опыты коллективного цикла проводили в лабораторной механической флотационной машине МЕХАНОБР с объемом камеры 3000 см³.

На рисунке 5.1 изображена полная схема и реагентный режим проведения укрупненных лабораторных исследований флотации медно-цинковой руды [123], включающая и коллективный и селективный циклы флотации.

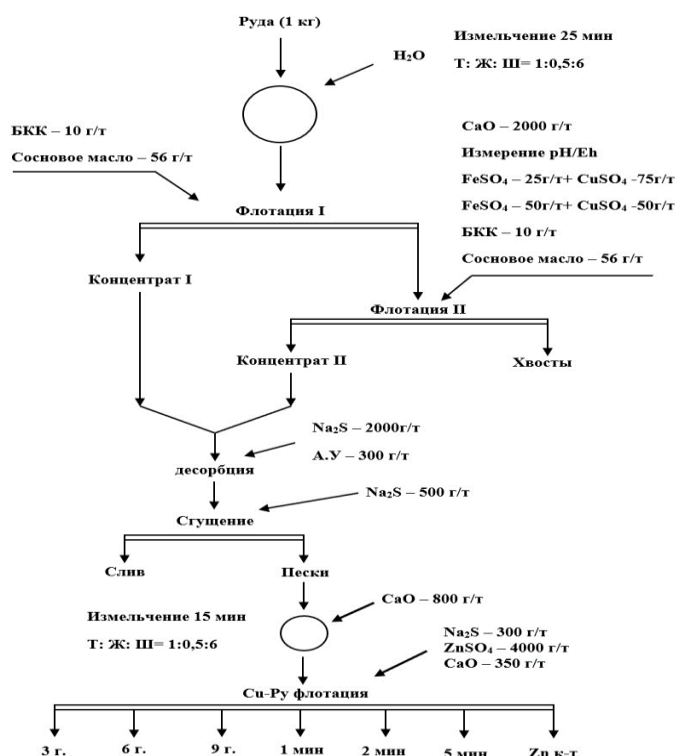


Рис.5.1- Коллективно-селективная схема флотации медно-цинковой руды

Используемое оборудование. При проведении данного цикла исследований использовалось следующее оборудование: лабораторные шаровые мельницы МШЛ-7 и МШЛ-1, лабораторная механическая флотационная машина МЕХАНОБР с объемом камеры 3000 см³, лабораторная механическая флотационная машина ФЛ 137 с объемом камеры 500 см³ и рентгено-флуорисцентный анализатор ElvaX для анализа продуктов обогащения.

Подготовка коллективного концентрата к медно-пиритной флотации.

Конечными продуктами медно-цинкового цикла флотации являлись объединенный концентрат флотаций I и II (основной медно-цинковый концентрат) и отвальные хвосты.

Основной медно-цинковый концентрат направлялся на десорбцию и сгущение. После сгущения, мокрый основной медно-цинковый концентрат 213 г (средняя масса коллективного

концентрата) доизмельчался с добавлением CaO – 800 г/т в лабораторной шаровой мельнице МШЛ-1 в течение 15 мин до крупности 90% класса -0,043 мм. Это показано на рисунке 5.1.

Реагенты, используемые в исследовании. Реагенты, используемые в коллективном медно-цинковом цикле флотации: известь, железный и медный купоросы, бутиловый ксантогенат калия, сосновое масло.

При десорбции коллективного концентрата использовались сернистый натрий и активированный уголь; в селективной флотации – известь, сернистый натрий и цинковый купорос.

При изучении действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковой руды на селективную флотацию медно-цинковых концентратов ставились опыты при двух реагентных режима:

Первый реагентный режим флотации. При проведении флотации I использовались бутиловый ксантогенат калия (10 г/т руды) и сосновое масло (56 г/т руды) при времени флотации 2 минуты. Во флотацию II последовательно дозировалась известь (2000 г/т CaO), смесь железного и медного купоросов при их общем расходе 100 г/т при их относительных долях в смеси либо 25% первого и 75% второго купороса либо 50% первого и 50% второго купороса. Затем дозировался бутиловый ксантогенат калия 10 г/т и сосновое масло 56 г/т и проводилась флотация II в течение 8 минут.

Конечным продуктом медно-цинкового цикла флотации явились объединенный концентрат флотаций I и II (основной медно-цинковый концентрат) и отвальные хвосты.

Основной медно-цинковый концентрат направлялся на десорбцию, в которую добавлялся сернистый натрий 2000 г/т и активированный уголь 300 г/т и проводилась десорбция собирателя в течение 2-х часов. После этого проводилось сгущение концентрата (18 часов), с добавлением в операцию сернистого натрия 500 г/т.

После десорбции и сгущения, коллективный концентрат доизмельчался с добавлением в мельницу извести (800 г/т) в течение 15 минут, а затем обрабатывался сернистым натрием (300 г/т), цинковым купоросом (4000 г/т) и известью (350 г/т). После этого проводилась медно-пиритная флотация с получением основных медно-пиритного концентрата пенным и цинкового концентрата камерными продуктами.

Второй реагентный режим флотации (Вторые серии опытов) – Отличие второго реагентного режима от первого заключалось в том, что в селективную флотацию основного коллективного медно-цинкового концентрата помимо указанных выше реагентов, добавлялся бутиловый ксантогенат калия (2 г/т).

5.2 Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд на селективную флотацию медно-цинковых концентратов

На рисунках 5.2 – 5.5 приставлены результаты селективной флотации основного коллективного медно-цинкового концентрата, полученные при применении первого и второго реагентных режимов.

На рисунке 5.2 показано извлечение меди, цинка и железа в основной медно-пиритный концентрат от коллективного медно-цинкового концентрата (левый рисунок) и от руды (правый рисунок), полученные при использовании первого реагентного режима флотации.

Опыты проводились как без дозирования во флотацию II указанных выше смесей железного и медного купоросов (на рисунке обозначен как стандартный), так и в случае дозирования смеси железного и медного купоросов в их различных соотношениях при общем расходе смеси железного и медного купоросов 100 г/т.

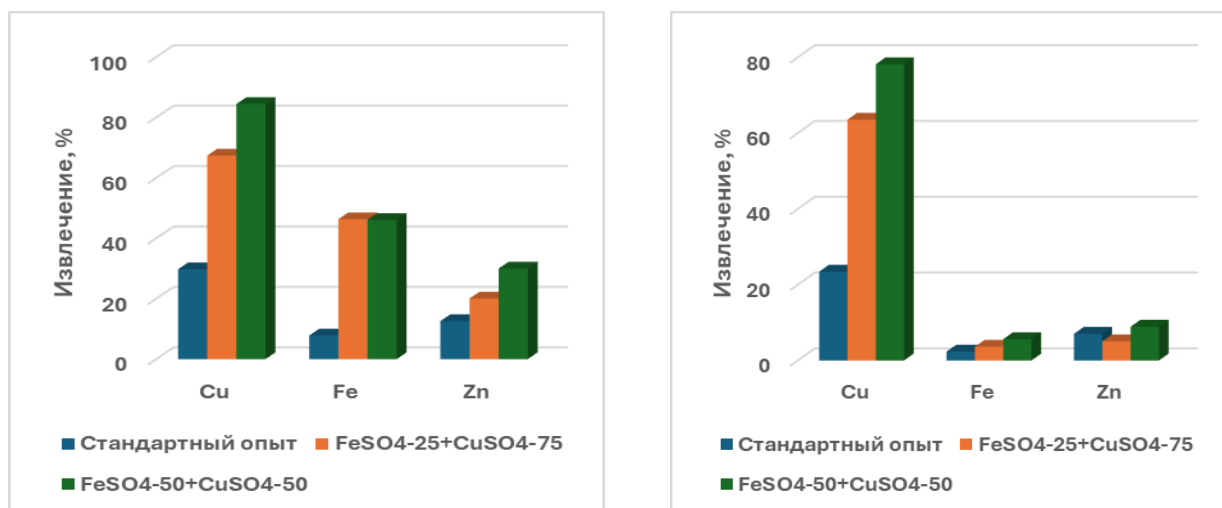


Рисунок 5.2 – Извлечение меди, железа и цинка в медно-пиритный продукт медно-пиритной флотации: слева – от коллективного медно-цинкового концентрата, справа – от руды

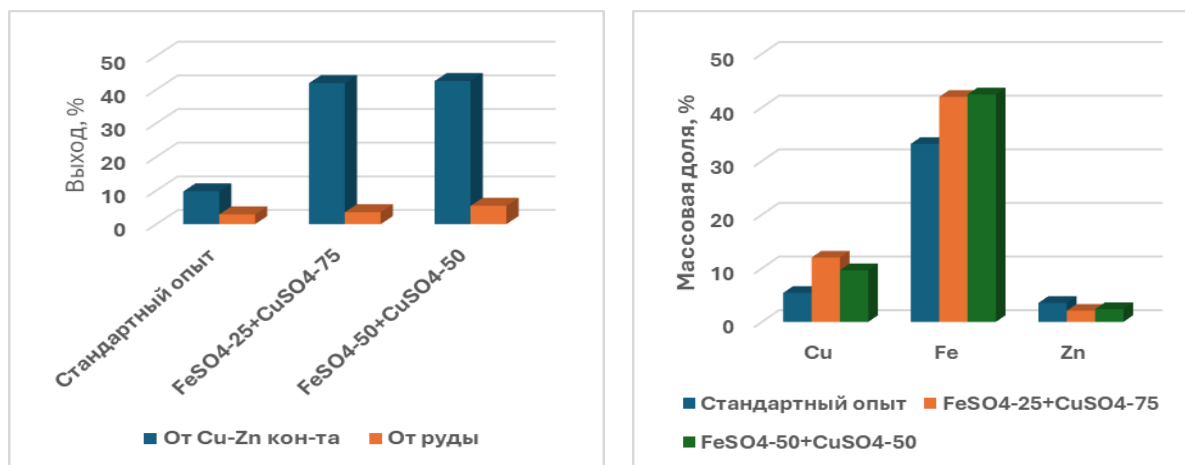


Рисунок 5.3 – Выход медно-пиритного продукта и массовые доли меди, железа и цинка в нем

Анализ рисунков 5.2 и 5.3 показал, что введение реагентов-модификаторов флотации сульфидных минералов в виде смеси железного и медного купоросов в медно-цинковый цикл флотации медно-цинковой колчеданной руды при общем расходе смеси 100 г/т существенно повышает извлечение меди в основной медно-пиритный концентрат, как от коллективного медно-цинкового концентрата (рис. 5.2, левая часть рисунка), так и от руды (рис. 5.2, правая часть рисунка). Так, без добавления реагентов модификаторов, извлечение меди в медно-пиритный концентрат составило 29.75% от коллективного концентрата и 23.41% - от руды. Добавление смеси железного и медного купоросов в коллективный цикл флотации привело к существенному увеличению извлечения меди от коллективного концентрата до 84.44% или до 78.14% - от руды. При этом, максимальные потери цинка с медно-пиритным концентратом от руды составили 8.9%. Такие потери наблюдались при введении в коллективный цикл флотации смеси модификаторов при расходе каждого из купоросов 50 г/т. При таком расходе каждого из купоросов, извлечение железа от руды составило 5.6%.

Сравнение результатов флотации меди в коллективный медно-цинковый концентрат и концентрат селекции этого концентрата с получением медно-пиритного концентрата показало, что без введения в коллективную флотацию смеси железного и медного купоросов извлечение меди от руды в коллективный и селективный концентраты составило 93.2% и 23.4% соответственно. При дозировании смеси железного и медного купоросов в коллективный цикл флотации, извлечение меди в те же концентраты достигло 86.9% и 63.5% при расходах указанных купоросов 25 г/т и 75 г/т, а при их расходах 50 г/т и 50 г/т - 90.7% и 78.1%. То есть, при близком уровне извлечения меди в основной медно-цинковый концентрат, при дозировании смеси железного и медного купоросов в коллективном цикле флотации, наблюдается существенный рост извлечения меди в медно-пиритный концентрат.

Введение в коллективный цикл флотации предложенных смесей железного и медного купоросов не только приводит к существенному росту извлечения меди в медно-пиритный продукт, но и повышает его качество по меди. В отсутствие указанных реагентов-модификаторов, массовая доля меди в медно-пиритном продукте составила 5.4% (рис. 5.3, правая часть рисунка). Наибольшее содержание меди в медно-пиритном продукте наблюдалось при дозировке смеси в виде 25 г/т железного и 75 г/т медного купоросов. В этом случае массовая доля меди в продукте составила 12%. Несколько меньшее качество данного продукта по меди (9.6%) было получено при равных расходах железного и медного купоросов 50 г/т. В последнем случае выход медно-пиритного продукта составил 5.44% (рис. 5.3, левая часть рисунка).

Таким образом, введение в рецептуру реагентов коллективного медно-цинкового цикла флотации медно-цинковой колчеданной руды железного и медного купоросов, даже при «голодном» режиме коллективной флотации по собирателю (суммарно в две операции флотации 20 г/т бутилового ксантогената калия) позволило повысить извлечение меди в основной медно-пиритный концентрат с 23.4% до 78.1% или в 2.8 раза. При этом, массовая доля меди в концентрате составила 9.6%.

Во второй серии опытов, в медно-пиритную флотацию дополнительно дозировался собиратель с малым расходом 2 г/т. Это приводит к высокому извлечению меди в медно-пиритный продукт уже в отсутствие железного и медного купоросов в рецептуре реагентов коллективного цикла флотации (рис. 5,2, рис. 5.4).

Добавление бутилового ксантогената калия, при указанном его расходе 2 г/т незначительно повышает извлечение меди в медно-пиритный концентрат от коллективного концентрата и существенно – от руды.

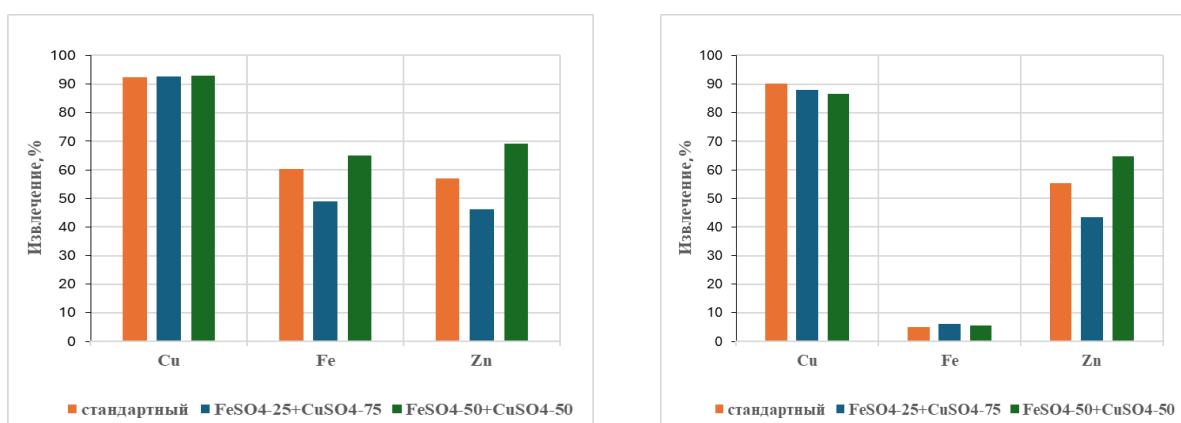


Рисунок 5.4 – Извлечение меди, железа и цинка в медно-пиритный продукт медно-пиритной флотации при дозировании БКК 2 г/т в медно-пиритную флотацию: слева – от коллективного медно-пиритного концентрата, справа – от руды

Из рисунков 5.2 и 5.4 следует, что при дозировании смесей железного и медного купоросов в коллективном цикле флотации дополнительное введение собирателя в медно-пиритную флотацию приводит к росту извлечения меди от руды в медно-пиритный концентрат, в случае первой смеси купоросов железа и меди с 58,55% до 88,5%, а в случае второй смеси – с 76,57% до 86,5%. Однако, дополнительная подача собирателя, даже при таком [123,96] малом его расходе 2 г/т, резко активирует флотацию сфалерита в медно-пиритный концентрат. Так, в случае применения первой смеси модификаторов в коллективном цикле флотации без дозирования собирателя в селекцию коллективного концентрата, потери цинка с медно-пиритным концентратом составили 19,9%, то добавление собирателя в медно-пиритную флотацию увеличило потери цинка до 43,4%. При дозировании второй смеси модификаторов в коллективный цикл флотации, такие потери составили соответственно 30% и 64,3%. Необходимо отметить, что дополнительная подача собирателя в медно-пиритную флотацию не приводит к росту извлечения пирита в медно-пиритный концентрат. Об этом свидетельствуют балансы металлов, приведенные ниже.

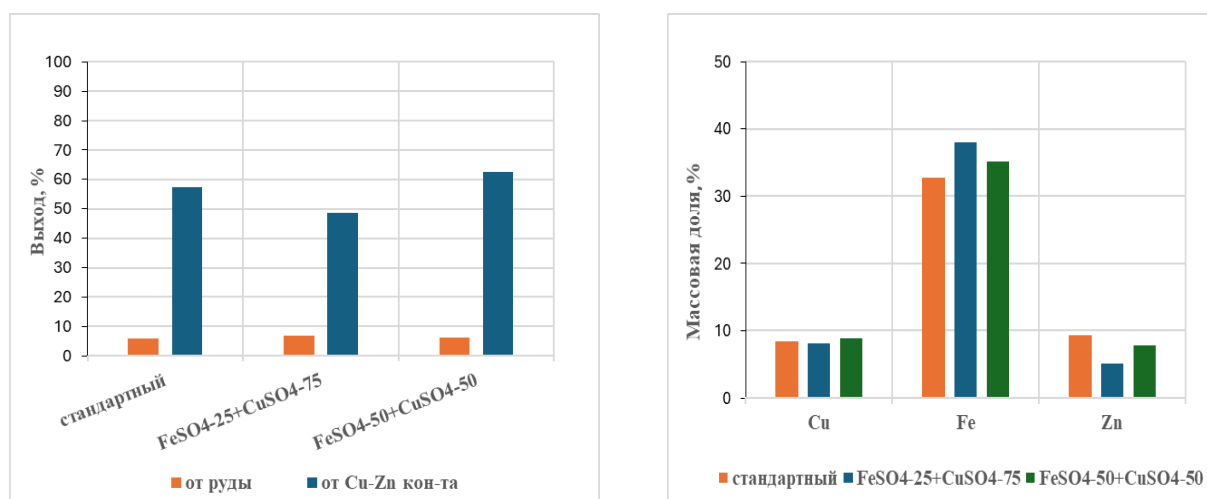


Рисунок 5.5 – Выход медно-пиритного продукта и массовые доли меди, железа и цинка в нем

Анализ рисунков 5.5 показал, что введение в коллективный цикл флотации предложенных смесей железного и медного купоросов не только приводит к существенному росту извлечения меди в медно-пиритный продукт, но и повышает его качество по меди. Наибольшее содержание меди в медно-пиритном концентрате наблюдалось при дозировке смеси в виде 50 г/т железного и 50 г/т медного купоросов. В этом случае массовая доля меди в продукте составила 8,9%.

Таким образом, введение в селективный цикл флотации медно-цинковой колчеданной руды дополнительного расхода собирателя 2 г/т в медно-пиритную флотацию привело к росту извлечения меди в медно-пиритный концентрат, но увеличило потери цинка с указанным продуктом.

В таблицах 5.1 – 5.3 представлены балансы металлов меди, цинка и железа в селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата, полученные при применении первого и второго реагентных режимов.

В таблице 5.1 приставлены балансы металлов меди, цинка и железа в селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата от руды.

Таблица 5.1 – Баланс металлов меди, железа и цинка в селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Стандартный опыт							
Медно-пиритный концентрат	2.89	5.42	33.20	3.54	27.72	2.56	12.34
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	26.86	1.38	42.17	2.65	65.46	30.17	85.71
Отвальные хвосты	70.24	0.06	35.97	0.02	6.83	67.28	1.94
Руда	100	0.57	37.55	0.83	100	100	100

В таблице 5.2 приставлены балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации с использованием смеси железного купороса 25 г/т и медного купороса 75 г/т в коллективном цикле.

Таблица 5.2 – Балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации с использованием смеси железного купороса 25 г/т и медного купороса 75 г/т в коллективном цикле

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Дозировано смеси железного купороса 25 г/т и медного купороса 75 г/т в коллективный цикл							
Медно-пиритный концентрат	3.55	12	41.96	2.08	58.55	3.75	19.86
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	4.92	4.19	35.06	5.98	28.36	4.35	79.15
Отвальные хвосты	91.53	0.10	39.83	0.00	13.10	91.90	0.98
Руда	100	0.73	39.67	0.37	100	100	100

В таблице 5.3 приставлены Балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации с использованием смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективном цикле.

Таблица 5.3 – Балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации с использованием смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективном цикле.

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Дозировано смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективный цикл							
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Медно-пиритный концентрат	5.44	9.63	42.43	2.39	76.57	5.56	29.98
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	7.35	1.31	36.74	4.13	14.11	6.51	70.02
Отвальные хвосты	87.21	0.07	41.80	0.00	9.31	87.92	0.00
Руда	100	0.68	41.46	0.43	100	100	100

Анализ балансов металлов, приведенных в таблицах 5.1 – 5.3 показал целесообразность применения смеси металлосодержащих реагентов-модификаторов флотации минералов меди, цинка и пирита в коллективном цикле флотации колчеданной медно-цинковой руды, которая представляет собой смесь железного и цинкового купоросов.

Наибольшее извлечение меди в медно-пиритный концентрат наблюдается при добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективный цикл флотации. Это привело к увеличению извлечения меди от руды до 76.6%. При этом возросли потери цинка с медно-пиритным концентратом, но сам уровень извлечения цинка в хвосты медно-пиритной флотации сохраняется на уровне 70%.

В таблицах 5.4 – 5.6 приставлены балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации при дозировании БКК с малым расходом 2 г/т в медно-пиритную флотацию.

Таблица 5.4 – Балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации при дозировании БКК с малым расходом 2 г/т в медно-пиритную флотацию без добавления смеси купоросов в коллективном цикле

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Стандартный опыт							
		Cu <td>Fe <td>Zn</td> <td>Cu <td>Fe <td>Zn</td> </td></td></td>	Fe <td>Zn</td> <td>Cu <td>Fe <td>Zn</td> </td></td>	Zn	Cu <td>Fe <td>Zn</td> </td>	Fe <td>Zn</td>	Zn
Медно-пиритный концентрат	6.04	8.47	32.74	9.37	90.14	5.00	55.22
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	4.47	0.95	29.11	9.58	7.49	3.29	41.81
Отвальные хвосты	89.48	0.02	40.56	0.03	2.36	91.71	2.97
Руда	100	0.57	39.57	1.03	100	100	100

В таблице 5.5 приставлены балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации при дозировании БКК с малым расходом 2 г/т в медно-пиритную флотацию с использованием смеси железного купороса 25 г/т и медного купороса 75 г/т в коллективном цикле.

Таблица 5.5 – Балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации при дозировании БКК с малым расходом 2 г/т в медно-пиритную флотацию с использованием смеси железного купороса 25 г/т и медного купороса 75 г/т в коллективном цикле.

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
Дозировано смеси железного купороса 25 г/т и медного купороса 75 г/т в коллективный цикл							
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Медно-пиритный концентрат	6.79	8.07	38.11	5.07	88.00	6.13	43.40
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	7.15	0.61	37.52	5.61	7.03	6.35	50.52
Отвальные хвосты	86.07	0.04	42.91	0.06	4.98	87.52	6.08
Руда	100	0.62	42.20	0.79	100	100	100

В таблице 5.6 приставлены балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации при дозировании БКК с малым расходом 2 г/т в медно-пиритную флотацию с использованием смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективном цикле.

Таблица 5.6 – Балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации при дозировании БКК с малым расходом 2 г/т в медно-пиритную флотацию с использованием смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективном цикле.

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
Дозировано смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективный цикл							
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Медно-пиритный концентрат	6.14	8.91	35.17	7.82	86.54	5.41	64.63
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	3.69	1.13	31.59	5.80	6.61	2.92	28.81
Отвальные хвосты	90.17	0.05	40.63	0.05	6.84	91.68	6.55
Руда	100	0.63	39.96	0.74	100	100	100

Анализ таблицы 5.4, 5.5 и 5.6 показал, что введение бутилового ксантогената калия 2 г/т в основную медно-пиритную флотацию существенно повышает извлечение меди, как от коллективного медно-цинкового концентрата, так и от руды. В этом случае, минералы цинка так же частично флотируются в концентрат. Наибольшее извлечение меди достигается при добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50г /т в коллективный цикл флотации составило 86,54% - от руды. В указанном случае минералы цинка имеют максимальные потери в медно-пиритный концентрат, достигающие до 64,63% - от руды.

Таким образом, введение смеси железного купороса и медного купороса в их соотношении $0.5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в коллективный медно-цинковый цикл флотации положительно сказывается не только на показателях обогащения руды в коллективном цикле флотации, но и при селекции коллективного медно-цинкового концентрата. Наибольшее извлечение меди в медно-пиритный концентрат наблюдается при добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективный цикл флотации, которое достигает 76.6%.

Введение дополнительного расхода бутилового ксантогената калия в медно-пиритную флотацию, хотя и приводит к повышению извлечения меди в медно-пиритный концентрат, но существенно повышает потери цинка с указанным продуктом. Поэтому добавление даже таких малых расходов собирателя в медно-пиритный цикл флотации требует дополнительных исследований.

5.3 Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов при их дозировании в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд на кинетику медно-пиритной флотации

Методика проведения селективной флотации медно-цинкового концентрата предполагает изучение кинетики медно-пиритной флотации (рисунок 5.1), Поэтому при проведении медно-пиритной флотации снималась кинетика флотации меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат.

На рисунке 5.6 представлены кинетические кривые извлечения металлов в медно-пиритный концентрат при первом и втором реагентных режимах флотации. Частные извлечения металлов рассчитывались от питания медно-пиритной флотации.

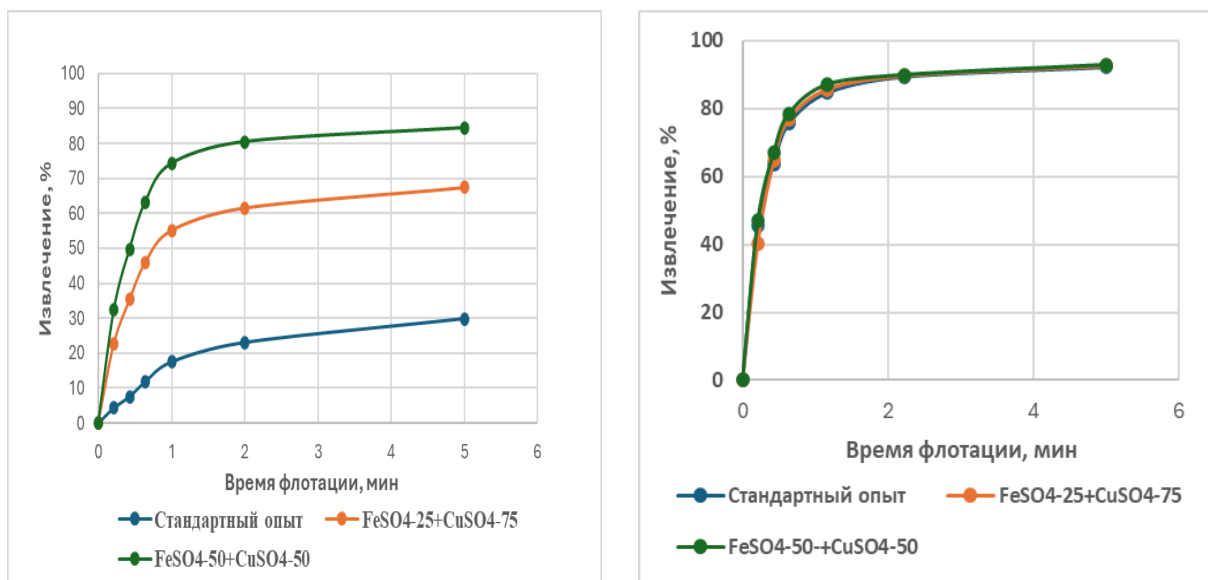


Рисунок 5.6 – Кинетика флотации меди в медно-пиритный концентрат без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию

Из рисунка следует, что в случае проведения медно-пиритной флотации без дозирования в нее дополнительно 2 г/т бутилового ксантогената калия ярко проявляется действие смеси железного и медного купоросов не только в медно-цинковом цикле флотации (глава 4), но и при селекции медно-цинкового концентрата. Наилучшая кинетика флотации меди в медно-пиритный концентрат наблюдается при дозировании в медно-цинковый цикл смеси, состоящей из железного (50 г/т) и медного (50 г/т) купоросов.

Плохая кинетика флотации меди в «стандартном» опыте может быть объяснена недостатком собирателя на поверхности минералов меди, который был десорбирован с минералов меди в операции десорбции сернистым натрием. Тогда можно предположить, что обработка хвостов флотации I смесью железного и медного купоросов приводит к более прочному закреплению собирателя на поверхности медных минералов в коллективном цикле флотации и собиратель меньше десорбируется сернистым натрием с поверхности сульфидов меди, что и проявляется в медно-пиритной флотации (рис. 5.2 и рис. 5.6, левая часть).

Дополнительное дозирование собирателя в медно-пиритную флотацию, где уже в «стандартном» опыте наблюдается высокое извлечение меди в медно-пиритный концентрат (90.14% от руды и 92.3% от коллективного медно-цинкового концентрата) показывает на то, что в случае отсутствия дозировки смеси железного и медного купоросов в медно-цинковом цикле флотации, количества собирателя на поверхности медных минералов после операции десорбции недостаточно для флотации минералов меди в медно-пиритной флотации и служит подтверждением высказанного выше предположения. При этом сами кинетические кривые (рис. 5.5, правая часть) практически сливаются.

На рисунке 5.7 представлены результаты фракционного анализа кинетики флотации меди в медно-пиритный концентрат без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию.

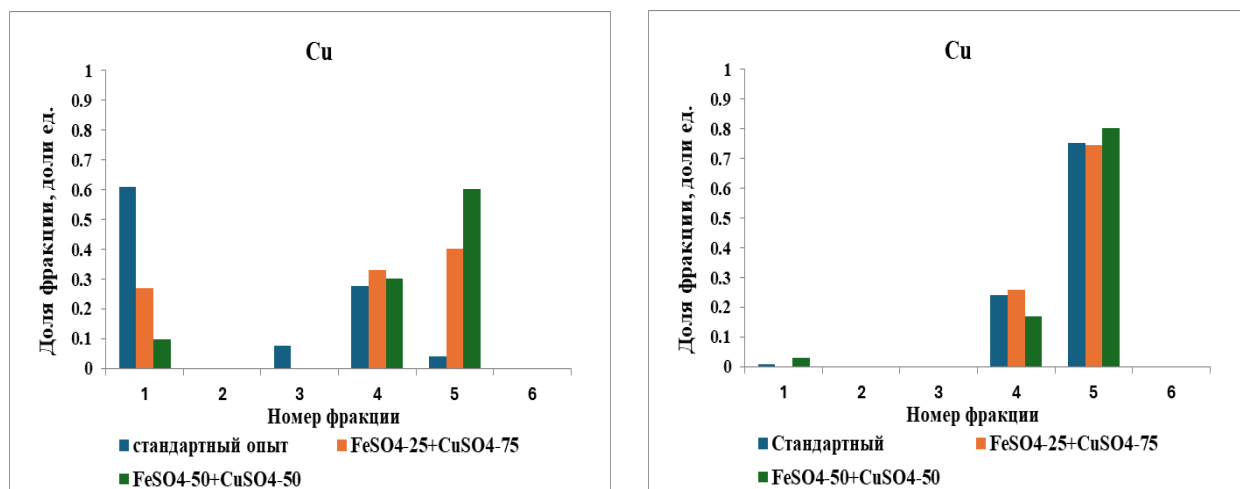


Рисунок 5.7 – Фракционный анализ кинетики флотации меди в медно-пиритный продукт без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию

Из рисунка 5.7 (левая часть) следует, что в отсутствии дополнительной подачи собирателя в медно-пиритную флотацию, минералы меди сосредоточены в первой – трудно флотируемой, в третьей и четвертой – средне флотируемой и пятой - легко флотируемой фракциях. В стандартном опыте, доля труднофлотируемых фракций составляет 0,61 относительных единиц.

При добавлении смеси железного 25 г/т и медного купоросов 75 г/т в коллективном цикле, доля труднофлотируемых фракций имеет 0,268 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций снижается до 0.275 относительных единиц, а доля легко флотируемых фракций доходит до 0,401 относительных единиц.

При добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективном среднефлотируемых фракций составляет 0.301 относительных единиц и легко флотируемых фракций 0,601 относительных единиц. При этом, минералы меди имеют максимальное извлечение в концентрат медно-пиритной флотации от ее питания.

Из правой части рисунка 5.7 видно, что при дополнительной подаче 2-х г/т бутилового ксантогената калия в медно-пиритную флотацию приводит к отсутствию труднофлотируемых фракций в спектре флотируемости меди и ее сосредоточению в легко флотируемых фракциях.

В данном случае, стандартном опыте, доля труднофлотируемых фракций составляет всего 0,009 относительных единиц, а доля средне – и легко флотируемых фракций - 0,239 и 0,752 относительных единиц соответственно.

При добавлении смеси железного 25 г/т и медного купоросов 75 г/т в коллективном цикле, доля среднефлотируемых фракций составляет 0.23 и легко флотируемых фракций 0.74 относительных единиц.

При добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективном цикле, доля труднофлотируемых фракций составляет 0,03 относительных единицы, доля среднефлотируемых фракций - 0.17 относительных единиц и легко флотируемых фракций - 0,8 относительных единиц. Это свидетельствует о том, что дополнительное введение собирателя в медно-пиритную флотацию переводит медь из трудно флотируемых (левая часть рисунка) в легко флотируемые фракции (правая часть рисунка).

На рисунке 5.8 представлена кинетика флотации цинка в медно-пиритный концентрат. Фактически это потери цинка с данным продуктом флотации.

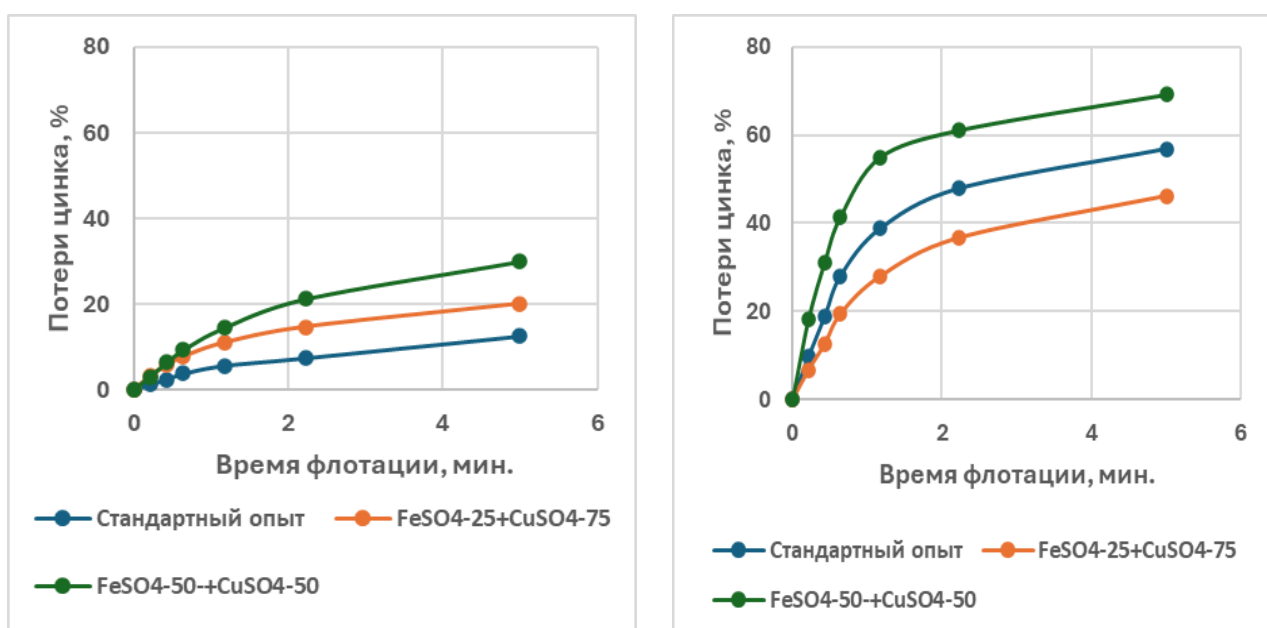


Рисунок 5.8 – Кинетика флотации цинка в медно-пиритный продукт без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию

Из рисунка следует, что введение в коллективный цикл флотации смеси железного и медного купоросов, наряду с активацией флотации меди, активирует флотацию цинка в медно-пиритный концентрат. При использовании первого реагентного режима такая активация наиболее проявляется в опыте, где в коллективный цикл флотации дозируется 50 г/т железного и 50 г/т медного купоросов. То есть, входящий в состав смеси медный купорос при его указанном расходе 50 г/т активирует флотацию цинка в коллективном цикле флотации с сохранением его активации в медно-пиритной флотации. Так, при первом реагентном режиме, потери цинка с медно-пиритным концентратом составили 30%, а при

втором – достигли 69%. То есть, во втором случае, нарушена сама селекция коллективного концентрата.

На рисунке 5.9 представлены результаты фракционного анализ кинетики флотации цинка в медно-пиритный продукт без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию.

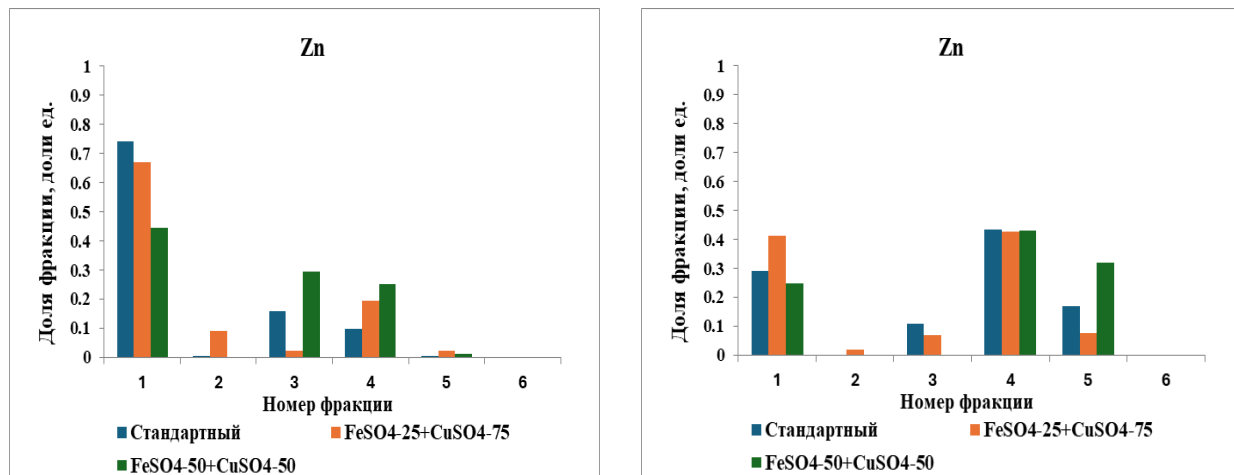


Рисунок 5.9 – Фракционный анализ кинетики флотации цинка в медно-пиритный продукт без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию

Из рисунка 5.9 (левая часть) следует, что без добавления бутилового ксантогената калия 2 г/т в основную медно-пиритную флотацию (первый реагентный режим), минералы цинка сосредоточены в первой и второй – трудно флотируемой, в третьей и четвертой - средне флотируемой и пятой - легко флотируемой фракциях. В «стандартном» опыте, доля труднофлотируемых фракций равна 0,739 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций составляет с 0,158 относительных единиц и легко флотируемых фракций [83] - 0,001 относительных единиц.

При введении смеси железного 25 г/т и медного купоросов 75 г/т в коллективном цикле, при первом реагентном режиме медно-пиритной флотации, доля труднофлотируемых фракций равна 0,671 относительных единиц, среднефлотируемых фракций - 0.193 относительных единиц и легко флотируемых фракций - 0,023 относительных единиц.

При том же, первом реагентном режиме ведения медно-пиритной флотации, добавление смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективном цикле, приводит к еще большему сокращению доли трудно флотируемых фракций до 0,443 относительных единиц. При этом, доля среднефлотируемых фракций составляет 0,293 относительных единицы и легко флотируемых фракций - 0,011 относительных единиц. Это свидетельствует о том, что смеси железного и медного купоросов в коллективном цикле действует на труднофлотируемые фракции минералов цинка.

Из рисунка 5.9 (правая часть) следует, что при добавлении бутилового ксантогената калия 2 г/т в основную медно-пиритную флотацию (второй реагентный режим), минералы цинка имеют большие потери в концентрат основной медно-пиритной флотации, чем при первом реагентном режиме. В этом случае, без использования смеси купоросов, доля труднофлотируемых фракций минералов цинка равна 0,29 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций - 0,11 относительных единиц и легко флотируемых фракций 0,168 относительных единиц.

При введении смеси железного 25 г/т и медного купоросов 75 г/т в коллективном цикле, доля труднофлотируемых фракций возрастает до 0,412 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций составляет 0.425 относительных единицы и легко флотируемых фракций – 0,076 относительных единиц.

При введении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективном цикле, доля труднофлотируемых фракций уменьшается до 0,249 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций возрастает до 0,431 относительных единиц и легко флотируемых фракций – до 0,32 относительных единицы.

Из результатов фракционного анализа для цинка следует, что при добавлении бутилового ксантогената калия 2 г/т в основную медно-пиритную флотацию он действует на трудно и средне флотируемые фракции минералов цинка.

На рисунке 5.10 представлена кинетика флотации железа в основной медно-пиритный концентрат.

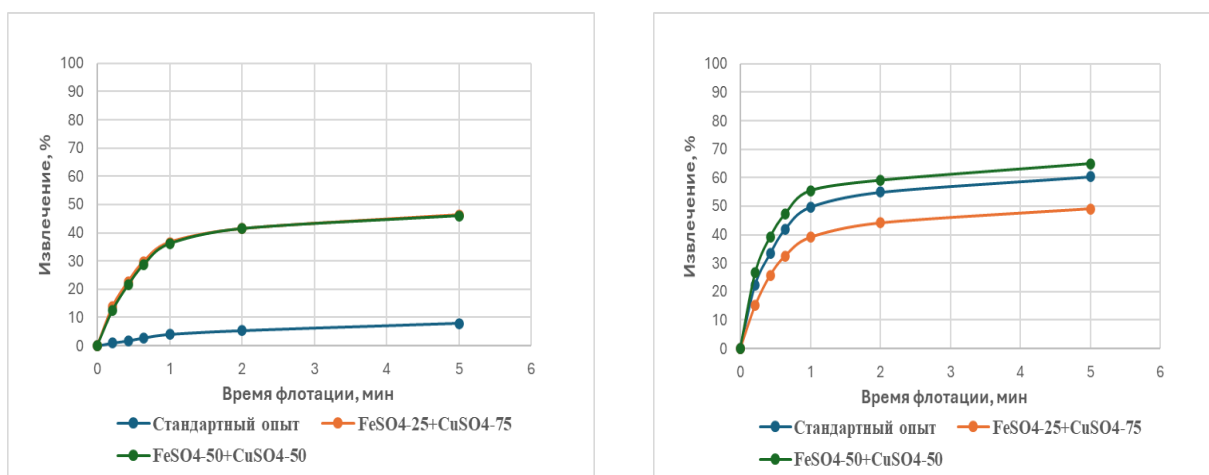


Рисунок 5.10 - Кинетика флотации железа в медно-пиритный продукт без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию

Из рисунка 5.10 (левая часть рисунка) следует, что при применении смеси железного и медного купоросов в медно-цинковом цикле флотации проявляется одинаковое действие на флотацию пирита независимо от состава смеси железного и медного купоросов.

Вводимая в медно-цинковый цикл флотации смесь и первого (25 г/т железного и 75 г/т медного купоросов) и второго (50 г/т железного и 50 г/т медного купоросов) составов одинаково активирует флотацию пирита в медно-пиритной флотации. Так, если в «стандартном» опыте, при первом реагентном режиме медно-пиритной флотации, извлечение железа в медно-пиритный концентрат составляло около 10%, то добавление смеси купоросов приводит к росту извлечения железа в медно-пиритный концентрат до 47%.

Введение в медно-пиритную флотацию дополнительного расхода собирателя (второй реагентный режим) еще больше активирует флотацию пирита (правая часть рисунка) до 60 – 65%.

На рисунке 5.11 представлены результаты фракционного анализа кинетики флотации железа в медно-пиритный концентрат без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию.

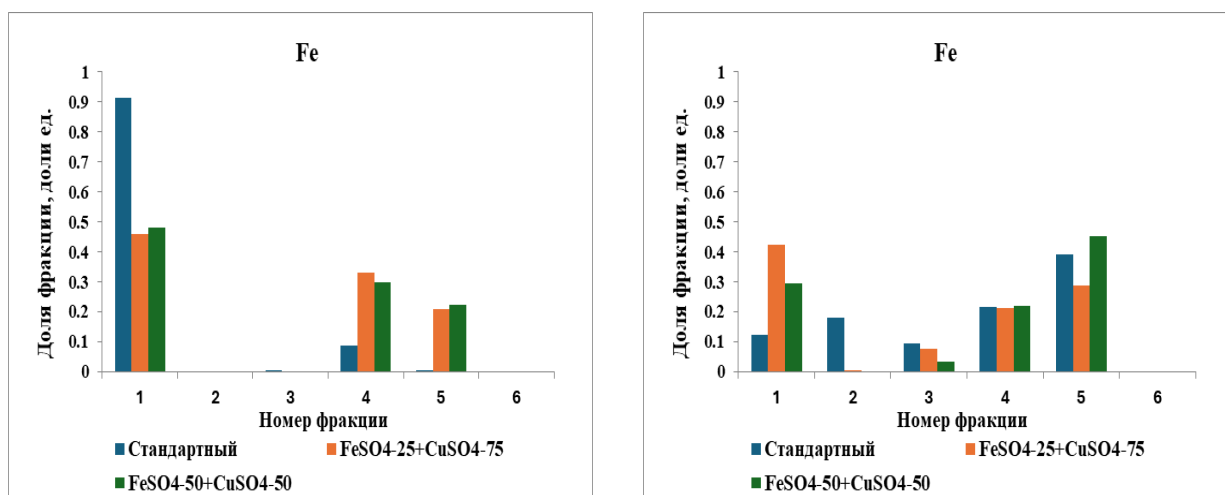


Рисунок 5.11 – Фракционный анализ кинетики флотации железа в медно-пиритный продукт без дозирования собирателя (левая часть рисунка) и при его дозировании (правая часть рисунка) в медно-пиритную флотацию

Из рисунка 5.11 (левая часть) следует, что при добавлении смеси железного и медного купоросов в коллективном цикле без применения бутилового ксантогената калия 2 г/т в основной медно-пиритной флотации, минералы железа сосредоточены в первой – трудно флотируемой, в третьей и четвертой – средне флотируемой и пятой - легко флотируемой фракциях. В «стандартном» опыте, доля труднофлотируемых фракций минералов железа составляет 0,912 относительных единиц, при доле среднефлотируемых фракций 0,086 относительных единиц и легко флотируемых фракций 0,002 относительных единиц.

При добавлении смеси железного 25 г/т и медного купоросов 75 г/т в коллективном цикле, доля труднофлотируемых фракций имеет 0,459 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций составляет 0,331 относительных единиц и легко флотируемых фракций 0,21 относительных единиц.

При добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективном цикле, доля труднофлотируемых фракций в питании медно-пиритной флотации снижается до 0,48 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций возрастает до 0,299 относительных единиц и легко флотируемых фракций - до 0,221 относительных единиц. На основе полученных результатов, без доавления бутилового ксантогената калия в основной медно-пиритной флотации можно сказать, что происходит активация флотации именно труднофлотируемых фракций пирита.

Из рисунка 5.11 (правая часть рисунка) видно, что при добавлении бутилового ксантогената калия 2 г/т в основную медно-пиритную флотацию, минералы железа сосредоточены в первой и второй – трудно флотируемой, в третьей и четвертой – средне флотируемой и пятой - легко флотируемой фракциях.

В «стандартном» опыте, доля труднофлотируемых первой и второй фракций минералов железа равна 0,3 относительных единиц, а доля третьей, средне флотируемой фракции составляет 0,094 относительных единиц и легко флотируемых фракций - 0,61 относительных единиц.

При добавлении смеси железного 25 г/т и медного купоросов 75 г/т в коллективном цикле с применением БКК 2 г/т в основной медно-пиритной флотации, доля труднофлотируемых фракций равна 0,424 относительных единиц, доля среднефлотируемых фракций - 0,075 относительных единиц и легко флотируемых фракций - 0,6 относительных единиц [96,123].

При добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективном цикле, доля труднофлотируемых фракций равна 0,295 относительных единиц [96,123], доля среднефлотируемых фракций составляет 0,034 относительных единиц и легко флотируемых фракций - 0,47 относительных единиц.

Это свидетельствует о том, что при использовании бутилового ксантогената калия в основной медно-пиритной флотации уменьшается доля трудно флотируемых фракций [96,123] и возрастает доля легко флотируемых фракций, что подтверждает определенную активацию пирита смесью купоросов меди железа, произошедшую перед проведением флотации II в коллективном медно-цинковом цикле флотации.

Таким образом, введение в рецептуру реагентов медно-пиритной флотации 2 г/т бутилового ксантогената калия привело, с одной стороны, к росту извлечения меди в медно-пиритный продукт, а с другой – к потерям цинка и активациям железа с тем же продуктом. Можно предположить, что уменьшение расхода бутилового ксантогената калия в медно-пиритной флотации с 2 г/т до его меньших количеств, сохранит высокое извлечение меди в медно-пиритный концентрат при меньших потерях цинка с этим продуктом. При применении

смеси указанных реагентов-модификаторов в коллективном цикле (флотация II), без дополнительной подачи собирателя в медно-пиритную флотацию, минералы меди в основном представлены своими легко флотируемыми фракциями, цинк - трудно и средне флотируемыми, а пирит –трудно и частично легко флотируемыми фракциями.

Выводы по главе – 5

Выполненные укрупненные лабораторные исследования действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд одного из месторождений Урала на селективную флотацию медно-цинковых концентратов, позволили сделать следующие выводы.

1. Основная медно-цинковая флотация проводилась на частных пробах руды массой 1000 г, приготовленных из валовой пробы руды 40 кг. Крупность подготовленного к медно-пиритной флотации коллективного медно-пиритного концентрата составляла 90% класса - 0.044 мм.

2. Все флотационные опыты проводились с использованием бутилового ксантогенат калия, соснового масла и извести при «голодном» режиме флотации с расходом собирателя 10 г/т, пенообразователи 56 г/т и регулятора среды - извести 2000 г/т в операциях флотации. Введение смеси железного и медного купороса при их общем расходе 100 г/т осуществлялось во флотацию II (медно-цинковую флотацию). Конечным продуктом медно-цинкового цикла флотации явились объединенный концентрат флотаций I и II (основной медно-цинковой) и отвальные хвосты.

3. Десорбция собирателя с медно-цинкового концентрата проводилась с использованием сернистого натрия 2000 г/т и активированного угля 300 г/т, далее проводилось сгущение концентрата с добавлением сернистого натрия 500 г/т. Затем коллективный концентрат доизмельчался до крупности 90% кл. -0.044 мм с добавлением извести (800 г/т), а затем еще обрабатывался сернистым натрием (300 г/т), цинковым купоросом (4000 г/т) и известью (350 г/т). После этого проводилась медно-пиритная флотация с получением медно-пиритного концентрата пенным и цинкового продукта камерным продуктам.

4. Медно-пиритная флотация велась при двух реагентных режимах. Отличие второго реагентного режима от первого заключалось в том, что в селективную флотацию основного коллективного медно-цинкового концентрата помимо указанных выше реагентов, добавлялся бутиловый ксантогенат калия (2 г/т).

5. При применении первого реагентного режима установлено, что дозирование смеси железного и медного купоросов во флотацию II приводит к росту извлечения меди в концентрат медно-пиритной флотации. При дозировании смеси железного и медного

купоросов в коллективном цикле флотации, извлечение меди в концентраты основной медно-пиритной флотации достигло 58.55% от руды и 67.37% от коллективного концентрата при расходах указанных купоросов 25 г/т и 75 г/т, а при их расходах 50 г/т и 50 г/т – 76.57 от руды % и 84.44% от коллективного концентрата. Т.е. наилучшие результаты медно-пиритной флотации получены при введении 50 г/т железного и 50 г/т медного купороса при их общем расходе 100 г/т в коллективном медно-цинковом цикле флотации руды.

6. Введение в селективный цикл флотации медно-цинковой колчеданной руды дополнительного расхода собирателя 2 г/т не дало положительных результатов при селекции коллективного медно-цинкового концентрата. Несмотря на прирост извлечения меди, в этом случае наблюдается высокая флотоактивность сфалерита и пирита.

7. Выполненные укрупненные лабораторные исследования действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд одного из месторождений Урала на селективную флотацию медно-цинковых концентратов дают основание рекомендовать использование смеси железного и медного купоросов в аналогичных операциях флотации на Уральских обогатительных фабриках, перерабатывающих колчеданные медно-цинковые руды.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии специально подготовленных порошковых проб сфалерита и пирита, установлен факт адсорбции катионов меди и железа на поверхности этих минералов при обработке проб растворами медного и железного купоросов.

2. Показано, что при введении смеси купоросов в воду образуются осадки гидроксидов железа и меди, наличие которых приводит к стабилизации значений pH и Eh на уровне 6.46 и +170 мВ, соответственно. В случае введения железного и медного купоросов в суспензию гидроксида кальция (pH = 11.71 и Eh = -49 мВ), образуется смесь трех осадков - гидроксидов кальция, железа и меди, что приводит к стабилизации, тех же параметров жидкой фазы на уровне pH = 11.85 и Eh = +27 мВ).

3. Исследование влияния предварительной обработки поверхности зерен сфалерита купорос содержащими растворами на дальнейшую их гидрофобизацию бутиловым ксантогенатом, показало, что в дистиллированной воде соотношение работ адгезии и когезии капли ГТКК на поверхности таблеток, спрессованных из обработанного порошка сфалерита практически не изменяется вне зависимости от состава растворов, содержащих медный и железный купоросы, и составляет $W_{адг}/W_{ког} = 0,86$. Помещение таблеток того же состава в раствор бутилового ксантогената калия приводит к увеличению гидрофобности их поверхности, о чем свидетельствует уменьшение соотношения $W_{адг}/W_{ког}$; при обработке порошка сфалерита раствором смеси железного и медного купоросов при их соотношении 50/50, значение $W_{адг}/W_{ког}$ снизилось с 0,885 до 0,765. На пирите закрепление капли ГТКК не наблюдается ни при каком режиме предварительной обработки порошка сфалерита. Это свидетельствует о повышенной флотоактивности сфалерита, после его обработки смесью железного и медного купоросов в коллективном цикле флотации.

4. Установлено, что дозирование смеси железного и медного купоросов в медно-цинковую флотацию приводит к росту извлечения меди в концентрат медно-пиритной флотации. При дозировании смеси железного и медного купоросов в коллективном цикле флотации, извлечение меди в концентраты основной медно-пиритной флотации достигло 76,57% от руды и 84,44% от коллективного концентрата при расходах указанных купоросов 50 г/т и 50 г/т. Т.е. наилучшие результаты медно-пиритной флотации получены при введении 50 г/т железного и 50 г/т медного купороса при их общем расходе 100 г/т в коллективном медно-цинковом цикле флотации руды.

5. Полученные экспериментальные результаты позволяют рекомендовать разработанный способ дозирования смеси реагентов-модификаторов при проведении промышленных испытаний смеси железного и медного купоросов в медно-цинковую

флотацию на обогатительной фабрике ОАО «Гайский ГОК», перерабатывающей колчеданные медно-цинковые руды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А. А. Технология обогащения руд цветных металлов. М., Недра, 1983, 359 с.
2. Абрамов А.А. Обогащение руд цветных металлов / Абрамов А.А., Леонов С.Б. М.: Недра, 1991.-407 с.
3. Абрамов А.А. Влияние щелочности раствора состояние поверхности халькопирита / А.А. Абрамов -Обогащение руд,1965,№ 6 ,42-45.
4. Абрамов А.А. Электрохимия и термодинамика процессов окисления на поверхности халькозиннового электрода и действие флотарегентов / А.А. Абрамов, В.М.Авдохин .-Обогащение руд .1976, № 1, с 31-34.
5. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения: Учебник. — 4-е изд., переработ. и доп. — М.: Издательство «Горная книга», 2016. — 595 с.: ил.
6. Абрамов А.А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов / А.А. Абрамов- М.: Горная книга, 2010. 607 с.
7. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов: Учебное пособие для вузов. В 2 кн. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. – Кн.1 Рудоподготовка и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo, Cu-Mo, Cu-Zn руды. – 575 с.: ил.
8. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. / А.А. Абрамов – М.: Недра, 1978. 280 с.
9. Абрамов А.А. Методы и способы совершенствования технологии переработки труднообогатимых руд цветных металлов / 2-я Науч.-техн. Конф. «Экол. Пробл. Горн. Пр-ва, перераб. и размещ. отходов». – Т.1. – М., 1995. – С. 383–398.
10. Абрамов А.А. Химия флотационных систем . / А.А. Абрамов, С.Б.Леонов - М.Недра,1982-321с.
11. Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых: Учебник для вузов.— 2-е изд., стер.: В 2 т. — Т. 1. Обогащительные процессы. (ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ) / В.М. Авдохин. - Москва : Горная книга (МГГУ), 2008. - 417 с.
12. Адамов Э.В. Технология руд цветных металлов : Учеб. – М.:МИСиС 2007. – 515 с. с.444-451.
13. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – 1979. – М.: Мир.
14. Асончик К.М. Повышение качества медного концентрата при флотации медно-цинковых руд Гайского месторождения / К.М.Асончик // Обогащение руд. -2006.-№6- с.7-9.

15. Асончик К.М. Разработка технологии обогащения медно-цинковой руды с получением медного концентрата высокого качества / К.М.Асончик, В.И.Рябой // Обогащение руд. -2009.-№ 1-е.
16. Асончик К.М. Разработка технологии обогащения медно-цинковой руды с получением медного концентрата высокого качества / К.М.Асончик, В.И.Рябой . В.Н. Полькин и др //Обогащение руд. -2009. -№1.
17. Алгебраистова, Н. К. Технология обогащения руд цветных металлов [Электронный ресурс] : кон-спект лекций / Н.К.Алгебраистова // Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – Технология обогащения руд цветных металлов,с 360-368.
18. Белогуб Е. В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Миасс, 2009. 535 с.
19. Бергер.Г.С. Флотуемость минералов, Москва 1962.с 94-105.
20. Бери Л. Минерлогия.Теоритические основы.Описание минералов. Диагонстические таблицы / Л. Бери, Б. Мейсон, Р. Дитрих Пер с англ.М:Мир -1987. -59 С.
21. Бетехтин А.Г [Группа пирита - Курс минералогии] /А.Г Бетехтин // <http://geoman.ru/> [Интернет-издания]
22. Богданов О.С. Теория и технология флотации руд / О.С.Богданов, И.И.Максимов, А.К. Поднек, Н.А .Янис -М.: Недра, 1980.
23. Богданов О.С. Теория и технологии флотации / О.С.Богданов- М.: Недра, 1990. - 363 с.
24. Бочаров В.А. Комплексная переработка руд цветных металлов с применением комбинированных технологий / В.А. Бочаров // Обогащение руд. -1997.-№ 3-с.3-6.
25. Бочаров В.А. Комплексная переработка сульфидных руд на основе фракционного раскрытия и разделения минералов / В.А. Бочаров // Цветные металлы. -2002. -№2-с.30-37.
26. Бочаров В.А. Особенности окисления сульфидов при подготовке и колчеданных руд к селективной флотации / В.А. Бочаров // Цветные металлы.- 1985.-№10-с.96-99.
27. Бочаров В.А., Флотация сульфидных тонкодисперсных минеральных систем / В.А. Бочаров , В.Е. Вигдергауз // Цветные металлы. -1997. -№3-с.8-11.
28. Бочаров В.А. Технология обогащения полезных ископаемых. Т.2. : Минерально-сырьевая база полезных ископаемых. Обогащение руд цветных металлов, руд и россыпей редких металлов / В.А. Бочаров , В.А. Игнаткина –М.: Руда и металлы. -2007.
29. Бочаров В.А. Механизм окисления и особенности флотации сульфидных минералов медно-цинковых руд // «Теория процессов производства тяжелых цветных металлов». / В.А. Бочаров - М.: Гинцветмет.-1984.-е. 160-164.

30. Бочаров В.А. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов / В.А. Бочаров, М.Я.Рыскин -М.: Недра, 1993. - 288 с.
31. Бочаров В. А. Развитие технологии переработки медно-цинковых руд Урала / В.А. Бочаров, М.Я.Рыскин , Н.Д .Поспелов // Цветные металлы.- 1979.- № 10-е. 105-107
32. Бочаров В.А., Л.Я. Шубов, В. Н. Филимонов. Резервы повышения извлечения металлов при обогащении медно-цинковых руд Урала/ М.,Цветметинформация, 1973.
33. Бочаров В. А., Игнаткина В. А. Технология обогащения полезных ископаемых. Т.2.: Минерально-сырьевая база полезных ископаемых. Обогащение руд цветных металлов, руд и россыпей редких металлов. – М.: Руда и металлы. -2007. – С. 156 – 170.
34. Вахромеев С.А. Минеральный состав и структуры руд колчеданных месторождений Урала и некоторые данные об их генезисе // Зап. Уральского геологич. об-ва. 1948. Вып. 1. С. 49-53.С. 221-251.
35. Валова(Копылова) В. Д., Абесадзе, Л.Т. Физико-химические методы анализа [Текст] : практикум // . – Москва : Дашков и К, 2012. - 221 с.
36. Викентьев И. В., Беленькая Ю. А., Агеев Б. И. Александринское колчеданно-полиметаллическое месторождение (Урал, Россия) // Геол. рудн. месторожд. 2000.
37. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.:Химия, 1975. –С.169-219. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.:Химия, 1995. – С. 115 – 127.
38. Елисеев Н.И. Борисков Ф.Ф. и др. Особенности флотационного поведения пиритов –р и п- типа/ Н.И.Елисеев, Г.М. Яшина // Современное состояние и перспективы развития теории флотации -М: Наука. -1979. –С232-237.
39. Ищенко А.А., Глубоков, Ю.М. и др. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1 : учеб. для студ. учреждений высш. образования //— 3-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2014. — 352 с. — (Сер. Бакалавриат).
40. Глембоцкий А.В. Диалкилтионокарбаматы эффективные реагенты-собиратели при флотации сульфидных руд / А.В. Глембоцкий, А.К .Лившиц // Цветная металлургия. - 1969. -№ 8-С.23-26.
41. Глембоцкий А.В. Изучение некоторых особенностей взаимодействия диалкилтионокарбаматов с сульфидными минералами / А.В. Глембоцкий, Д.В.Сологуб // Цветная металлургия. -1971.-№1-с. 12-14.
42. Глембоцкий А.В. О селективности действия диалкитионокарбаматов при сульфидной флотации / А.В. Глембоцкий, А.К .Лившиц . Шубов Л.Я // Цветные металлы. - 1968.-№ 7-С.8-11.
43. Глембоцкий В.А. Флотационные методы обогащения / А.В. Глембоцкий, В.И Классен -М.: Недра, 1981.-304 с.

44. Глембоцкий В.А, Флотация / Классен В.И -М:Госгортехиздат,1959.-653 с.
45. Годен А.М. Основы обогащения полезных ископаемых .А.М Годэн- М.: Металлургиздат, 1946. - 536 с.
46. Годен А.М. Флотация / А.М. Годен –М.: Госгортехиздат 1959. -655 С
47. Горячев Б.Е. Принципы построения кинетических «ионных» моделей формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов / Б.Е.Горячев, А.А.Николаев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2013, №3, с. 169-178.
48. Горячев Б.Е. Термодинамика взаимодействия сульфидов цветных тяжелых металлов с сульфгидрильными собирателями при неполной информации о стандартных энергиях образования исходных веществ и продуктов реакции (на примере галенита) / Б.Е.Горячев, А.А.Николаев //Известия Вузов Цветная металлургия . -2014. -№4. –С.3-8.
49. Горячев Б.Е. Особенности флотации пирита одного из медно-цинковых месторождений Уральского региона бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев // Цветные металлы. 2014 № 6, С. 16 – 22.
50. Горячев Б.Е. Особенности влияния катионов меди, цинка и железа на флотиримость пирита одного из медно-цинковых месторождений Урала / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев // Цветные металлы -2015. -№1. –С.12-18.
51. Горячев Б.Е. Кинетика флотации мономинеральных фракций пирита различной крупности бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев //М:ИПКОН РАН,2013-450 с.
52. Горячев Б.Е. Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и на флотацию мономинеральных фракций пирита флотационной крупности сульфгидрильными собирателями / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев //М:ИПКОН РАН,2014 -450 с
53. Горячев Б.Е. Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и на флотацию мономинеральных фракций пирита флотационной крупности сульфгидрильными собирателями / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев //М:ИПКОН РАН,2014 -450 с
54. Горячев Б.Е. Исследование кинетики флотации частиц с контролируемой степенью гидрофобности / Б.Е.Горячев, А.А.Николаев , Е.Ю ,Ильина // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2010, №1, с. 85-91
55. Горячев Б.Е. Развитие физико-химических основ смачивания и флотационного поведения сульфидных минералов с химически неоднородной поверхностью. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. - М: ИПКОН РАН, 2005. С. 33.

56. Горячев Б.Е. Чжо За Яа, Николаев А.А., Полякова Ю.Н. Особенности флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия в известковой среде // Цветные металлы. 2015. № 11 (875). С. 14-19.
57. Горячев Б. Е., Николаев А. А., Чжо З. Я. Исследование совместного действия сульфата железа и сернистого натрия на кинетику флотации сфалерита // В сборнике Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья – М.: Уральский государственный горный университет (Екатеринбург), 2021. С. 125 – 126. <https://elibrary.ru/item.asp?id=47355097>
58. Горячев Б.Е., Поверхностное натяжение границ раздела диксанто-генид-воздух и диксантогенид-вода. – 2006// Цветные металлы. — № 11. — С. 11-14.
59. Горбатова Е. А. Минералого-технологическая оценка отвалов обогащения колчеданных руд Южного Урала: Дис.... д-ра геол.-минерал. наук. Москва, 2013. 210 с.
60. Горбатова Е. А., Емельяненко Е.А. Минералогические и структурно-текстурные особенности колчеданных руд Учалинского месторождения, влияющие на процессы физико-химической геотехнологии // Вест. МГТУ. 2009. № 1. С. 10-12.
61. Зайков В.В., Масленников В. В., Зайкова Е. В., Херрингтон Р. Рудно-фармационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. 315 с.
62. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М., «Наука», 1976, – стр. 390.
63. Исмагилов М.И., Исмагилов М. З. Вещественный состав руд золото-полиметаллических месторождений Баймакского рудного района // Вопр. геологии восточной окраины Русской платформы и Южного Урала, Уфа. 1970. Вып.10. С. 105-113.
64. Исмагилов М.И. Пумпеллиит и минералы группы эпидота в рудах и околорудных метасоматитах баймакских золото-колчеданных месторождений (Южного Урала) // Вопр. минералогии и геохимии руд и горных пород Южного Урала. Уфа, 1976. С. 17-23.
65. Кисляков Л.Д. Флотация медно-цинковых и медных руд Урала –Л.Д. Кисляков, Г.В. Козлов, Ф.И. Нагирняк и др- М.: Недра, 1966. 336 с.6
66. Классен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации / В.И. Классен, В.А. Мокроусов - М.: Госгортехиздат, 1959. 636 с.
67. Карбаинова С.Н., Пикула Н.П., Анисимова Л.С., Катюхин В.Е., Романенко С.В. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Томск: Изд.ТПУ, 2000. – С.65-81.
68. Клебанов О. Б. Реагентное хозяйство обогатительных фабрик. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1989. — с. 222: ил. ISBN 5-247-00590-2

69. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк. – Минск : БГТУ, 2011. – 317 с. ISBN 978-985-530-054-1.

70. Кузнецов В. В., Александрова Т. Н. Разработка методов определения флотуемости минералов для эффективного проектирования технологии флотации // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2022. — № 10—1. — С. 145–154. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_101_0_145.

71. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. издание четвёртое, переработанное и дополнительное. издательство «Химия». М.,1971г. 456 с УДК 545(083).

72. Мещеряков Н. Ф. Кондиционирующие и флотационные аппараты и машины.— М., Недра, 1990.

73. Морозов В.В. Оптимизация обогащения полиметаллических руд на основе контроля и регулирования ионного состава пульпы и оборотных вод / В.В. Морозов, В.М.Авдохин //Горный информационно-аналитический бюллетень. М.:МГТУ. -1998.- №1. - С. 27 – 32

74. Морозов В.И., Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Чантурия Е.Л. Анализ гидрофобных взаимодействий в системе “алмаз – органическая жидкость – неорганический люминофор” при модифицировании спектрально-кинетических характеристик алмазов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2022. – № 2. – С. 94 – 104. DOI: [10.15372/FTPRPI20220209](https://doi.org/10.15372/FTPRPI20220209)

75. Москвин Л. Н., Родинков, О. В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии : учебник //— 3-е изд. — Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2019. — 351 с.

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

77. Миненко В. Г. Научное обоснование и разработка комбинированных процессов глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий: дис. ... доктора технических наук, 2023. – 405 с.

78. Митрофанов С.И. Обогащение медно-цинково-пиритных руд Урала / С.И. Митрофанов // Цветные металлы. -1977.-№1 1-с.53-56.

79. Митрофанов С.И. Селективная флотация. / С.И. Митрофанов - М.: Недра, 1967. 584 с.

80. Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость / С.И. Митрофанов, Л.А. Барский, В.Д. Самыгин -М.: Недра, 1974. - 352 с.

81. Митрофанов С.И. Флотация медно-цинковых руд Гайского месторождения / С.И. Митрофанов, Г.А. Бехтле, В.А. Бочаров // Цветные металлы. -1973.-№12-с.64-67.
82. Мещеряков Н. Ф. Кондиционирующие и флотационные аппараты и машины.— М., Недра, 1990.
83. Наинг Лин У. Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации пирита на основе соединений железа (II). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. - М: МИСиС, 2015. С. 27. https://misis.ru/files/3192/Naing_avtoreferat.doc
84. Неваева Л.М. Реагентные режимы флотации медных, медно- молибденовых и медно-цинковых руд за рубежом / Л.М . Неваева.// Цветные металлы. -1982. -№3 -с.112-116.
85. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. М.: Metallurgia, 1985. 256 с.
86. Патент на изобретение № 2294244 / Способ обогащения сульфидных медно-цинковых руд / Р.Л.Габдулхаев , В.А. Мальцев, И.И. Ручкин, К.А. Плеханов, К.Е. Старков, М.Г. Видуецкий.
87. Петровская Н. В. Ассоциация рудообразующих минералов, элементы строения рудных тел и некоторые черты генезиса Сибайского медно-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Тр. ЦНИГРИ. М., 1961. Вып. 40. С. 56-103.
88. Плаксин И.Н. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых / И.Н .Плаксин- М.: Наука, 1970.-312 с.
89. Плаксин И.Н. Исследование возможности интенсификации флотационного процесса применением сочетания реагентов-собирателей / И.Н .Плаксин, В.А. Глембоцкий, А.М .Околович // Труды Института Горного дела, 1954. т.1. с.213.
90. Полькин С.И. Обогащение руд цветных металлов / И.Н .Плаксин, , Э.В .Адамов - М.: Недра, 1983.-400 с.
91. Прокин В.А., Серавкин И.Б., Буслаев Ф.П. Медноколчеданные месторождения Урала: Условия формирования // Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 307 с.
92. Пшеничный Г.Н. Минеральные типы и гипогенная зональность руд Узельгинского колчеданного месторождения // Вопр. минералогии, геохимии и генезиса полезных ископаемых Южного Урала. Уфа: БФАН СССР, 1982. С. 20-33.
93. Пье Ч.Ч. Исследование флотации медно-цинковых руд с применением бутилового дитиофосфата натрия в присутствии железного и цинкового купороса. ВКР диссертации на соискание ученой степени магистратуры. - М.: МИСиС, 2019.
94. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Действие композиции металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых

металлов при флотации медно-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 11. – С. 128–142. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_11_0_128.

95. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Исследование и моделирование действия композиции металлосодержащих модификаторов на флотацию сульфидных минералов цветных тяжелых металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 7. – С. 142–154. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_7_0_142.

96. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд на селективную флотацию медно-цинковых концентратов // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2024. – № 2. – С. 306–317. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=67922648>

97. Сабанова М.Н. Технология обогащения медно-цинковой руды месторождения «Юбилейное» в условиях Сибайской обогатительной фабрики / М.Н. Сабанова // Тезисы Международного совещания «Плаксинские чтения-2010». -с.270-272.

98. Селективность действия диалкилтионокарбаматов в качестве реагентов-собираателей при флотации сульфидов / А.В. Глембоцкий, А.К. Лившиц, С.М. Гурвич и др. // Цветная металлургия. -1969. -№ 1-с.14-16.

99. Сазерленд К.Л. Принципы флотации / К.Л. Сазерленд, И.В. Уорк -Пер с англ. М.: Металлургиздат, 1958. - 412 с.

100. Самойлик В.Г. Обогащение руд цветных металлов: учебное пособие / В.Г. Самойлик, Корчевский А.Н. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2024. – 284 с.: ил., табл.

101. Самыгин В.Д. Основы обогащения руд / В.Д. Самыгин, Л.О. Филиппов, Д.В. Шехирев-М.: «Альтекс», 2003. - 303 с.

102. Самыгин В.Д. Основы обогащения руд / В.Д. Самыгин, Л.О. Филиппов, Д.В. Шехирев-М. Учебное пособие для вузов. –М.: «Альтекс» 2003. 304 с.

103. Со Ту. Повышение эффективности флотации сфалерита из медно-цинковых руд тиольными собирателями на основе анализа кинетики и фракционной селективности минерализации воздушно-дисперсной фазы: дис. ... канд. техн. наук, 2016. — 111 с.

104. Сорока Е. В. Хлоритоид метасоматических пород Урала // Вест. Уральского отд. РМО, 2005. № 4. С. 192-198.

105. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации / М.М. Сорокин //: учебн. пособие. –М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. -411 с.

106. Сорокин М.М. Химия флотационных реагентов Раздел: Оксигидрильные и сульфгидрильные собиратели / М.М. Сорокин // Учебное пособие –М.: МИСиС, -1977. –134 С.

- 107.Сорокин М.М. Химия флотационных реагентов Раздел: Собиратели. Физико-химические и флотационные свойства / М.М. Сорокин // Учебное пособие –М.: МИСиС, -1978. – 127 С.
- 108.Совершенствование технологии обогащения тонковрапленных медно-цинковых руд / В.И. Ревнивцев, Б.М. Корюкин, С.Ю. Семидалов и др.: Академия наук СССР Обогащение тонковрапленных руд, Апатиты. -1985.-С.20-23.
- 109.Справочник по обогащению руд. Основные процессы.- М., Недра, 1983.
- 110.Стрижко В.С. Основные кинетические параметры процесса электрохимического окисления пирита в щелочных растворах / В.С. Стрижко, Б.Е. Горячев, С.М .Уласюк // Повышение полноты и комплексности извлечения ценных компонентов при переработке минерального сырья -М.: ИПКОН АН СССР – 1986. – С.34 – 40.
- 111.Тесалина С.Г., Масленников В. В., Сурин Т.Н. Александринское медно-колчеланное месторождение. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. 228 с.Т. 42, № 3. С. 248-274.
- 112.Технология селективной флотации труднообогатимых тонковрапленных медно-цинковых руд Гайского месторождения/ В. А. Бочаров, Г. С. Агафонова, М.А. Шевелевич и др. / Академия наук СССР Обогащение тонковрапленных руд, Апатиты. -1985.-С.48-52.
- 113.Тюрин Н.Г. Механизм взаимодействия анионных собирателей с сульфидным минералами / Н.Г. Тюрин - Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, с 130-138.
- 114.Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1988.- 464 с.
- 115.Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.:Химия, 1984. – С.200-230.
- 116.Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Kuhn, M.C., 1985. Chemistry of flotation. AJME, New York.
- 117.Хан Г.А. Флотационные реагенты и их применение. Г.А. Хан Л.И. , Габриелова, Н.С. Власова - М.: Недра, 1986. - 271 с.
- 118.Хайрутдинов М. М., Каунг П. А., Чжо З. Я., Тюляева Ю. С. Обеспечение экологической безопасности при внедрении ресурсозобновляемых технологий // Безопасность труда в промышленности. — 2022. — № 5. — С. 57-62. DOI: 10.24000/0409-2961-2022-5-57-62.
- 119.Чантурия Е.Л. Минералого-технологические разновидности пирита Гайского месторождения / В.А. Чантурия // ГИАБ. -2005. -№12. –С.263-273.
- 120.Чантурия, В. А, Шадрунова И. В. Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала / — М.: Наука, 2016. — 316 с.

121. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика –М.: Изд. Дом «Руда и металлы». 2008. – 272 С.
122. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 57 с.
123. Чжо Зай Яа. Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием модификаторов флотации сфалерита на основе соединений железа (II), меди (II) и цинка. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. - М.: МИСиС, 2018. С. 26. https://misis.ru/files/9461/Chgo_AR.pdf.
124. Чжо З. Я., Горячев Б. Е., Николаев А. А. Кинетика флотации сфалерита флотационной крупности бутиловым дитиофосфатом натрия // В сборнике Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья –М.: ИПКОН РАН, 2015. С. 336– 338.
125. Шадлун Т. Н. Особенности минералогического состава, текстур и структур руд некоторых колчеданных месторождений Урала // Колчеданные месторождения Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 117-147.
126. Шехирев Д. В. Методика расчета распределения материала по флотуемости // Обогащение руд, №4, 2022, С. 27-34. DOI: 10.17580/or.2022.04.05.
127. Шехирев Д. В., Смайлов Б. Б. Кинетика извлечения частиц различного минерального состава в ходе флотации свинцово-цинковой руды // Обогащение руд. -2016. – №2. С. 20–26. DOI: 10.17580/or.2016.02.04.
128. Ширкин, Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды : учеб. пособие / Л. А. Ширкин; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. – 60 с. – ISBN 978-5-89368-919-8.
129. Шуменко В.Н. Методы планирования экспериментов. Планирование эксперимента при изучении диаграмм «состав - свойства»: Планирование промышленных экспериментов. м.: МИСиС, 1979. 52 с.
130. Ягудина Ю.Р., Карасов Ю.К. Совершенствование технологии флотации медно-цинковых руд, перерабатываемых на обогатительной фабрике актюбинской медной компании // Горная промышленность. 2021. №S5-2, С. 29 – 32.
131. Scheffe. H. Experiments with mixtures. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological), 1958, 20(2), pp. 344-360. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1958.tb00299.x>
132. Valery V., Hanna P., Yevhenia., Konstantin G. A Modified Scheffe's Simplex Lattice Design Method in Development of Ceramic Carriers for Catalytic Neutralizers of Gas Emissions //

133.Лвин Мо Хейн. Исследование флотации медно-цинковых колчеданных руд с применением бутилового ксантогената калия в присутствии смеси медного и цинкового купоросов. ВКР диссертации на соискание ученой степени магистратуры. - М.: МИСиС, 2020.

134.Хтет З У. Исследование флотации медно-цинковых колчеданных руд с применением бутилового ксантогената калия в присутствии смеси железного и цинкового купоросов. ВКР диссертации на соискание ученой степени магистратуры. - М.: МИСиС, 2019.

135.Пунцукова Б. Т. Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием сочетания ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. - М.: МИСиС, 2010. С.30.

136.Горячев Б. Е. Развитие физико-химических основ смачивания и флотационного поведения сульфидных минералов с химически неоднородной поверхностью. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. - М.: МИСиС, 2005. С.36.

137.Горбатова Е. А. Минералого-технологическая оценка отходов обогащения колчеданных руд Южного Урала. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. - М.:ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2013. С. 31.

138.Вай Зин Чжо. Исследование флотации медно-цинковых колчеданных руд с применением бутилового ксантогената калия в присутствии смеси медного и железного купоросов. ВКР диссертации на соискание ученой степени магистратуры. - М.: МИСиС, 2020.

139.Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Николаев А.А, Горячев Б. Е, Конюхов Ю. В. Способ дозирования смеси реагентов-модификаторов флотации минералов меди, цинка и пирита при обогащении колчеданных медно-цинковых руд. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСИС». № 04-654-2025 ОИС от “17” марта 2025г.

140.Khmeleva T.N., Chapelet J.K., Skinner W.M., Beattie D.A. Depression mechanisms of sodium bisulphite in the xanthate-induced flotation of copper activated sphalerite. //Int. J. Miner. Process. 2006, Vol. 79, pp 61– 75.

141. Burkin A R., Hazel G.J. E. Rogers M.J. Adsorption and Reaction of xanthate at Galena –liquid interface –preprint to VII international Mineral Processing Congress, London ,1964, p.337.
142. Chander.S, Fuerstenau D. W Electrochemical reaction control contact angles on copper and chalcocite in aqueous potassium diethyl –dithiophosphate solutions –Int. J. of Min Process,1975 N2, p 333-352.
143. Chander. S, Fuerstenau D. W On the floatability of sulphide minerals with that collector: the chalcocite /diethyldithiophosphate system –XI Int. Min. Process. Congr. Cagliari,1974, p21.
144. Toperi D., Tolun R. Electrochemical study and thermodynamic equilibria of the galena – xanthate – oxygen system //Trans. Inst. Mining and Met. -1969. -Vol. 78 -P. 191 – 197.
145. Pritzker M.D., Yoon R.H. Thermodynamic calculation on sulfide flotation system. 2. Comparison with electrochemical experiments on galena - ethylxanthate system//Intern. J. Miner. Process. -1987.- Vol. 20, - №3/4. -P. 267 – 290.
146. Nicol M.J. Paul R.L., Diggle J.W. The electrochemical behavior of galena (lead sulphide). 2. Cathodic reduction. Electrochim acta. -1978, -vol. 23, -№7, - 3. 635-639.
147. Poling G.W. Leja J. Infrared study of xanthate adsorption on vacuum deposited films of lead sulphide and metallic copper conditions of controlled oxidation. Phys. Chem., 1963. -vol. 67. -P.2121
148. Peters E. The Electrochemistry of sulfide minerals. Trends in electrochemistry. Ed. J. O'M. Bockris et al. –N.Y.: Plenum press. -1977. –P. 267-290.
149. Štirbanović Z. The effect of degree of liberation on copper recovery from copper-pyrite ore by flotation // Separation Science and Technology. 2020, vol. 55, no. 17, pp. 3260—3273. DOI: 10.1080/01496395.2019.1676260.
150. Marsden J. O. Technological innovation and sustainable competitive advantage in the copper industry — Real or imaginary? / IMPC 2018, 29th International Mineral Processing Congress. Moscow. 2019, pp. 23—21
151. Litvinenko V. S., Tsvetkov P. S., Molodtsov K. V. The social and market mechanism of sustainable development of public companies in the mineral resource sector. Eurasian Mining, 2020(1), p. 36–41. DOI: 10.17580/em.2020.01.07.

152. Aleksandrova T., Nikolaeva N., Afanasova A., Romashev A., Kuznetsov V. Selective disintegration justification based on the mineralogical and technological features of the polymetallic ores. *Minerals*, 2021, 11(8), 851. DOI: 10.3390/min11080851.

153. Lisin E., Kurdiukova G. Energy Supply System Development Management Mechanisms from the Standpoint of Efficient Use of Energy Resources. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 666(6), 062090. DOI: 10.1088/1755-1315/666/6/062090.

154. Rogalev N., Sukhareva Y., Mentel G., Broz'yna J. Economic approaches for improving electricity market. *Terra Economicus*, 2018, 16(2), p. 140–149. DOI: 10.23683/2073-6606-2018-16-2-140-149.

155. Rybak J., Adigamov A., Kongar-syuryun C., Khayrutdinov M., Tyulyaeva Y. Renewable-resource technologies in mining and metallurgical enterprises providing environmental safety. *Minerals*, 2021, 11(10), 1145. DOI 10.3390/min11101145.

156. Kyaw Z. Y., Nikolaev A. A., Htet Z. O., Phyo K. K. Study of the Effect of Copper (II), Zinc and Iron (II) Sulphates on the Froth Flotation of Sphalerite by Sulfhydryl Collectors // *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications, Ltd. – 2022. Vol. 910, pp. 551–556. <https://doi.org/10.4028/p-ny5paw>

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Качество жидких продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля из высокосернистой нефти

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

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Результаты минералогического анализа пробы колчеданной медно-цинковой руды

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



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом
Е.Г. Ожогина
«25 декабря» 2024 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2411184-Р-1
----------	--------------------

25 декабря 2024 г.

На 1-м листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСиС Горячев Б.Е.
Объект испытаний	Руда
Образец	Порошковая проба
Дата получения образца	22.11.2024
Маркировка заказчика	Полиметаллическая руда
Кол-во образцов	1
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Рентгенографический фазовый
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ №191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта»
Оборудование	Рентгеновский дифрактометр Tongda TD-3700 (Dandong Tongda Science&Technology Co., Ltd., Китай). Монохроматизированное CuK α -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: V=40kV, I=30mA, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг 0,02 град 2 θ , время набора импульсов 1,0 с; с-во о поверке № С-А/02-11-2024/386831921 до 01.11.2025. Прибор комбинированный Testo 608-N1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/07-05-2024/337428616, до 06.05.2025
Дата проведения испытаний	15.12.2024 - 23.12.2024

Результаты испытаний

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

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

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

Исполнитель

Конец протокола *А.В. Дорохова*

А.В. Дорохова



УТВЕРЖДАЮ
Зав. минералогическим отделом

Е.Г. Ожогина
« 31 » января 2025 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 2411184-ОП-1

31 января 2025 г.

На 1 листе

Заказчик	Кафедра ОПИ НИТУ МИСИС, Горячев Б.Е. РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1. Тел.:8 (915) 183-27-09
Объект испытаний	Руда
Образец	Прозрачно-полированный шлиф
Дата получения образца	22.11.2024
Кол-во образцов	1
Маркировка заказчика	1
Отбор образца	Осуществлялся заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Оптико-петрографический, минералогический
Методика испытаний	Методические рекомендации НСОММИ № 111 «Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород», Методические рекомендации НСОММИ № 194 «Минералогическое изучение руд»
Оборудование	Оптический микроскоп Olympus BX 51 (Япония). Объект-микромметр, с-во о поверке № С-МА/06-05-2024/336961205 до 05.05.2025 Прибор комбинированный Testo 608-Н1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/19-11-2024/388600486 до 18.11.2025
Дата проведения испытаний	09.12.2024 – 30.01.2025

Результаты испытаний

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

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

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

Исполнитель

Астахова
Конец протокола

Астахова Ю.М.