

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»**

На правах рукописи

ЧЖО ЗАЙ ЯА

**ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ КОЛЧЕДАННЫХ
МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ
ФЛОТАЦИИ СФАЛЕРИТА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II),
МЕДИ(II) И ЦИНКА**

Специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Борис Евгениевич Горячев**

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ СЕЛЕТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАННЫХ РУД	10
1.1 Технология переработки и реагентные режимы флотации медно-цинковых колчеданных руд	13
1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства сфалерита	22
1.3 Флотационные свойства сфалерита	25
Выводы по главе 1	27
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	28
2.1 Термодинамический метод исследования	28
2.2 Методы Анализа	29
2.2.1 MLA анализ используемых проб подготовленного к флотации сфалерита	29
2.2.2 Рентгеноструктурный анализ РФА и РСА образца ZnS	31
2.2.3 Термографический анализ	32
2.3 Материалы и их приготовление	34
2.3.1 Подготовка сфалерита к флотацию	34
2.3.2 Подготовка кварца	35
2.3.3 Флотационные реагенты и их приготовление	35
2.4 Описание аппаратов и оборудования использованных в работе	39
2.4.1 Фотоколориметр ФЭК-56 ПМ	39
2.4.2 Иономер универсальный АНИОН-4111	41
2.5 Методика проведения флотационных опытов	43
2.5.1 Пенная флотация сфалерита	43
2.5.2 Флотация медно-цинковой руды одного из месторождений Урала	44
Выводы по главе 2	45
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО СЛОЯ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРИТА В УСЛОВИЯХ ЕГО ФЛОТАЦИИ И ДЕПРЕССИИ ФЛОТАЦИИ	46
3.1. Термодинамические расчеты состояния гидроксокомплексов меди, цинка и железа	47
3.1.1 Состояние гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II) в питании различных операций флотации колчеданных медно-цинковых руд	51

3.1.2 Экспериментальное исследование осадкообразования в процессах гидролиза медного, цинкового и железного купоросов при их растворении в щелочных известковых растворах	55
3.2. Термодинамика процесса взаимодействия сфалерита с катионами меди(II), и железа(II)	61
3.2.1 Термодинамика процесса взаимодействия сфалерита с катионами меди(II)	61
3.2.2 Термодинамика процесса взаимодействия сфалерита с катионами железа(II)	65
3.2.3 Потенциометрические исследования сфалеритового электрода в растворах сульфатов цинка, меди(II) и железа(II)	68
3.3. Исследование процесса формирования сорбционного слоя тиоловых собирателей на поверхности неактивированного и активированного сфалерита в условиях его флотации и депрессии флотации	76
3.3.1 Термодинамика взаимодействия неактивированного и активированного сфалерита с ксантогенатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации	78
3.3.1.1 Термодинамика формирования сорбционного слоя ксантогената на поверхности неактивированного и активированного сфалерита при условии окисления сульфидной серы минерала до элементной серы	80
3.3.1.2 Термодинамика взаимодействия неактивированного и активированного сфалерита с дитиофосфатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации	87
3.3.2. Потенциометрические исследования взаимодействия тиоловых собирателей с поверхностью сфалеритового электрода в щелочных растворах	95
Выводы по главе 3	105

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

4.1 Особенности флотиремости сфалерита при использовании в качестве собирателей ксантогенатов и дитиофосфатов	109
4.1.1 Кинетика флотации неактивированного сфалерита флотационной крупности при различных pH и расходах бутилового ксантогената калия и дитиофосфата натрия	113
4.2 Флотиремость сфалерита ксантогенатами и дитиофосфатами в присутствии	

сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в щелочной известковой среде	120
4.2.1 Кинетика флотации сфалерита при различных pH и расходах сульфата меди(II), цинка и железа(II) бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия в щелочной известковой среде	125
Выводы по главе 4	130
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРООКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА	131
5.1 Описание объекта исследований	131
5.2 Исследование влияния катионов цинка(II) на флотацию медно-цинковой колчеданной руды	135
5.3 Исследование влияния смеси сульфата цинка и сернистого натрия на флотацию медно-цинковой колчеданной руды	148
5.4 Контроль жидкой фазы пульпы при флотации колчеданной медно цинковой руды в операциях медной и медно-цинковой флотации	157
Выводы по главе 5	167
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРООКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА	169
6.1 Действие катионов, гидроксокомплексов и гидроксидов меди(II) и железа(II) на медную флотацию колчеданной медно-цинковой руды.	169
6.2 Действие катионов, гидроксокомплексов и гидроксидов меди(II) и железа(II) на медно-цинковую флотацию колчеданной медно-цинковой руды	
6.3 Исследование влияния смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) и сернистого натрия на флотацию колчеданной медно-цинковой руды в медной флотации	
6.4 Исследование влияния смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) и сернистого натрия на флотацию колчеданной медно-цинковой руды в медно-	

цинковой флотации	175
Выводы по главе 6	183
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	187
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	199
ПРИЛОЖЕНИЯ	200
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	201
ПРИЛОЖЕНИЯ	217

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Медно-цинковые руды отечественных месторождений в основном являются колчеданными, и относятся к наиболее трудным объектам обогащения как за счет высокой массовой доли пирита в руде, которая может достигать 85-90 %, так и тонкого неравномерного взаимопрорастания сульфидных минералов между собой и с породными минералами. Флотационный метод обогащения является основным способом переработки колчеданных медно-цинковых руд. Многообразие медных минералов, наличие различных по флотационным свойствам генераций сфалерита и пирита, близкие физико-химические свойства сульфидов меди, цинка и железа определяют значительные технологические трудности их селективного разделения, уровень комплексности их использования.

Как показывает практика флотационного обогащения медно-цинковых колчеданных руд наиболее проблемными являются получение устойчивых и относительно высоких показателей селективной флотации коллективных медно-цинковых и цинково-пиритных концентратов при различных вариантах схемных решений флотации таких руд и выбор рецептуры флотационных реагентов во всех циклах флотации.

В настоящее время совершенствование реагентного режима флотации является одним из основных способов повышения технологических показателей обогащения, в т.ч. изыскание селективных по отношению к сфалериту собирателей при флотационном разделении минералов меди и цинка от пирита и депрессоров и активаторов флотации сфалерита.

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

Хорошо известно применение медного и цинкового купоросов для активации и депрессии флотации сфалерита. Однако при флотации колчеданных медно-цинковых руд в операциях обезжелезнения медных и цинковых концентратов используется железный купорос, который с промпродуктами флотации может переходить в другие операции флотации медно-цинкового и цинк-пиритного циклов.

Поэтому проблема целенаправленного формирования состава сорбционного слоя и ксантогената и дитиофосфата на поверхности неактивированного и активированного сфалерита и влияние на этот процесс катионов меди, цинка и железа и осадков их гидроксидов и сульфидов на флотацию сфалерита из медно-цинковых колчеданных руд является актуальной задачей.

Настоящая диссертационная работа выполнялась при поддержке Минобрнауки РФ по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы.» по направлению «Комбинированная технология комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья цветных и благородных металлов» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.575.21.0085 Министерством образования и науки Российской Федерации. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57514X0085.

Цель диссертационной работы: – На основе изучения флотационных свойств модификаторов флотации сфалерита соединениями меди(II), цинка и железа(II) Повысить селективность флотации колчеданных медно-цинковых руд.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. теоретически и экспериментально изучить возможность осадкообразования гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) в щелочной области значений pH жидкой фазы минеральной суспензии сфалерита и пульпы в разных циклах флотации колчеданных медно-цинковых руд;
2. на основе термодинамического анализа ионных равновесий над осадками гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) определить возможный ионно-молекулярный состав растворов и установить влияние отдельных медь- и железосодержащих компонентов раствора на их взаимодействие с поверхностью зерен сфалерита;
3. теоретически и экспериментально изучить формирование сорбционного слоя двух сульфгидрильных собирателей – бутилового ксантогената и бутилового дитиофосфата на поверхности неактивированного и активированного катионами меди(II) и железа(II) сфалерита в начальных условиях его окисления в зависимости от pH флотационной пульпы
4. методом пенной флотации изучить флотирруемость мономинеральных фракций сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия при различных значениях pH минеральных суспензий с целью выбора наиболее эффективного собирателя применительно к различным циклам флотации колчеданных медно-цинковых руд,

5. на основе установленных закономерностей влияния медь-, цинк- и железосодержащих модификаторов на флотацию фалерита предложить реагентный режим медно-цинкового цикла флотации колчеданных медно-цинковых руд.

Методы исследований:

Для решения поставленных задач были использованы следующие современные теоретические и экспериментальные методы исследований: термодинамический метод прогнозирования возможности взаимодействия неактивированного и активированного сфалерита с тиоловыми собирателями, рентгено-флюоресцентная спектрофотометрия (ElvaX spectrometer), MLA (MLA System Qanta 650 (FEI Company)), рентгеноструктурный анализ РФА и PCA (Rigaku Geigerflex), термогравиметрия (Q-1500D фирмы MOM) анализ проб сфалерита одного из месторождений России, фотоколориметрия растворов (ФЭК-56 ПМ), потенциометрия минеральных электродов (ионметр универсальный АНИОН-411), флотационные методы исследований минералов и руд, компьютерная программа «SPECTR» для расчета спектров флотируемости минералов, (каф. ОПИ НИТУ «МИСиС», Шехирев Д.В.).

Научная новизна:

1. Теоретически и экспериментально показано, что при введении в минеральную суспензию медь- и железосодержащих модификаторов флотации сфалерита в условиях образования осадков гидроксидов меди(II) и железа(II) происходит взаимодействие поверхности зерен сфалерита с катионами Cu^{2+} , CuOH^+ , гидроксикомплексами $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$, что приводит к активации поверхности минерала при его флотации.

2. Установлены различия в собирательном действии на сфалерит бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия, проявляющиеся в том, что при pH 10 - 12 собирательное действие дитиофосфата существенно сильнее, чем ксантогената; при pH 8 их собирательная способность близка.

Практическое значение:

1. Впервые установлено активирующее действие железного купороса на флотацию сфалерита, которое наиболее сильно проявляется в сильно щелочной известковой среде при его малых (20 г/т) расходах как с бутиловым ксантогенатом калия, так и с дибутилдитиофосфатом натрия;

2. На основании экспериментальных данных и установленных зависимостей показано, что при флотации медно-цинковой колчеданной руды, введение сульфата цинка в технологическую схему на стадии кондиционирования пульпы перед медной флотацией при его

расходе 400 г/т приводит к повышению извлечения меди в медный и медно-цинковый концентраты на 1,5% и цинка в медно-цинковый концентрат – на 7,5%. Введение в медную флотацию руды сульфата железа(II), при его расходе 20 г/т, не изменяет показателей флотации меди и увеличивает извлечение цинка в медно-цинковый концентрат на 8,1%.

3. Полученные результаты позволяют рекомендовать их к использованию в циклах коллективной и медно-цинковой флотации на обогатительной фабрике ОАО «Гайский ГОК», перерабатывающей колчеданные медно-цинковые руды.

На защиту выносятся:

1. Установленные закономерности действия модификаторов флотации сфалерита и формирования состава соединений на его поверхности.

2. Полученные на основе термодинамических расчетов взаимодействия исследованных собирателей и модификаторов с поверхностью сфалерита диаграммы в координатах $E - pC$, где C – концентрация ксантогенат- или дитиофосфат ионов.

3. Результаты исследования кинетики флотации сфалерита с двумя типами тиольных собирателей при различных pH жидкой фазы минеральной суспензии в присутствии гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II).

4. Рекомендации нового реагентного режима медной флотации колчеданной медно-цинковой руды, в операциях коллективного, медно-цинкового и цинкового циклов флотации применительно к технологии обогатительной фабрики ОАО «Гайский ГОК».

Апробация работы

Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на Международных научных конференциях ИПКОН РАН «Проблемы освоения руд в XX и XXI век глазами молодых» 2014, 2015, 2017 г. Москва.; научных конференциях «Неделя Горняка» 2014, 2015, 2018 г. Москва. X Конгресс обогатителей стран СНГ, Москва, 2015 г.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 5 статей, из которых 2 в изданиях, входящих в список рекомендованный ВАК.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современных физико-химических методов исследований, представительным

объемом экспериментальных данных и удовлетворительной сходимостью результатов исследований с использованием математической статистики.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников из 173 наименований. Общий объем работы составляет 227 страниц, включает 101 рисунков, 29 таблиц и 1 приложение.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАН-НЫХ РУД

Задача повышения селективности процесса разделения колчеданных медно-цинковых руд, несмотря на непрерывно ведущиеся исследования в этом направлении, сохраняет актуальность и в настоящее время.

Медно-цинковые руды являются наиболее сложным объектом для флотационного обогащения. Это связано со сложностью вещественного состава, характером вкрапленности минералов меди, цинка, пирита близостью флотационных свойств сульфидов меди, цинка и железа.

В таблице 1.1 приведены характеристики основных минералов, входящих в состав колчеданных медно-цинковых руд [24].

Таблица 1.1 Характеристика основных промышленных минералов медно-цинковых руд.

Минерал	Формула	Содержание, %	Плотность, кг/м ³	Твердость по Моосу	Цвет
Минералы меди					
Халькопирит	CuFeS ₂	34,6	4100...4200	3..4	Латунно- желтый
Халькозин	Cu ₂ S	79,9	5500...5800	2,5...3	Серый до черного
Ковеллин	CuS	64,5	4600...4760	1,5...2	Индигово- синий

Борнит	Cu_5FeS_4	63,3	5070	3	Бронзово-коричневый с фиолетовым оттенком
Куприт	Cu_2O	88,8	6100	3,5-4	Красный
Тенорит	CuO	79,9	5800...6400	3,5...4	Черный
Малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	57,4	3600...4100	3,5...4	Зеленый
Азурит	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55,3	3880	3,5	Синий
Минералы цинка					
Сфалерит	ZnS	67,1	3500...4200	3...4	Желтый, коричневый, черный
Смитонит	ZnCO_3	53	5700	4	Белый, желтый
Минералы железа					
Пирит	FeS_2	47	5000	6,5	Латунно-желтый

В зависимости от минерального состава и содержания полезных компонентов медно-цинковые руды принято классифицировать на сплошные (колчеданные) сульфидные руды с содержанием сульфидных минералов 75-95 %; вкрапленные руды с содержанием сульфидных минералов 20-30 %.

Медно-цинковые руды, перерабатываемые на уральских обогатительных фабриках (Гайская, Учалинская, Сибайская), являются в основном колчеданными. Эти руды сильно различаются по минеральному составу, характеру вкрапленности ценных минералов, содержанию меди, цинка, серы, их соотношению. Для них характерно преобладание сульфидов железа (пирита, пирротина, марказита), суммарное содержание которых может достигать 90 %. В рудах помимо халькопирита и сфалерита могут содержаться борнит, халькозин, ковеллин,

блеклые руды. Минералы пустой породы представлены, серицитом, хлоритом, кварцем, баритом.

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

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

Медно-цинковые руды в зависимости от вещественного состава и особенно содержания в них сульфидной серы обогащаются по схеме прямой селективной или коллективно-селективной флотации.

При прямой селективной флотации руда измельчается до крупности 85-95 % класса минус 0,074 мм, при которой происходит раскрытие основной массы тонковкрапленных зерен халькопирита, сфалерита и пирита.

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

Для подавления сфалерита в мельницы подается сульфит натрия (50 г/т) и цинковый купорос (50 г/т), а для депрессии пирита- известь. Медная флотация проводится в присутствии буш ни вого ксантогената (90-150 г/т) и пенообразователя. В цинковую флотацию для активации сфалерита подается медный купорос (400 г/т). Щелочность пульпы для депрессии пирита в основной цинковой флотации составляет 800-900 г/м³ свободной СаО и в перечистных стадиях повышается до 1300 г/м³. Цинковый концентрат с содержанием цинка до 30-40 % подвергается операции обезмеживания и обезжелезивания, которая включает сгущение до 75 % твердого, десорбцию ксантогената сернистым натрием и перемешивание с железным или цинковым купоросом. Медно-пиритная флотация осуществляется с подачей ксантогената (до 570 г/т). Получаемый при этом цинковый концентрат в виде камерного продукта содержит до 52% цинка при содержании в нем до 0,6 %. Медно-пиритный продукт присоединяется к медному концентрату, содержащему 19-20 % меди при извлечении меди до 85%.

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

Медно-цинковые руды являются наиболее сложным объектом для флотационного обогащения. Объясняется это сложностью их вещественного состава, характером вкрапленности минералов меди, цинка, пирита, близостью флотационных свойств сульфидов меди, цинка и железа [1,19,29,30,32,78].

Основным сульфидным минералом цинка является сфалерит или цинковая обманка ZnS . (табл.1.2). [11, 16, 22, 35, 36, 37, 40, 104].

Таблица 1.2 - Характеристика основных цинковых минералов

Минерал	Формула	Содержание цинка, %	Плотность, кг/м ³	Твердость
Сфалерит	ZnS	67,1	3500...4200	3...4
Смитсонит	$ZnCO_3$	59,5	3500...3800	2,5
Каламин	$2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	53	3400...3500	4...5
Цинкит	ZnO	80,3	5700	4

Основной изоморфной примесью в цинковой обманке является железо, содержание которого может достигать до 26 %. Богатая железом разновидность сфалерита - называется марматит и имеет бурый, коричневый и даже черный цвет; бесцветная или слабоокрашенная разновидность сфалерита с малым содержанием железа - клейофан; разновидность сфалерита, обогащенная марганцем, - вюрцит.

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

Неактивированный сфалерит хорошо флотируется ксантогенатами, однако для повышения его флотируемости сфалерит перед подачей собирателя подвергают активации медным купоросом, которая происходит в результате обмена катионов цинка кристаллической решетки сфалерита на катионы меди с образованием на поверхности слоя CuS [1, 2, 14, 33, 56]. Предварительная активация сфалерита ионами меди увеличивает сорбцию собирателя и повышает прочность его закрепления. Природная активация сфалерита происходит как в самом месторождении в результате окисления сульфидных медных минералов, особенно вторичных,

так и при измельчении. Способствуют такой активации и водорастворимые минералы меди, например халькантит $\text{CuSO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [16, 42, 44].

Депрессорами цинковой обманки являются цианид с цинковым купоросом, сернистый натрий в сочетании с цинковым купоросом, сульфит и тиосульфат натрия в сочетании с сернистым натрием и цинковым купоросом [1, 19, 22]. Получаемые при флотации цинксодержащих руд цинковые концентраты обычно содержат от 45 до 56 % цинка, не более 1-3,5 % меди и 5-12 % железа [1, 42, 44, 86].

В зависимости от минерального состава и содержания полезных компонентов медно-цинковые руды принято классифицировать на сплошные (колчеданные) сульфидные руды с содержанием сульфидных минералов 75-95 %; вкрапленные руды с содержанием сульфидных минералов 20-30 %.

Медно-цинковые руды, перерабатываемые на уральских обогатительных фабриках (Гайская, Учалинская, Сибайская), являются в основном колчеданными [1, 42, 75]. Эти руды сильно различаются по минеральному составу, характеру вкрапленности ценных минералов, содержанию меди, цинка, серы, их соотношению. Для них характерно преобладание сульфидов железа (пирита, пирротина, марказита), суммарное содержание которых может достигать 90 %. В рудах помимо халькопирита и сфалерита могут содержаться борнит, халькозин, ковеллин, блеклые руды. Минералы пустой породы представлены, серицитом, хлоритом, кварцем, баритом.

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

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

Медно-цинковые руды в зависимости от вещественного состава и особенно содержания в них сульфидной серы обогащаются по схеме прямой селективной или коллективно-селективной флотации [1, 42, 89, 120, 121, 122].

При прямой селективной флотации руда измельчается до крупности 85-95 % класса минус 0,074 мм, при которой происходит раскрытие основной массы тонковкрапленных зерен халькопирита, сфалерита и пирита [1, 19, 16, 30].

На Сибайской обогатительной фабрике перерабатываются колчеданные и вкрапленные медно-цинковые руды, отличающиеся тонкой взаимной вкрапленностью сульфидных минералов. Отделение их возможно лишь при измельчении до крупности 95-100 % класса

минус 0,044 мм. Руды этого месторождения обогащаются по схеме трехстадиальной прямой селективной флотации (рис. 1.1).

Для подавления сфалерита в мельницы подается сульфит натрия (50 г/т) и цинковый купорос (50 г/т), а для депрессии пирита- известь. Медная флотация проводится в присутствии буш ни вого ксантогената (90-150 г/т) и пенообразователя. В цинковую флотацию для активации сфалерита подается медный купорос (400 г/т). Щелочность пульпы для депрессии пирита в основной цинковой флотации составляет 800-900 г/м³ свободной СаО и в перечистных стадиях повышается до 1300 г/м³. Цинковый концентрат с содержанием цинка до 30-40 % подвергается операции обезмеживания и обезжелезивания, которая включает сгущение до 75 % твердого, десорбцию ксантогената сернистым натрием и перемешивание с железным или цинковым купоросом. Медно-пиритная флотация осуществляется с подачей ксантогената (до 570 г/т). Получаемый при этом цинковый концентрат в виде камерного продукта содержит до 52 % цинка при содержании в нем до 0,6 %. Медно-пиритный продукт присоединяется к медному концентрату, содержащему 19-20 % меди при извлечении меди до 85 %.

При **прямой селективной флотации** вся руда измельчается до крупности 85...95% класса минус 0,074 мм, когда происходит раскрытие основной массы тонковкрапленных зерен халькопирита, сфалерита и пирита. [1, 19, 16, 30].

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

Для подавления сфалерита в мельницы подается сульфит натрия (50 г/т) и цинковый купорос (50 г/т), для депрессии пирита- известь. Медная флотация проводится в присутствии бутилового ксантогената (90...150 г/т) и пенообразователя. В цинковую флотацию для активации сфалерита подается медный купорос (400 г/т). Щелочность пульпы для депрессии пирита в основной цинковой флотации составляет 800...900 г/м³ свободной СаО и в перечистных повышается до 1300 г/м³. Цинковый концентрат с содержанием цинка до 30...40% цинка подвергается операции обезмеживания и обезжелезивания, которая включает сгущение до 75% твердого, десорбцию ксантогената сернистым натрием и перемешивание с железным или цинковым купоросом. Медно-пиритная флотация осуществляется с подачей ксантогената (до 570 г/т). Получаемый при этом цинковый концентрат в виде камерного продукта содержит до 52% цинка при содержании в нем меди до 0,6%. Медно-пиритный продукт присоединяется к медному концентрату, содержащему 19...20% меди при извлечении меди до 85%.

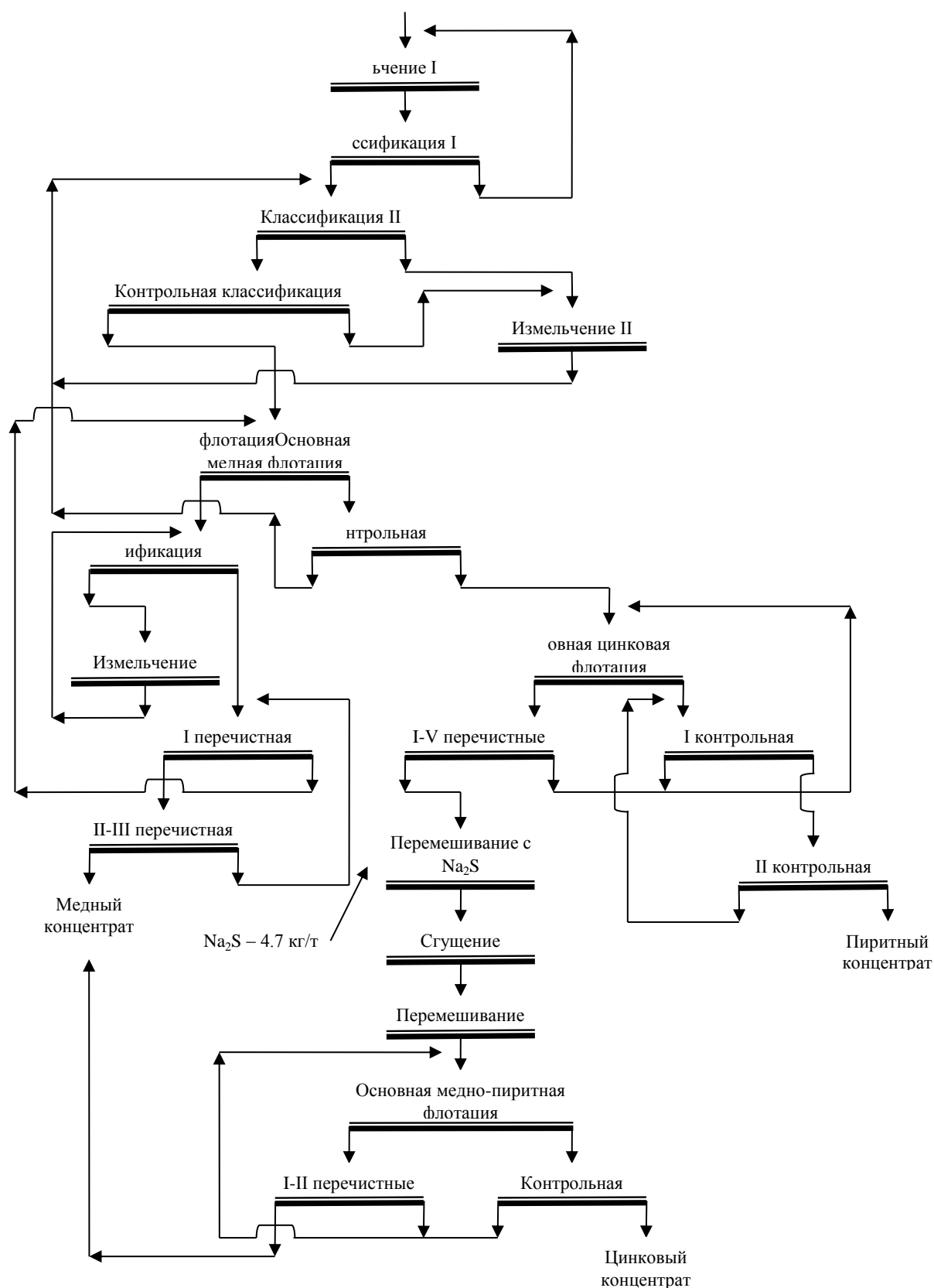


Рисунок 1.1- Схема прямой селективной флотации медно-цинковых руд

Коллективно-селективная схема флотации медно-цинковых руд применяется на Гайской и Учалинской обогатительных фабриках [1, 45, 120, 123], где перерабатываются

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

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

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

Депрессия сфалерита проводится цинковым купоросом, который подается в медно-пиритную флотацию. Медно-цинковые руды, перерабатываемые на Учалинской фабрике относятся к труднообогатимым. Руды отличаются сложностью минерального состава, высокой флотационной активностью сфалерита, неравномерной вкрапленностью сульфидных минералов и повышенным содержанием цинка. В сплошных рудах содержание пирита доходит до 86%, содержание халькопирита составляет 2%, а сфалерита 5,5%. Вторичные сульфиды меди (от 10 до 60% от содержания общей меди) представлены ковеллином и халькозином. В руде

присутствует теннантит. Обогащение руды на фабрике проводится по коллекции селективной схеме, рисунок 1.2. Измельчение руды перед коллективной флотацией осуществляется до крупности 85-90% класса минус 0,074 мм.

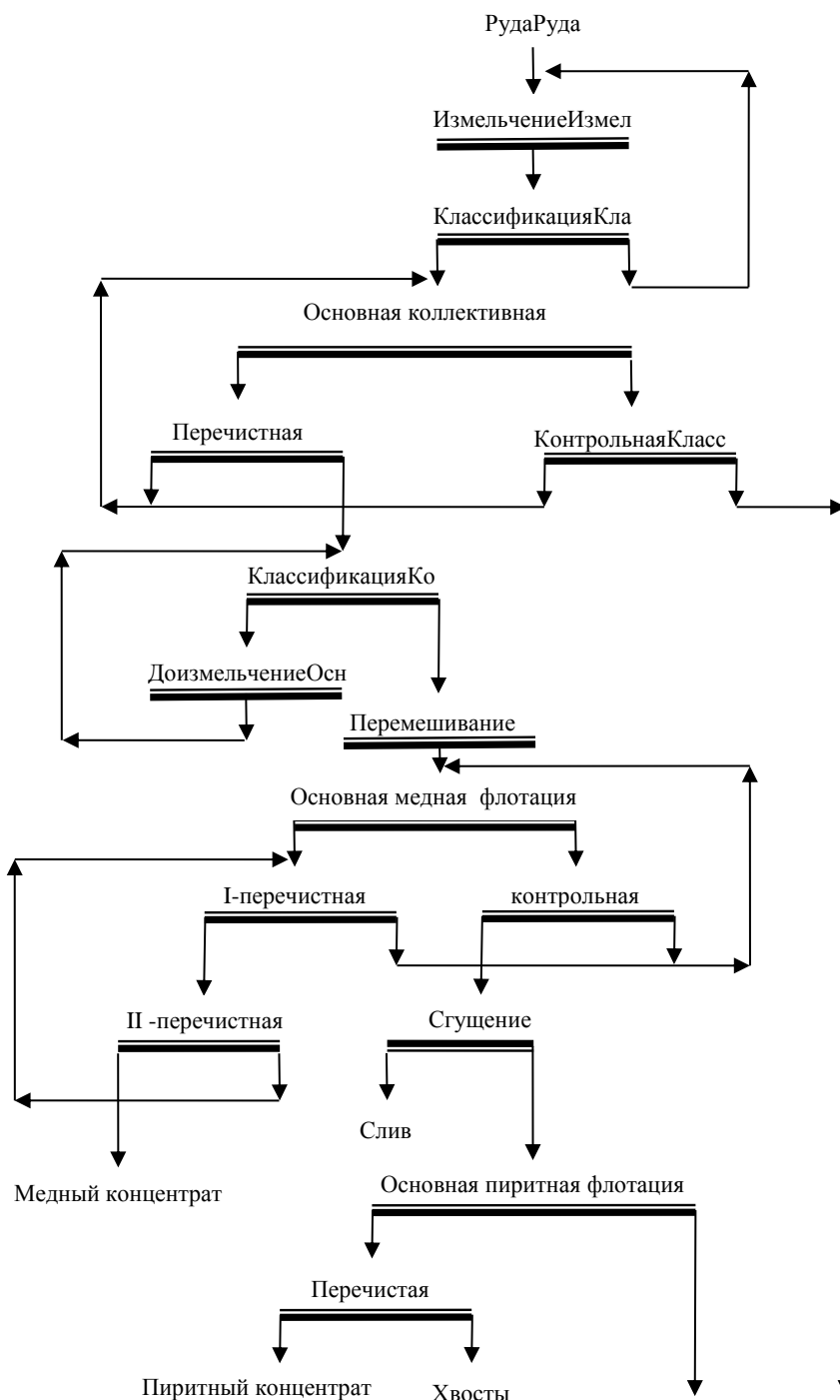


Рисунок 1.2 – Схема коллективно-селективной флотации медно-цинково- пиритный руд

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

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

натрием в присутствии активированного угля. Цинковый концентрат выделяется при этом в камерный продукт с депрессией сфалерита сернистым натрием и цинковым купоросом при pH 9,0-9,2.

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

На большинстве уральских обогатительных фабрик (Среднеураль-ская, Красноуральская, Учалинская, Гайская), перерабатывающих медно-цинковые руды, флотация осуществляется по коллективно-селективной схеме [1, 89, 104, 120].

На Гайской фабрике (рис. 1.3) коллективно-селективная схема применяется для сплошных и вкрапленных руд. Сульфидные минералы в рудах этого месторождения представлены пиритом, халькопиритом, халькозином и сфалеритом, а минералы пустой породы – кварцем, полевыми шпатами и серицитом. Особенностью вкрапленных руд Гайского месторождения является довольно крупная вкрапленность сульфидных минералов в пустой породе, отделение которых достигается при измельчении до 70 % класса –0,074 мм. В то же время сульфиды отделяются друг от друга при измельчении до 98–100 % класса –0,074 мм. Руды отличаются непостоянством состава медных минералов. Относительное содержание в них меди, представленной вторичными сульфидами, колеблется от 14 до 80 %, растворимыми сульфатами – от 0,5 до 13 %. Цинк же на 94–98 % представлен сфалеритом. Сплошные руды Гайского месторождения обладают массивной и полосчатой текстурами, имеют мелкозернистую структуру с тонкой взаимной вкрапленностью сульфидов меди, цинка и железа. Основным сульфидный минерал в рудах – пирит, который легко окисляется и хорошо флотируется. Наличие же в руде растворимых сульфатов меди вызывает природную активацию сфалерита. Разделение сульфидных минералов в сплошных рудах достигается только при измельчении до 98–100 % класса –0,074 мм. Коллективная флотация сульфидных концентратов проводится при крупности измельчения 65–70 % класса –0,074 мм. Коллективная сульфидная флотация осуществляется при щелочности пульпы 150–800 г/м³ свободной СаО с подачей медного

купороса (200–240 г/м³) для активации сфалерита, смеси изопропилового (120–170 г/т) и бутилового (45–55 г/т) ксантогенатов и вспенивателя Т-66 (30–60 г/т). В контрольную коллективную флотацию подается только бутиловый дитиофосфат (15–20 г/т). Коллективный сульфидный концентрат после перечисток (щелочность пульпы 250–500 г/м³ свободной СаО) 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. В медную флотацию подается сернистый натрий (150–350 г/т) и цинковый купорос (150–350 г/т) для подавления сфалерита. Значение рН в этом цикле 8,5–8,7. После двух перечистных операций медный концентрат содержит 16–18 % Cu при извлечении ее 87–89 %. Хвосты контрольной медной флотации представляют собой цинковый концентрат, содержащий 42–45 % Zn при извлечении 50–55 %. В основном цинк теряется с медным концентратом вследствие тонкой взаимной вкрапленности халькопирита и сфалерита. Колчеданные руды Учалинского месторождения отличаются большим разнообразием и сложностью минерального состава.

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



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

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

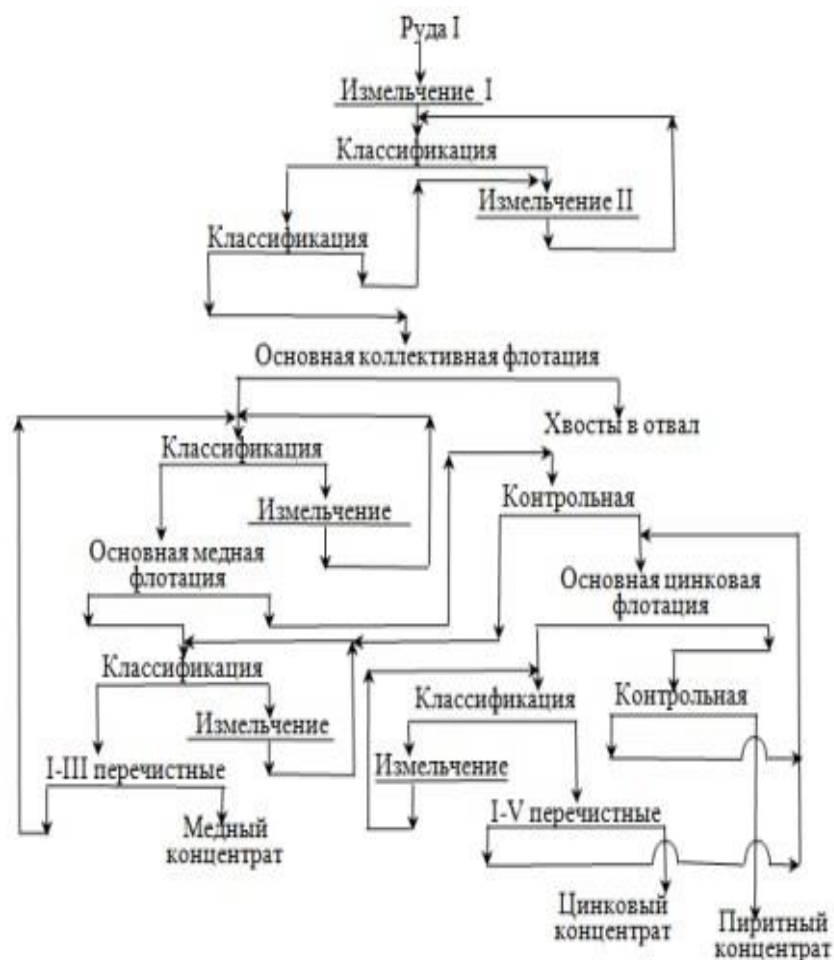


Рисунок 1.4 - Схема коллективно-селективной флотации медно-цинковых руд Учалинского месторождения

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

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

1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства сфалерита

Сфалерит—ZnS Сфалерит – самый плохой проводник электричества среди обычных сульфидов. Для чистого сфалерита удельное сопротивление составляет 10¹² Ом·м. Наличие электропроводности у сфалерита объясняется присутствием примесей и, прежде всего,

железа, которое ввиду близости ионных радиусов с цинком может его изоморфно замещать в кристаллической решетке[2, 3, 39, 42].

Химический состав. Сфалерит или цинковая обманка (ZnS) – основной промышленный минерал цинка содержит 67,1% цинка и 32,9% серы[172, 173, 174]. Разновидности сфалерита: клейофан — светлоокрашенная или бесцветная разновидность (почти без примесей), марматит — черная железистая разновидность сфалерита[67, 173, 174].

В качестве примесей в сфалерите чаще всего присутствует Fe (до 20%); такие разновидности под микроскопом обнаруживают мельчайшие включения пирротина. Иногда в виде таких же включений присутствует халькопирит, станнин и другие. В виде изоморфной примеси присутствуют кадмий Cd (до десятых долей процента), индий In (до сотых долей процента), Ca, Mn, Hg и другие.

Агрегаты. Сплошные массы характеризуются явнозернистой структурой, легко распознаваемой вследствие резко проявленной спайности в отдельных зернах. Реже встречаются почковидные формы образований.

Цвет сфалерита обычно бурый или коричневый; часто черный (марматит), реже желтой, красной и зеленоватой окраски. Известны совершенно бесцветные прозрачные разновидности (клеюфан). Черта белая или светло окрашенная в желтые и бурые оттенки. Разности, богатые железом, дают коричневую черту.

Твердость 3 – 4, хрупок. **Спайность** весьма совершенная. Удельный вес 3,9 – 4. **Прочие свойства.** Электричества не проводит. Обладает полярным термоэлектричеством. Некоторые разновидности сфалерита при трении или раскалывании фосфоресцируют.

Диагностические признаки. Характерны изометрической формы кристаллические зерна, обладающие спайностью по ромбододекаэдру, то есть по шести направлениям, отвечающим плоским сеткам в структуре, сложенным атомами цинка и серы. Этим железистые разности сфалерита легко отличаются от весьма похожих на них по цвету, твердости, блеску и другим признакам вольфрамита и энаргита, которые обладают призматическим обликом зерен и спайностью в одном направлении.

Происхождение и месторождения. Главная масса месторождений сфалерита, так же как и галенита, с которым он почти постоянно ассоциирует, принадлежит к гидротермальным месторождениям. В некоторых сульфидных месторождениях он парагенетически бывает связан с халькопиритом[67, 170, 172, 173, 174].

В экзогенных условиях образуется крайне редко. При процессах окисления сфалерит разлагается сравнительно быстро с образованием сульфата цинка, легко растворимого в воде, вследствие чего зоны окисления бывают сильно обеднены цинком. Если боковые породы

месторождения представлены известняками, то в них образуются скопления карбоната цинка – смитсонита.

Сфалерит в свинцово-цинковых месторождениях, как правило, значительно преобладает в количественном отношении над галенитом.

В некоторых месторождениях встречаются друзы хорошо образованных кристаллов сфалерита с кальцитом, кварцем и другими минералами.

Встречены метакolloидные образования сфалерита в виде концентрически полосчатых почковидных выделений в пустотах среди известняков в ассоциации с галенитом, пиритом, марказитом, халькопиритом, кальцитом или доломитом.

В тесной ассоциации с халькопиритом (почти без галенита) наблюдается в ряде так называемых колчеданных залежей Урала.

Практическое значение. Сфалерит является главным промышленным минералом цинка[170].

При обжиге и плавке полиметаллических руд ZnS , окисляясь в ZnO , в значительной мере улетучивается с отходящими газами. Поэтому обычно прибегают к обогащению руд с получением цинкового концентрата, который после предварительного обжига в особых печах с целью окисления цинка подвергается восстановительной плавке.

Металлический цинк, получаемый возгонкой, не обладает чистотой и употребляется для изготовления оцинкованного железа. Очистка сырого цинка производится путем электролиза. Электролитический цинк употребляется для изготовления латуни, бронзы и других сплавов.

Сфалерит в небольших количествах используется при изготовлении цинковых белил, а также флюоресцирующих экранов.

Кадмий находит применение в гальванопластике при покрытии изделий из стали и железа с целью борьбы с коррозией металла для получения легкоплавких сплавов, более прочных и обладающих большей сопротивляемостью высоким температурам и истиранию, чем бабитовые.

Кристаллическая структура сфалерита изображена на рисунке 1.5[32, 168].

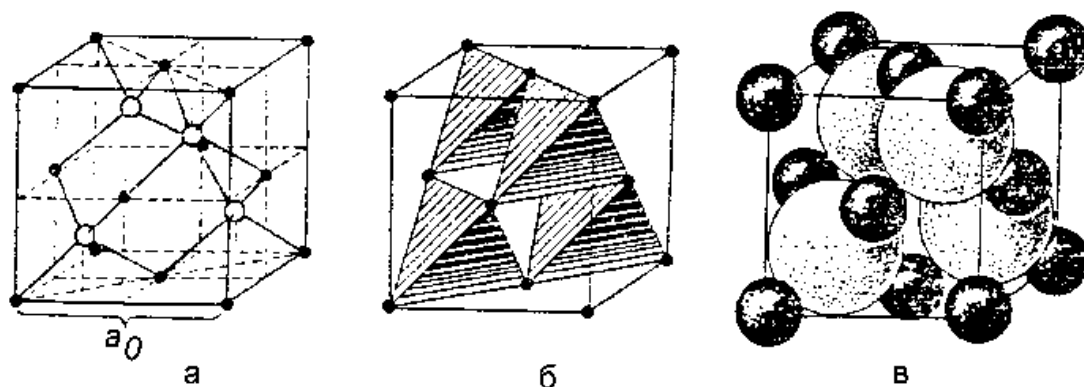


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура сфалерита

а – расположение центров ионов цинка (черные кружки) и серы (светлые кружки); б – то же с изображением тетраэдров; в – то же в изображении с учетом радиусов ионов.

В кристалле сфалерита вокруг каждого иона серы по вершинам тетраэдра располагаются 4 иона цинка и серы в равных количествах, что обуславливает относительно плохую смачиваемость свежееобнаженных поверхностей. В железистых сфалеритах (марматитах) часто главная масса железа присутствует в виде тонко вкрапленного пирротина, в связи с чем они имеют черный цвет. Структура минерала похожа на структуру алмаза, с той разницей, что центры малых кубов заняты другими атомами (ионами), чем вершины и центры граней большого куба.

Облик кристаллов сфалерита. Сфалерит часто встречается в виде хорошо образованных кристаллов в друзовых пустотах. Облик чаще всего тетраэдрический.

Отличной от сфалерита является структура вюрцита.

Таким образом, на примерах структур сфалерита и вюрцита видно, что один и тот же химический состав минералов имеет различный тип координации и может быть осуществлен в совершенно, различных по симметрии кристаллических структурах.

1.3 Флотационные свойства сфалерита

Флотационные свойства сфалерита зависят от многих факторов. Так в кислой среде сфалерит может флотироваться одним пенообразователем, а в щелочной среде – низшими ксантогенатами после активации поверхности минерала ионами меди. Высшие ксантогенаты флотируют неактивированный сфалерит[7,73,86,105,118,119]. По Уилкинсонову н-гептиловый ксантогенат уже при расходе 200 г/г извлекает в пену практически весь неактивированный сфалерит, в то время как этиловый ксантогенат при расходе до 500 г/г не вызывает флотации минерала. В щелочной пульпе флотация сфалерита ксантогенатами и дитио-карбаматами ухудшается. На рис. 1.6 приведены кривые флотируемости минерала и адсорбции минералом этилового ксантогената при различных pH.

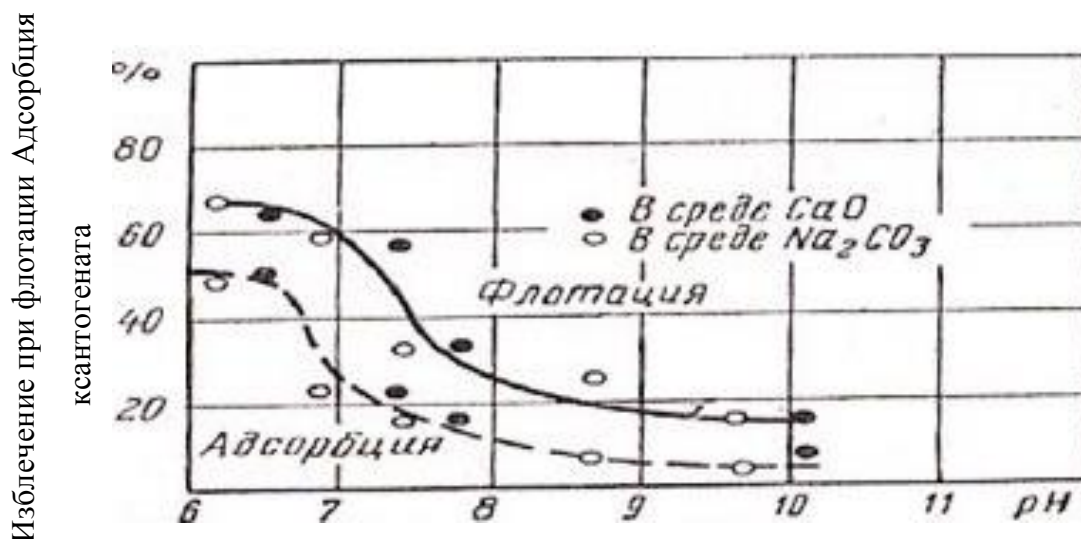


Рисунок 1.6 – Флотация сфалерита и адсорбция этилксантогената при разном pH раствора (по О.С Богданову). Расход этилксантогената – 46,15 г/т, соснового масла – 20г/т.

Из рисунка 1.6 следует, что при $\text{pH} > 7$ флотируемость минерала и адсорбция собирателя снижаются. Уорком приводились аналогичные данные, свидетельствующие, что при повышении pH пульпы требуются более высокие концентрации собирателя для обеспечения флотации сфалерита. Активация сфалерита ионами меди может происходить в естественных условиях при образовании кристаллов сфалерита или при мокром измельчении руды, содержащей наряду со сфалеритом медные минералы, частично окисляющиеся и растворяющиеся в пульпе, а также при специальном введении в пульпу медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

В связи с активацией сфалерита медными минералами возникают значительные трудности при их разделении, так как дезактивировать активированную цинковую обманку практически не всегда удается.

В качестве десорбирующих реагентов в научной литературе рассматриваются как вещества, замещающие ионы двухвалентной меди на поверхности сфалерита, так и вещества, которые вступают в реакцию с ионами меди и переводят их в нерастворимые соединения или комплексы.

Н. М. Базановой и С. И. Митрофановым установлено, что максимум адсорбции ионов двухвалентной меди сфалеритом соответствует $\text{pH} = 6$. В более кислой или щелочной среде адсорбция снижается. При $\text{pH}=11$ наблюдается второй максимум. Минимум, сорбированной меди зафиксирован при $\text{pH} = 9$. Именно при этом значении pH следует ожидать минимальной активации сфалерита.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Медно-цинковые руды являются наиболее сложным объектом для флотационного обогащения. Это связано со сложностью вещественного состава, характером вкрапленности минералов меди, цинка, пирита близостью флотационных свойств сульфидов меди, цинка и железа.
2. Сфалерит является практически единственным промышленным минералом цинка, от содержания и свойств которого в медно-цинковых рудах зависит уровень его извлечения в цинковые концентраты, и как следствие – объем промышленного производства цинка.
3. Основной особенностью медно-цинковых руд России, в частности Урала, является их сложный минеральный состав; большинство таких руд можно отнести к колчеданным, основным вмещающим минералом которых является пирит, а сфалерит, в зависимости от его структурных особенностей и состава примесей, проявляет различную флотируемость в операциях флотационного обогащения таких руд.
4. Практика обогащения медно-цинковых руд указывает на разнообразие технологических схем их обогащения. Коллективно-селективная схема флотации медно-цинковых руд применяется на Гайской и Учалинской обогатительных фабриках, где перерабатываются сплошные и вкрапленные руды в основном медно-цинковые.
5. В зависимости от цели отдельных операций флотации во флотационных схемах обогащения медно-цинковых руд, для устойчивого перевода зерен сфалерита в пенный продукт необходима его активация с применением медного купороса, а для получения цинкового концентрата камерным продуктом – депрессия; в последнем случае для этого могут быть использованы цианиды щелочных металлов, или сульфат цинка в щелочной среде, или смесь сульфата цинка с сернистым натрием.

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

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

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Термодинамический метод исследования

Целесообразность проведения количественных термодинамических расчетов при изучении физико-химии флотации особенно с целью прогнозирования возможного действия флотационных реагентов с поверхностью участвующих во флотации минералов, убедительно обосновано в работах И.А. Какаовского [78, 81], А.А. Абрамова [13, 16, 17, 18, 19], С.Б. Леонова [91-94] и других авторов [129, 125, 157, 158, 159].

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

Некоторые исследователи [49] считают применение термодинамического метода для подобного анализа невозможным вследствие отличия объемных и поверхностных термодинамических характеристик твердой фазы флотационных систем. Кроме того, из полученных термодинамических данных, в общем случае нельзя делать вывод о механизме протекающих реакций и физике процесса. Однако плодотворность применения термодинамического анализа для исследования действия реагентов при флотации подтверждается результатами многих работ [16, 90, 129, 125, 158, 159].

Исходной предпосылкой использования термодинамического метода для расчета количественных соотношений концентраций флотационных реагентов, необходимых для оптимального формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности либо флотируемого, либо депрессируемого минерала, является детальное знание химии флотационных систем уравнений реакций и их констант равновесия [5, 31, 64, 67, 109].

В настоящее время имеется достаточно исходных данных для проведения термодинамических расчетов при химическом взаимодействии между ионными и молекулярными компонентами жидкой фазы флотационных пульпы с твердой минеральной фазой [44, 83, 90, 140, 137].

В основе расчетов равновесных концентраций ионных компонентов с твердой фазой лежат известные уравнения химической термодинамики [56] - зависимость между стандартной энергией образования и стандартным электродным потенциалом. При этом учитывается произведения растворимости ионных веществ и продуктов реакции, ионное произведение

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

Термодинамический метод, обладая возможностью прогнозирования протекания определенных химических реакций на поверхности твердой минеральной фазы во флотационной системе, и представления такого прогноза в виде удобных для последующего анализа диаграмм [4, 35], не позволяет детально выяснить возможный механизм протекания таких реакций, выражающийся в установлении отдельных элементарных стадий, через которые протекает термодинамически вероятная реакция.

2.2 Методы Анализа

2.2.1 MLA анализ используемых проб подготовленного к флотации сфалерита

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

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

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

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

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

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

Эти данные дают возможность предлагать технологические решения, позволяющие осуществлять переработку самых сложных видов минерального сырья.

Важнейшее значение имеет информация о степени раскрытия зерен ценного минерала. Обладая ею, можно определить, связано ли недостаточно высокое извлечение ценного минерала с недораскрытием сростков, или причину надо искать в недостатках работы оборудования, реагентного режима.

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

Общая схема проведения анализа образца изображена на рисунке 2.1: [168].

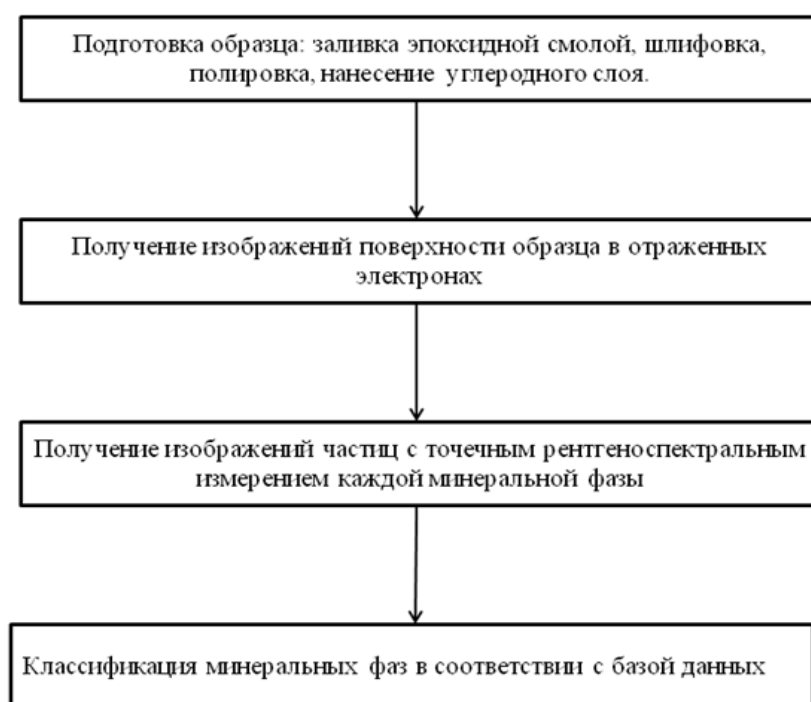


Рисунок 2.1 – Общая схема проведения анализа на комплексе MLA System

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

Таблица 2.1 – Результаты MLA анализа проб сфалерита

Минерал	Масс %
Сфалерит	92,71
Галенит	6,90
Кальцит	0,24
Прочие	0,14
Всего	100

2.2.2 Рентгеноструктурный анализ РФА и РСА образца ZnS

Рентгенографические измерения проводили в НИТУ «МИСиС» НИЛ СТМ на приборе Rigaku Geigerflex с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154$ нм). Режим работы дифрактометра: напряжение – 30 кВ и ток через трубку – 20 мА. Фокусировка по Бреггу-Брентано. Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме (шаг $0,05^\circ$, экспозиция 2 с) в диапазоне углов 2θ от 10° до 110° .

На рисунке 2.2 приведен фазовый анализ образца ZnS. На рентгенограмме образца присутствуют фазы ZnS, PbS с кубической сингонией.

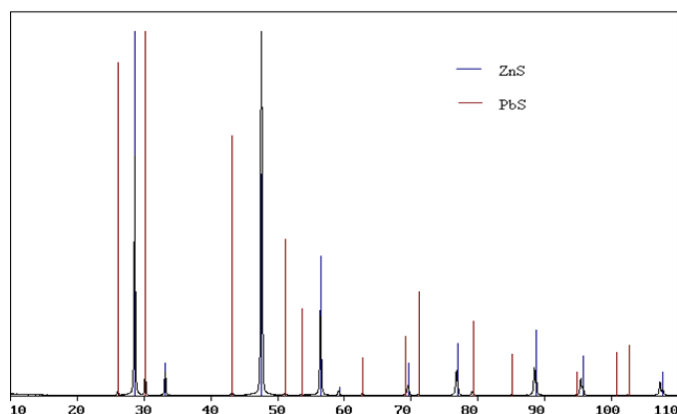


Рисунок 2.2 Рентгено-фазовая диаграмма образца ZnS.

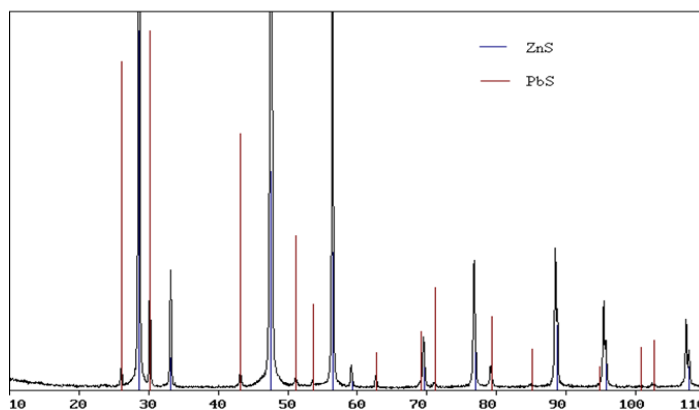


Рисунок 2.3 Результаты рентгено-фазового анализа образца ZnS с увеличенным масштабом по интенсивности:

В результате РСА представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты РСА

Фаза	Объемная доля, %	Весовая доля, %	Параметр решетки(a), Å	Табличные значения(a), Å	ОКР, Å	Среднеквадратичная деформация (ε),%
ZnS	99,3	98,7	5,413	5,40	710±3	0,063±0,001
PbS	0,7	1,3	5,931	5,920	-	-

*В образце количество фазы PbS недостаточно для определения данных параметров.

Рентгено-фазовым и рентгеноспектральным анализами порошков сфалерита установлено, что в них объемная доля сфалерита достигает 99,3%, что соответствует 98,7 его массовой доли. Остальное (0.7% или 1.3%) приходится на галенит. Определенный параметр решетки минерала равен 5,413Å.

2.2.3 Термографический анализ

Термографические исследования образца ZnS

Термографические исследования проводили с помощью венгерского дериватографа Q - 1500D фирмы MOM. Образец нагревали в алундовой кювете до 1200 0C на воздухе со скоростью 7,5 градусов в минуту с одновременной записью четырех кривых:

- температурная кривая (T);
- кривая термических превращений (DTA);
- кривая изменения веса (TG);
- дифференциальная кривая изменения веса (DTG).

На рисунке 2.3 приведена дериватограмма нагрева образца сфалерита до температуры 1200 0C на воздухе.

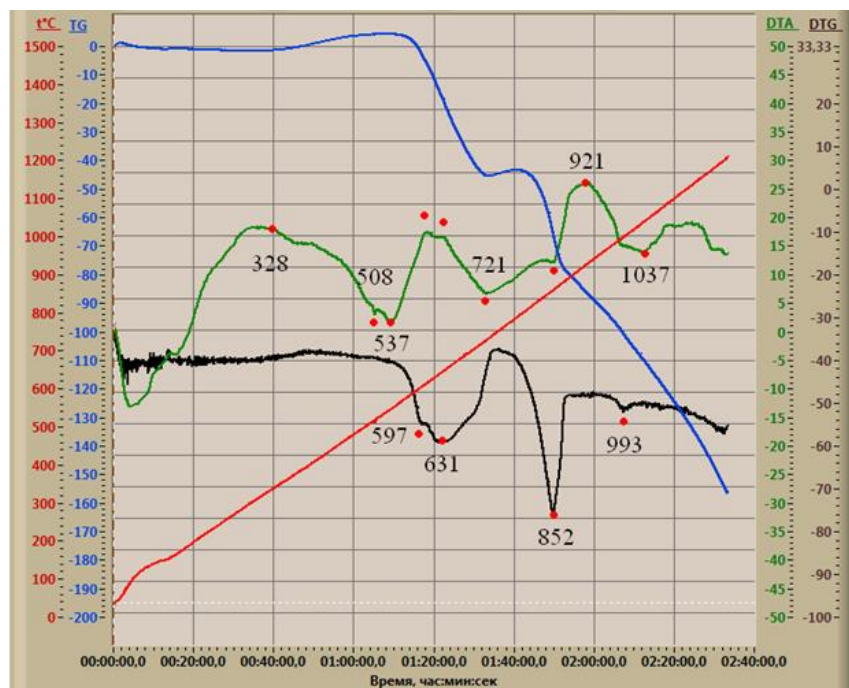


Рисунок 2.4 – Дериватограмма нагрева образца сфалерита

В результате эксперимента порошок в кювете расслоился на 4 части, каждая отличалась цветом (рисунок 2.4): 1 – порошок черного цвета; 2 – порошок светло-коричневого цвета; 3 – белые кристаллики; 4 – порошок темно-коричневого цвета. Для определения фазового состава были проведены съемки на дифрактометре каждой части, нагретого образца.

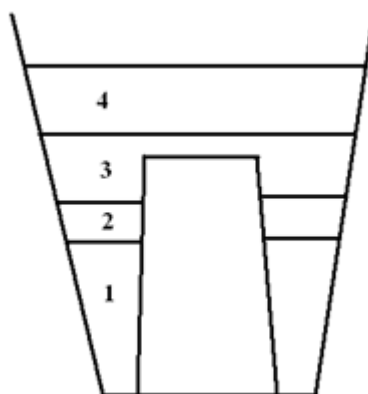


Рисунок 2.5 – Образец после съемки на дериватографе

На рисунках 2.6 и 2.7 приведен фазовый анализ образца ZnS 1, 2-го слоя после нагрева на дериватографе. На рентгенограммах образца присутствуют фазы ZnO с гексагональной решеткой и ZnS, Fe₂932O₄ с кубической решеткой.

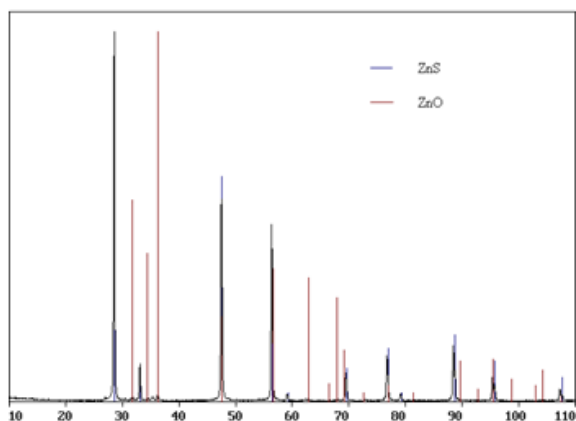


Рис. 2.6 – Диаграмма РФА 1-го слоя

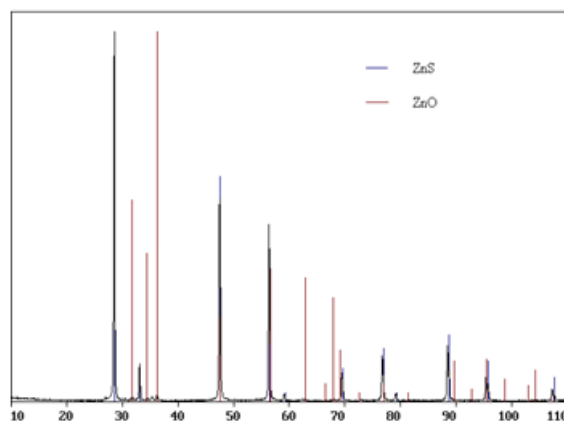


Рис. 2.7 – Диаграмма РФА 2-го слоя

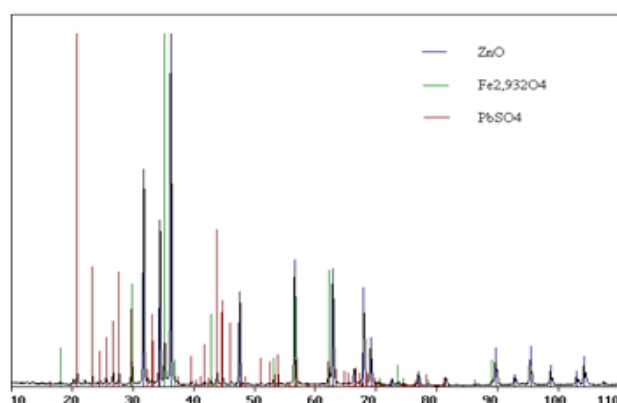


Рис. 2.8. Диаграмма РФА 3 –го и 4-го слоев

Фазовый состав 3-го и 4-го слоя совпадает. Результаты РФА представлены на рисунке 8. На рентгенограмме образца присутствуют фазы ZnO с гексагональной решеткой, Fe_{2,932}O₄ с кубической решеткой и PbSO₄ с ортогональной решеткой.

2.3 Материалы и их приготовление

2.3.1 Подготовка сфалерита к флотации

Сфалерит измельчали в сухой фарфоровой шаровой мельнице фарфоровыми шарами. Измельчение проводят до крупности -0.1 мм при содержании не менее 80 % класса минус 0.074 мм. Измельченный продукт рассеивали на ситах на класс -0,074+0,044 мм и -0.044+0 мм, после чего готовили навески минерала сфалерита массой 5 г.

Флотационные опыты на сфалерите проводились в лабораторной механической флотомашине ФЛ 189 с объемом камеры 100 см³. Схема подготовки минерала пирита к

экспериментам приведена на рисунке 2.8.

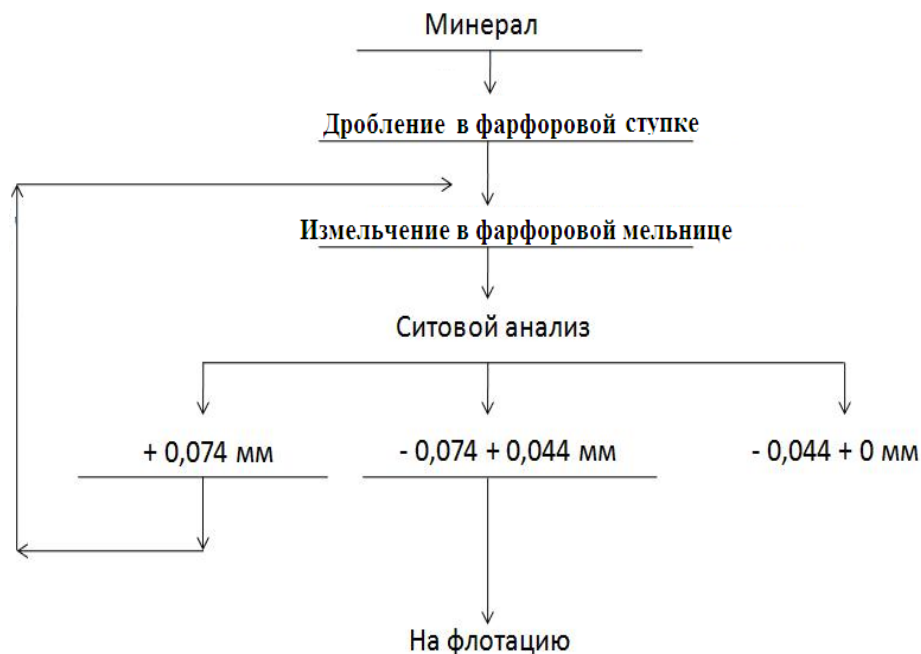


Рисунок 2.9 – Подготовка проб сфалерита к флотации.

2.3.2 Подготовка кварца

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

В работе кварц составлял основную массу флотируемой минеральной смеси с пиритом. Его добавление обеспечивало заданную плотной пульпы во флотации (30% твердого). Навеску измельченного аналогично пириту кварца отсеивали на ситах по классу -0,1 +0,044 мм, после чего его промывали раствором соляной кислоты (HCl) для удаления примесей железа. Сушили и готовили навески массой по 25 г.

2.3.3 Флотационные реагенты и их приготовление

Собиратели.

Бутиловый ксантогенат калия ($C_5H_9OS_2K$), кристаллическое вещество с характерным запахом, хорошо растворяется в воде [113, 114, 115, 146]. Разлагается под действием влаги с образованием ксантогенатов кислот и сероуглерода. Применяемые в процессе флотации

ксантогенаты являются калиевыми солями ксантогеновых кислот, то есть кислых сложных эфиров дитиоугольной кислоты и различных спиртов.

Приготовление растворов бутилового ксантогената калия.

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

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

Диалкилдитиофосфаты, или аэрофлоты, являются тионопроизводными эфиров диалкилфосфиновых кислот, у которых атомы кислорода замещены на серу [113, 114, 115, 146, 82, 88, 146]. Они получают в результате взаимодействия пентасернистого фосфора со спиртами при температуре 50...80°C. К полученной дитиофосфорной кислоте для нейтрализации добавляют поташ, соду или углекислый аммоний: $(RO)_2PS_2Me$. При флотации руд цветных металлов спиртовые дитиофосфаты (бутиловый, изобутиловый, изопропиловый и этиловый) применяются в виде 5...10%-ных водных растворов. Они - более селективные собиратели, нежели ксантогенаты при переработке медно-пиритных, медно-цинково-пиритных руд, так как являются слабыми собирателями для пирита; иногда их применяют в сочетании с ксантогенатами без подачи вспенивателя, потому что они обладают пенообразующими свойствами.

Пенообразователь – МИБК (4 метил 2 пентанон, метилизобутилкарбинол) – химическое соединение класса кетонов, бесцветная легколетучая жидкость с резким запахом, напоминающим запах ацетона, более резким, чем у метилэтилкетона и ацетона [123]. Является поверхностно-активным веществом, применяется в качестве пенообразователя при флотации руд.

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

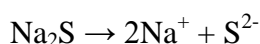
Регулятор среды – известь (CaO) – представляет собой негашеную, кальциевую известь, по внешнему виду куски формы серого цвета. С химической точки зрения является сильным основанием. В связи с этим применяется как регулятор среды. Наряду с этим известь является специфическим депрессором пирита, что связано образованием на его поверхности труднорастворимых гидроксидов $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$.

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

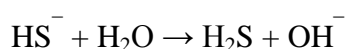
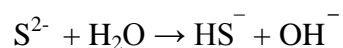
Сернистый натрий Na_2S получают в промышленности восстановлением сульфата натрия углем при температуре 1200°C . Полученный плав выщелачивают и щелок, содержащий 28...32% Na_2S отделяют от шлама и выпаривают при температуре $140...180^\circ\text{C}$ с получением плавленного сернистого натрия, который содержит 63...68% Na_2S .

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

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



Ион S^{2-} как анион слабой сероводородной кислоты H_2S в воде подвергается гидролизу, который протекает в две стадии

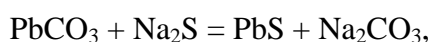


При гидролизе сернистого натрия создается сильная щелочная среда.

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

Способность ионов S^{2-} и HS^- вытеснять с поверхности сульфидов анионы ксантогената используются при селективной флотации сульфидных коллективных концентратов с применением сернистого натрия как десорбента собирателя. Повышенные концентрации сернистого натрия применяются для депрессии сульфидов меди и железа при флотации молибденита, который не депрессируется сернистым натрием.

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



вследствие чего минерал хорошо флотируется ксантогенатами. В более щелочной среде пленка образующегося сульфида свинца отслаивается с образованием коллоидного сернистого

свинца. При pH более 11 поверхность минералов покрывается слоем гидроксида, препятствующим сульфидизации минералов и закреплению ксантогената.

Железный купорос ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Навеску 0,1 г дного купороса взвешивали на аналитических весах, помещали в первую мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяли в дистиллированной воде. Из первой мерной колбы брали 10 мл и добавляли во вторую мерную колбу, в которую добавляли 100 мл дистиллированной воды до риски в колбе и перемешивали.

Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)-один из наиболее распространенных активаторов. Получают медный купорос действием серной кислоты на металлическую медь. Медный купорос активирует флотацию депрессированной цинковой обманки, т. е. восстанавливает ее способность флотировать в присутствии ксантогената. Медный купорос, применяемый на фабриках, содержит не менее 85% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и подается в процессе в виде 5—10%-ного водного раствора. Расход его обычно составляет 0—800 г/т. Медный купорос активирует также минералы пустой породы при флотации жирнокислотными собирателями.

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

Цинковый купорос (сульфат цинка) $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ применяется для депрессии цинковой обманки самостоятельно, а также в сочетании с цианидом или сернистым натрием.

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

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

При селективной флотации сульфидных руд в качестве депрессоров могут применяться сульфоксидные соединения. К ним относятся: сернистый газ SO_2 , сернистая кислота H_2SO_3 ,

сульфиты и тиосульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, например, Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Эти соединения совместно с железным купоросом депрессируют галенит при разделении медно-свинцовых концентратов, а совместно с сернистым натрием или цинковым купоросом депрессируют цинковую обманку. Действие сульфита и тиосульфата натрия как восстановителей связано с поглощением кислорода из пульпы и предотвращением окисления сульфидной поверхности, что препятствует адсорбцию собирателя. Кроме того, сульфоксидные соединения могут образовывать с ионами железа, меди, свинца, золота и серебра довольно прочные комплексные соединения, способные растворять ксантогенаты металлов [].

2.4 Описание аппаратов и оборудования использованных в работе

2.4.1 Фотоколориметр ФЭК-56 ПМ

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

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

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

Оптическая схема прибора приведена на рисунке 2.9.

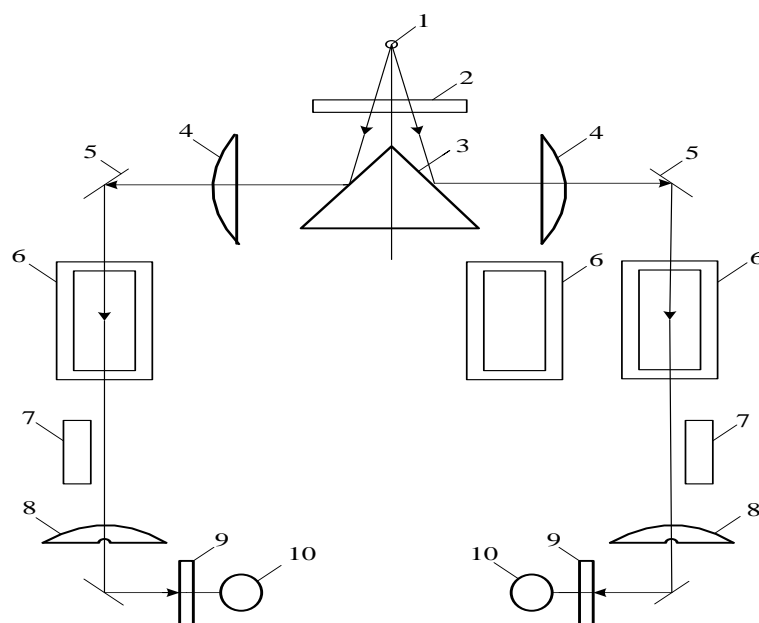


Рисунок.2.10 - Оптическая схема фотоэлектрического колориметра ФЭК 56 ПМ.

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

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

В качестве источников света в приборе применяются:

- 1) лампа накаливания 8 В, 35 Вт;
- 2) ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления мощностью 120 Вт.

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

Раздвижная диафрагма 11 расположена в левом пучке и служит для ослабления светового потока, падающего на левый фотоэлемент 10. Величина фототока пропорциональна величине

светового потока, падающего на фотоэлемент. В приборе используется компенсационный метод, основанный на уравнивании световых потоков в правом и левом «плечах» прибора.

Правый световой пучок является измерительным, а левый - компенсационным.

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

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

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

2.4.2 Иономер универсальный АНИОН-4111

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

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

Общий вид универсального иономера АНИОН-4111 показан на рисунке 2.10.



Рисунок.2.11 – Иономер универсальный АНИОН-4111.

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

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

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

2.5 Методика проведения флотационных опытов

2.5.1 Пенная флотация сфалерита

Пенную флотацию вели в лабораторной механической флотационной машине ФЛ189 с объемом камеры 100 см³ при постоянном расходе воздуха. Навеску сфалерита узкого класса крупности (5 г) загружали в камеру флотационной машины. Флотацию вели pH = 8-12 при постоянном расходе собирателя (0-150 г/т) и пенообразователя (40 г/т) [168,169,170,171].

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

Для поддержания необходимой при флотации плотности пульпы (30%) во флотационную камеру перед падачей пенообразователя загружали измельченный кварц (25 г). Пенную флотацию проводили с порционным съемом пенного продукта. Общее время флотации составило 5 мин. Пенный и камерный продукты сушили и взвешивали для расчета их выходов и извлечений. Схема флотации минералов сфалерита приведена на рисунке 2.12.

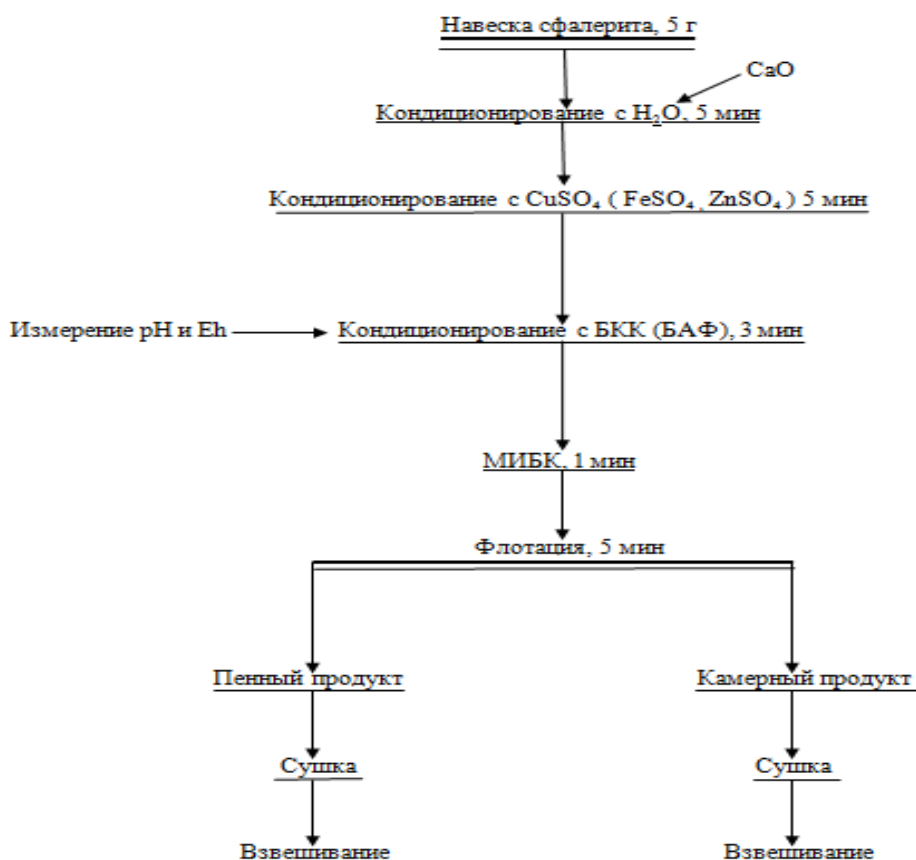


Рисунок 2.12– Схема флотации сфалерита.

Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и осадков их гидроксидов и сульфидов на флотируемость сфалерита проводилось по схеме рисунка 2.6. Отличием от предыдущей схемы является то, что перед подачей собирателя во флотационную камеру туда дозировался один из купоросов, время агитации суспензии с которым составляло 5 мин. Расход каждого из купоросов меди, цинка и железа в опытах составлял 0 – 800 г/т. Дозирование объема их рабочих растворов в камеру производилось с пересчетом на их безводные формы CuSO_4 , ZnSO_4 и FeSO_4 . pH флотации создавался известью и составляло 8, 10 и 12. Расход бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата натрия менялся в пределах 0 – 200 г/т.

2.5.2. Флотация медно-цинковой руды одного из месторождений Урала

Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и осадков гидроксидов и сульфидов указанных металлов на флотацию руды проводили по технологической схеме, представленной на рисунке 2.14.

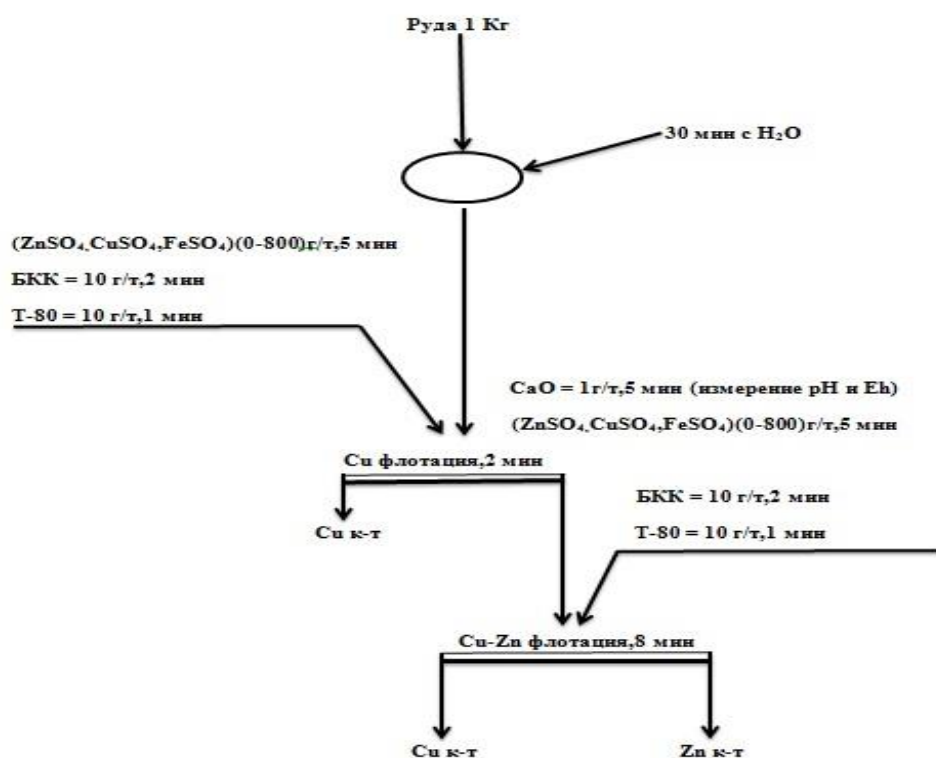


Рисунок 2.13 – Схема флотации Cu-Zn руды.

За основу технологической схемы принят цикл флотации сульфидов в коллективно-селективной схеме флотации медно-цинковой руды на Гайской обогатительной фабрике (Глава 1).

Схема флотации включает:

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

Флотация проводилась в лабораторной флотомашине Механобр с объемом камеры 3000 см³. Расход каждого из купоросов меди, цинка и железа в опытах составлял 0 – 800 г/т. Дозирование объема их рабочих растворов в камеру производилось с пересчетом на их безводные формы CuSO₄, ZnSO₄ и FeSO₄. Расходы бутилового ксантогената калия и пенообразователя (Т-80) в медной головке и медно-цинковой флотации составляют 10 г/т.

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

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. В работе использовался сфалерит одного из месторождений России.
2. Рентгено-фазовым и рентгеноспектральным анализами порошков сфалерита установлено, что в них объемная доля сфалерита достигает 99,3%, что соответствует 98,7 его массовой доли. Остальное (0.7% или 1.3%) приходится на галенит. Определенный параметр решетки минерала равен 5,413Å
3. Для выделения различных классов крупности навеску измельченного сфалерита рассеивали на наборе сит с получением классов крупности $-0,1+0,074$ мм, $-0,074+0,044$ мм, $-0,044+0$ мм.
4. В работе изучение вещественного состава сфалерита проводилось с использованием современного комплекса MLA System Quanta 650.
5. Пенную флотацию вели в механической флотационной машине с объемом камеры 100 и 3000 см³ при постоянном расходе воздуха.
6. Флотацию вели в известковой среде (pH = 8-12) с добавлением одного из тиоловых собирателей (бутиловый ксантогенат калия или бутиловый дитиофосфат натрия), пенообразователя (метилизобутилкарбинол -(МИБК), одного из купоросов – медного, цинкового или железного купороса, сернистого натрия, и смесей каждого из купоросов и сернистого натрия.
7. Для изучения действия ионно-молекулярного состава жидкой фазы минеральных суспензий и пульп применялась pH метрия, Red/Ox метрия и фотоколориметрия растворов и потенциометрия сфалеритового электрода.

8. Оценка результатов флотационных исследований проводилась с использованием статистических опций пакета EXEL.

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМО ДЕЙСТВИЯ СФАЛЕРИТА С ТИОЛЬНЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ И ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II), ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА(II)

Целесообразность проведения количественных термодинамических расчетов при изучении физико-химических процессов при флотации, особенно с целью прогнозирования возможного действия флотационных реагентов с поверхностью участвующих во флотации минералов, убедительно обоснована в работах И.А.Каковского [75, 76, 77, 78], А.А.Абрамова [2, 16, 18, 19, 13, 17], С.Б.Леонова [90-92] и других авторов [134, 148, 161, 162, 167]

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

Некоторые исследователи [62,99] считают применение термодинамического метода для подобного анализа невозможным, вследствие отличия объемных и поверхностных термодинамических характеристик твердой фазы флотационных систем. Кроме того, из полученных термодинамических данных, в общем случае, нельзя делать вывод о механизме протекающих реакций и физике процесса. Однако плодотворность применения термодинамического анализа для исследования действия реагентов при флотации подтверждается результатами многих работ [2, 21, 56, 57, 76, 77, 78, 94, 115] ,

Исходной предпосылкой использования термодинамического метода для расчета количественных соотношений концентраций флотореагентов, необходимых для оптимального формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности либо флотируемого, либо депрессируемого минерала, является детальное знание химии флотационных систем, уравнений реакций и их констант равновесия [13, 56, 57, 46, 167].

В настоящее время имеется достаточно исходных данных для проведения термодинамических расчетов при химическом взаимодействии между ионными и молекулярными компонентами жидкой фазы флотационной пульпы с твердой минеральной фазой [47, 106, 108, 73, 74, 98, 128].

В основе расчетов равновесных концентрации ионных компонентов с твердой фазой лежат известные уравнения химической термодинамики [5,57], выражающие зависимость между стандартной энергией образования, стандартным электродным потенциалом и константой равновесия химической реакции. Расчеты проводились с учетом произведений растворимости исходных веществ и продуктов реакции, ионного произведения воды, возможного гидролиза ионов, электронейтральности системы и баланса по отдельным ионным компонентам [33, 84].

Термодинамический метод, обладая возможностью прогнозирования протекания определенных химических реакций на поверхности твердой минеральной фазы во флотационной системе, и представления такого прогноза в виде удобных для последующего анализа диаграмм [49,2], однако не позволяет детально выяснить возможный механизм протекания таких реакций, выразившийся в установлении отдельных элементарных стадий, через которые протекает термодинамически вероятная реакция.

3.1. Термодинамические расчеты состояния гидроксокомплексов меди, цинка и железа

Жидкая фаза флотационной пульпы в процессе селективной флотации колчеданных медно-цинковых руд имеет сложный химический состав, который формируется исходя из особенностей их минерального состава, химического состава технологических вод и реагентных режимов отдельных операций флотации. Наличие в рудах комплекса первичных и вторичных сульфидов меди, окисленных минералов меди, сульфида и карбоната цинка и пирита [30] при контакте с технологической водой приводит к появлению в ней различных форм растворимых соединений меди, цинка и железа, которые чаще всего представлены их гидроксокомплексами.

Селективная флотация подобных руд проводится в различных по своей щелочности циклах и операциях флотации, рН жидкой фазы которых лежит в пределах 8 – 12 [7,41]. Как следует из технологии обогащения таких руд [36], рецептура реагентных режимов их флотации включает реагенты- модификаторы, представленные сульфатом меди(II) (активация флотации сфалерита), сульфатом цинка (депрессия флотации сфалерита) и сульфатом железа(II) (действие на пирит), которые в жидкой фазе пульпы, в зависимости от ее рН, существуют в виде различных гидроксокомплексов меди, цинка и железа, а так же осадков их гидроксидов.

Различие термодинамических характеристик указанных гидроксокомплексов определяет [57, 69, 72] термодинамическую вероятность образования осадков сульфидов меди, цинка и железа при добавлении в пульпу сернистого натрия, а так же реакций взаимодействия простых катионов меди, цинка и железа с ионными формами тиоловых собирателей.

Поэтому в работе была изучена термодинамика образования гидроксокомплексов меди, цинка и железа и построены и проанализированы распределительные диаграммы в зависимости от pH растворов.

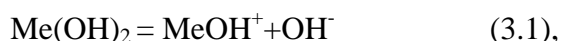
Решаемая задача расчета ионных равновесий рассматривается нами как математическая в том смысле, что для некоторой физической системы, содержащей в растворе определенные вещества, необходимо найти концентрации всех видов ионов и молекул, которые могут присутствовать в растворе [33]. Для математического решения поставленной задачи необходимо выполнить условие равенства количества независимых переменных количеству уравнений связи. В качестве уравнений связи использовали выражения констант равновесия реакций комплексообразования и уравнения материальных балансов по различным катионам и анионам. Кроме того, необходимо учитывать уравнение электронейтральности раствора, выражающееся в равенстве суммы концентраций катионов сумме концентраций анионов с учетом их заряда [33].

Если рассматривать химические особенности протекания реакции взаимодействия катионов металлов с OH^- ионами, то мы видим, что данные особенности являются одинаковыми. Это проявляется в схожести состава гидроксокомплексов меди, цинка и железа, например CuOH^+ , ZnOH^+ , FeOH^+ , и гидроксидов тех же металлов – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Подобное сходство позволяет рассмотреть возможность образования гидроксокомплексов и гидроксидов меди, цинка и железа в общем виде, а затем конкретизировать распределение видов комплексов каждого металла от pH раствора используя значения констант устойчивости каждого комплекса меди, цинка и железа и произведения растворимости конкретного гидроксида металла.

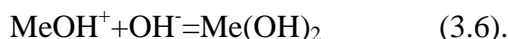
Так как флотация колчеданных медно-цинковых руд ведется в щелочной среде, а pH полного осаждения гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) лежат в близких областях своих значений [97, 145, 129, 137.] (для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pH = 7,1, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pH = 8,0, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pH = 9,7), то были рассмотрены условия существования гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II) над осадками их гидроксидов.

В общем виде ионные равновесия над осадком гидроксида металла имеют вид (3.1 – 3.4):



Данные реакции протекают над осадком, но, при дозировании купоросов металлов $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в пульпу с различным значением pH происходит их диссоциация с образованием катионов металлов M^{2+} , которые взаимодействуют с гидроксид- ионами с образованием

первого гидроксокомплекса металла MeOH^+ по реакции (3.5), а затем гидроксида металла Me(OH)_2 по реакции (3.6).



Соединение Me(OH)_2 образуется в виде осадка при pH растворов, больших pH начала осаждения (для гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) значения pH равны соответственно 6,2, 7,5 и 6,4). Если pH жидкой фазы пульпы меньше данных значений pH, то осадок не образуется. Очевидно, что над осадками гидроксидов меди(II), цинка или железа(II) при наличии в растворе гидроксид-ионов будут так же протекать реакции (3.3) и (3.4).

Каждая из этих реакций характеризуется своей константой равновесия K_p . Запишем выражения для констант равновесия каждой из вышерассмотренных реакций:

$$K_{3.5} = [\text{MeOH}^+]/[\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-] \quad (3.5.1),$$

$$K_{3.6} = [\text{Me(OH)}_2]/[\text{MeOH}^+][\text{OH}^-] \quad (3.6.1),$$

$$K_{3.2} = [\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]^2/[\text{Me(OH)}_2] \quad (3.2.1)$$

$$K_{3.3} = [\text{Me(OH)}_3^-]/[\text{Me(OH)}_2][\text{OH}^-] \quad (3.3.1),$$

$$K_{3.4} = [\text{Me(OH)}_4^{2-}]/[\text{Me(OH)}_2][\text{OH}^-]^2 \quad (3.4.1).$$

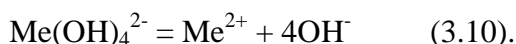
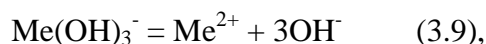
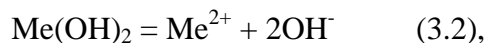
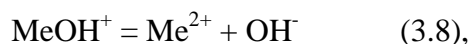
При рассмотрении ионных равновесий над осадком трудно растворимого вещества, нам неизвестна общая концентрация катионсодержащих ионов и молекул в растворе [30], а концентрации комплексов будут определяться концентрацией простых катионов металлов Me^{2+} и гидроксид-ионов OH^- над осадком гидроксида соответствующего металла. Поэтому необходимо записать уравнение материального баланса следующим образом:

$$S = [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeOH}^+] + [\text{Me(OH)}_3^-] + [\text{Me(OH)}_4^{2-}] \quad (3.7),$$

где S представляет собой растворимость по катиону и она будет складываться из концентраций ионов, приведенных выше в формуле (3.7).

Следует отметить, что, строго говоря, над осадком гидроксида должна быть молекула гидроксида металла Me(OH)_2^0 , но ей можно пренебречь, так как концентрация над осадком слишком мала.

Для упрощения решения задачи, и более надежными термодинамическими и экспериментальными данными по полным константам нестойкости комплексных соединений, в частности, гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II) [97] перепишем систему химических уравнений (3.1) – (3.6) следующим образом:



Выражения для констант равновесия данных реакций примут вид (3.8.1) – (3.10.1).

$$K_{3.8} = [Me^{2+}][OH^-]/[MeOH^+] \quad (3.8.1),$$

$$K_{3.2} = [Me^{2+}][OH^-]^2/[Me(OH)_2] \quad (3.2.1)$$

$$K_{3.9} = [Me^{2+}][OH^-]^3/[Me(OH)_3^-] \quad (3.9.1),$$

$$K_{3.10} = [Me^{2+}][OH^-]^4/[Me(OH)_4^{2-}] \quad (3.10.1).$$

Таким образом, для решения в общем виде задачи о ионных равновесиях гидроксокомплексов меди, цинка и железа необходимо решить систему уравнений, состоящих из уравнений (3.8.1), (3.2.1), (3.9.1), (3.10.1) и (3.7). При наличии осадка, концентрация гидроксида металла, как твердой фазы, принимается за единицу. Тогда выражение для константы $K_{3.2} = [Me^{2+}][OH^-]^2$ тождественно с выражением для произведения растворимости гидроксида металла $Me(OH)_2$.

В этом случае алгоритм расчета ионных равновесий представляет собой следующее:

1. Выбирается конкретный гидроксид металла, над осадком которого будут рассчитываться ионные равновесия, например, гидроксид меди. Этим определяется набор гидроксокомплексов металла, находящихся в равновесии с осадком его гидроксида. В данном примере это $CuOH^+$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$.
2. Из справочных данных выбираются значения соответствующих констант $K_{3.8} = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_{3.2} = 2,2 \cdot 10^{-20}$, $K_{3.9} = 1 \cdot 10^{-17}$ и $K_{3.10} = 3,2 \cdot 10^{-19}$.
3. Задаются необходимым pH раствора (жидкой фазы флотационной пульпы), при котором возможно полное осаждение гидроксида металла (пусть $pH = 8$) и из ионного произведения воды рассчитывается равновесная концентрация гидроксид-ионов. Для данного примера концентрация гидроксид-ионов составит $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.
4. Из выражения для произведения растворимости (3.2) находится равновесная концентрация катионов меди(II)

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{K_{3.2}/[OH^-]^2} \quad (3.11);$$

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{(2,2 \cdot 10^{-20}/(1 \cdot 10^{-6})^2} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л.}$$

5. Из выражений для констант реакций (3.8), (3.9) и (3.10) находятся равновесные концентрации всех гидроксокомплексов металлов. В данном примере

$$[CuOH^+] = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]/K_{3.8} \quad (3.12),$$

$$[CuOH^+] = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot 1 \cdot 10^{-6}/1 \cdot 10^{-7} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л,}$$

$$[Cu(OH)_3^-] = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^3/K_{3.9} \quad (3.13),$$

$$[Cu(OH)_3^-] = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot (1 \cdot 10^{-6})^3/1 \cdot 10^{-17} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л,}$$

$$[Cu(OH)_4^{2-}] = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^4/K_{3.10} \quad (3.14),$$

$$[Cu(OH)_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot (1 \cdot 10^{-6})^4/3,2 \cdot 10^{-19} = 6,96 \cdot 10^{-14} \text{ г-ион/л.}$$

6. Рассчитывается растворимость S над осадком гидроксида металла по уравнению (3.7)

$$S = [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeOH}^+] + [\text{Me}(\text{OH})_3^-] + [\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (3.7)$$

Для рассматриваемого примера

$$S = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (3.7.1)$$

$$S = 2.2 \cdot 10^{-8} + 2.2 \cdot 10^{-7} + 2.2 \cdot 10^{-9} + 6.96 \cdot 10^{-14} = 2.44 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

В подобных расчетах может быть учтено существование молекул гидроксида меди(II), находящихся в равновесии с осадком того же гидроксида меди. Реакция диссоциации таких молекул характеризуется значением константы равновесия $K = 2,1 \cdot 10^{-14}$. Эта величина на 6 порядков больше произведения растворимости гидроксида меди(II)

Таким образом, предложенный общий алгоритм расчета иных равновесий над осадками гидроксидов меди, цинка и железа позволяет рассчитать концентрации простых катионов меди(II), цинка и железа(II) над осадками гидроксидов этих металлов в случае их образования при дозировании сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в операции флотации колчеданных медно-цинковых руд, а так же всех известных гидроксокомплексов указанных металлов. Такие расчеты могут лежать в основе теории взаимодействия сфалерита с катионами меди(II) и железа(II) при его активации или депрессии флотации.

На базе таких расчетов могут быть построены распределительные диаграммы простых катионов рассмотренных металлов и их гидроксокомплексов в зависимости от pH жидкой фазы пульпы различных операций флотации колчеданных медно-цинковых руд.

3.1.1 Состояние гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II) в питании различных операций флотации колчеданных медно-цинковых руд

При дозировании во флотацию колчеданной медно-цинковой руды одного из купоросов меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) они будут диссоциировать на простые катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , анионы SO_4^{2-} и выделять воду H_2O . Далее, в зависимости от pH жидкой фазы пульпы катионы будут либо гидролизаться в нейтральных и слабо щелочных растворах, либо взаимодействовать с гидроксид-ионами в щелочных и сильно щелочных растворах. Как показано выше, при pH растворов больших pH полного осаждения, будет образовываться осадок гидроксида одного из металлов, который будет контролировать концентрации гидроксокомплексов меди(II), цинка или железа(II). Типичные значения pH жидкой фазы пульпы в разных циклах флотации подобных руд по своим значениям близки к pH = 8, pH = 10 и pH = 12 [35]. Поэтому были построены и проанализированы распределительные диаграммы гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II) в зависимости от pH жидкой фазы.

На рисунках 3.1 – 3.3 представлены распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы гидроксокомплексов рассматриваемых металлов.

На рисунке 3.1 изображены распределительная (3.1.а) и концентрационно-логарифмическая (рис. 3.1.б) диаграммы для гидроксокомплексов меди(II) в щелочной области рН жидкой фазы.

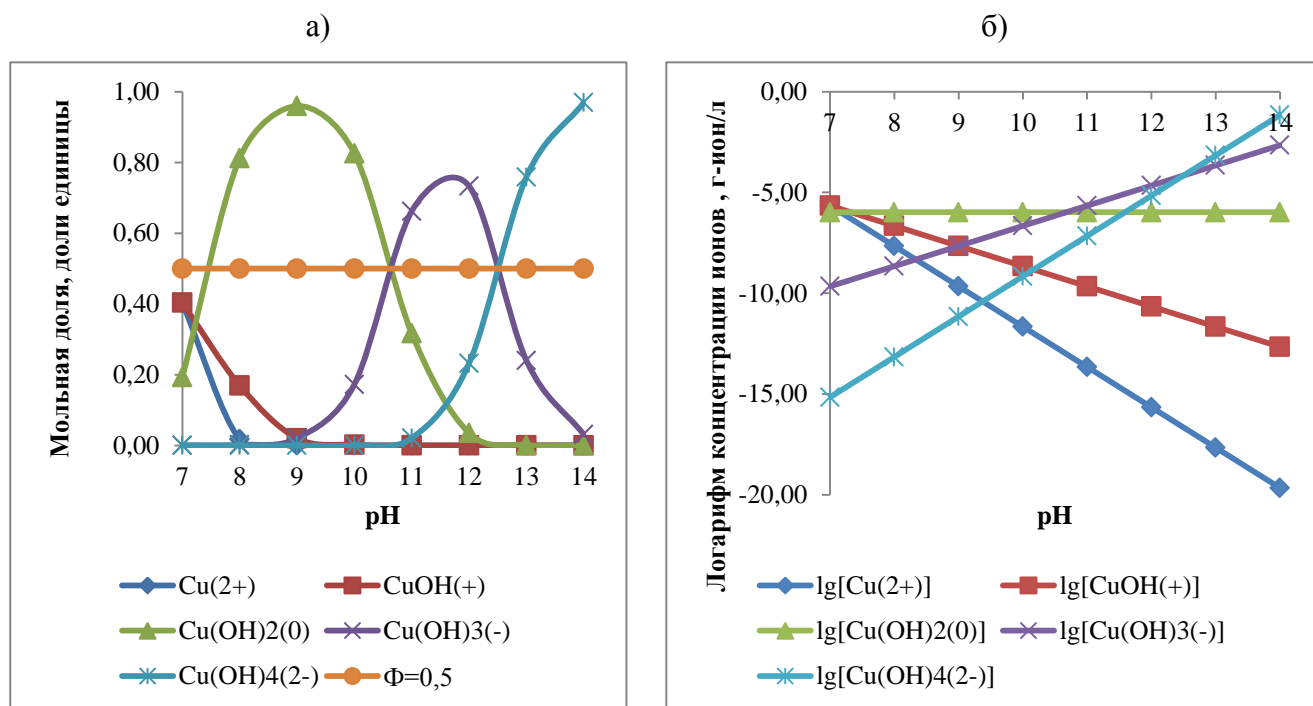


Рис. 3.1 Распределительная (а) и концентрационно-логарифмическая (б) диаграммы гидроксокомплексов меди(II) над осадком гидроксида меди(II)

Из диаграмм следует, что при наличии осадка гидроксида меди(II) в области рН жидкой фазы пульпы, по своим значениям близким к $\text{pH} = 8$, в жидкой фазе будут преобладать молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ и присутствовать катионы CuOH^+ , мольная доля которых составляют 0,8, и 0,17 соответственно.

При переходе к операции медно-цинковой флотации, протекающей при рН близкой к $\text{pH} = 10$, в жидкой фазе так же будет преобладать молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ и гидроксокомплекс $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, примерно в тех же мольных долях, а при $\text{pH} = 12$ (цинковая флотация) – $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ с преобладанием $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$.

Анализ концентрационно-логарифмической диаграммы показал, что при рН жидкой фазы, меньшем 11, концентрации растворимых медьсодержащих ионов и молекул не превышает 10^{-5} г-ион (г-моль)/л и резко возрастает при рН больше 12.

Отсюда следует, что при дозировании медного купороса в операции флотации колчеданных медно-цинковых руд активация сфалерита в средах, рН которых близка к

нейтральной может идти с участием катионов меди Cu^{2+} и гидрохсокомплекса CuOH^+ а в сильно щелочных, с $\text{pH} = 12$, с участием $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

Рассмотрим диаграммы, отражающие все имеющиеся гидрохсокомплексы цинка при различных pH жидкой фазы. При расчете диаграмм были приняты следующие значения констант равновесий реакций типа (3.8), - $4,0 \cdot 10^{-5}$, (3.2) – $1,7 \cdot 10^{-18}$, (3,9) – $7,8 \cdot 10^{-14}$ и (3.10) – $8,7 \cdot 10^{-15}$. Для реакции диссоциации молекул гидроксида цинка в жидкой фазе принято значение константы равновесия, равное $5,0 \cdot 10^{-12}$.

На рисунке 3.2 изображены распределительная (3.2.а) и концентрационно-логарифмическая (рис. 3.2.б) диаграммы для гидрохсокомплексов цинка в щелочной области pH жидкой фазы.

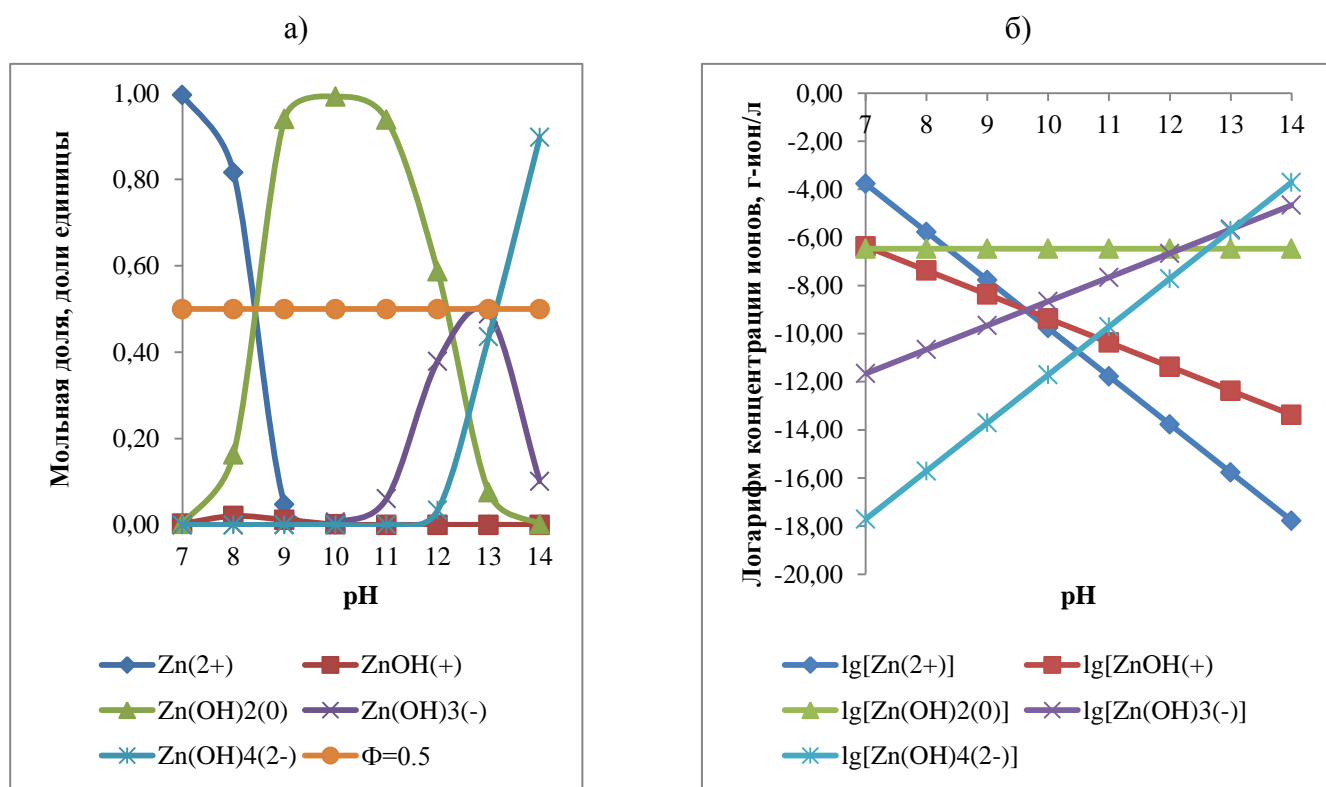


Рис. 3.2 Распределительная (а) и концентрационно-логарифмическая (б) диаграммы гидрохсокомплексов цинка над осадком гидроксида цинка

Из распределительной диаграммы следует, что в случае наличия осадка гидроксида цинка при pH жидкой фазы пульпы, $\text{pH} = 8$, в жидкой фазе будут преобладать катионы Zn^{2+} , мольная доля которых доходит до 0,8. При переходе к пульпам, pH которых близки к значению $\text{pH} = 10$, в жидкой фазе будут преобладать молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$, мольная доля которых близка к единице,

при $pH = 12$ в жидкой фазе будут находиться как молекулы гидроксида цинка $Zn(OH)_2^0$, так и его гидроксокомплекса $Zn(OH)_3^-$.

Отсюда следует, что при дозировании цинкового купороса в операции флотации колчеданных медно-цинковых руд взаимодействие растворимых цинксодержащих гидроксокомплексов с минеральным комплексом руд в средах, pH которых близка к нейтральной, может не происходить, а идти через катионы цинка. В сильно щелочных, с $pH = 12$, в процессах взаимодействия с минеральной фазой будет принимать участие $Zn(OH)_3^-$.

Из концентрационно-логарифмической диаграммы (рис. 3.2.б) следует, что только в нейтральной и сильно щелочной среде над осадком гидроксида цинка может наблюдаться заметная концентрация катионов цинка в первом случае, и его высших гидроксокомплексов $Zn(OH)_3^-$ и $Zn(OH)_4^{2-}$.

В заключение рассмотрим распределительную и концентрационно-логарифмические диаграммы для ионных равновесий над осадком гидроксида железа(II). При расчете диаграмм были приняты следующие значения констант равновесий реакций типа (3.8), $-2,7 \cdot 10^{-6}$, (3.2) – $1,0 \cdot 10^{-15}$, (3,9) – $2,1 \cdot 10^{-10}$ и (3.10) – $2,8 \cdot 10^{-9}$. Для реакции диссоциации молекул гидроксида железа(II) в жидкой фазе принято значение константы равновесия, равное $1,7 \cdot 10^{-10}$.

На рисунке 3.3 изображены распределительная (3.3.а) и концентрационно-логарифмическая (рис. 3.3.б) диаграммы для гидроксокомплексов железа(II) в щелочной области pH жидкой фазы.

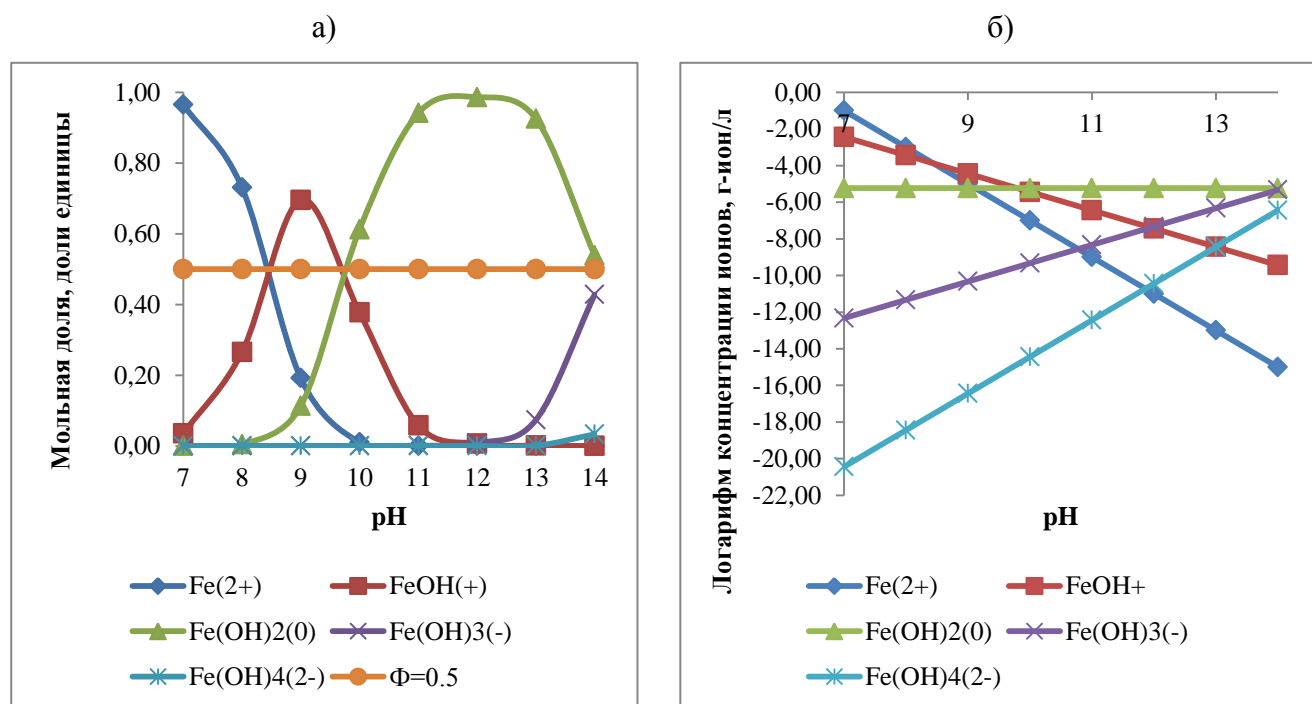


Рис. 3.3 Распределительная (а) и концентрационно-логарифмическая (б) диаграммы гидроксокомплексов железа(II) над осадком гидроксида железа(II)

Из распределительной диаграммы следует, что при наличии осадка гидроксида железа(II) в пульпе, при рН жидкой фазы пульпы, $\text{pH} = 8$, в жидкой фазе будут преобладать катионы Fe^{2+} , мольная доля которых доходит до 0,7 и присутствуют катионы FeOH^+ мольная доля которых составляет 0,3. При переходе к пульпам, рН которых близки к значению $\text{pH} = 10$, в жидкой фазе в примерно в равных долях будут присутствовать молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$. При $\text{pH} = 12$ в жидкой фазе будут находиться молекулы гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, мольная доля которых практически равна единице.

Отсюда следует, что при дозировании железного купороса в операции флотации колчеданных медно-цинковых руд, в средах, рН которых близка к нейтральной, взаимодействие минералов меди и цинка с продуктами гидролиза сульфата железа(II) может идти через катионы Fe^{2+} . В сильно щелочных пульпах, с $\text{pH} = 12$, в процессах взаимодействия с минеральной фазой будет принимать участие молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$.

Из концентрационно-логарифмической диаграммы (рис. 3.3.б) следует, что только в нейтральной среде над осадком гидроксида железа(II) может наблюдаться заметная концентрация катионов Fe^{2+} и FeOH^+ .

Таким образом, выполненные расчеты ионных равновесий над осадками гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) показали, что в случае наличия осадков гидроксидов указанных металлов, при дозировании в операции флотации колчеданных медно-цинковых руд медного, цинкового или железного купоросов, в зависимости о рН жидкой фазы пульп, в реакциях взаимодействия продуктов гидролиза одного из купоросов с минеральным комплексом руд могут участвовать простые катионы металлов ($\text{pH} = 8$, Cu^{2+} , CuOH^+ ; Zn^{2+} ; Fe^{2+} , FeOH^+), молекулы гидроксидов металлов ($\text{pH} = 10$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$; $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$), и их гидроксокомплексы ($\text{pH} = 12$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$; $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$). Такое взаимодействие окажет свое влияние на возможные процессы активации сфалерита или изменение химической природы поверхности минерала, и, как следствие, отразится на возможности формирования необходимого для флотации сорбционного слоя тиольных собирателей на поверхности минерала.

3.1.2 Экспериментальное исследование осадкообразования в процессах гидролиза медного, цинкового и железного купоросов при их растворении в щелочных известковых растворах

Для экспериментального подтверждения возможности осадкообразования гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) при дозировании медного, цинкового и железного купоросов в различные операции флотации колчеданных медно-цинковых руд были выполнены экспериментальные исследования взаимодействия катионов меди(II), цинка и железа(II), образующихся при растворении купоросов указанных металлов в щелочных известковых растворах.

Данные исследования проводились по следующей методике.

Реактор объемом 0,07 л, равный объему флотационной камеры флотационной лабораторной флотационной машины 189ФЛ, в которой проводились флотационные опыты с чистым сфалеритом, заполнялся дистиллированной водой, в которую добавлялась негашеная известь для создания заданного значения pH раствора. Затем в реактор добавлялся исходный раствор одного из купоросов меди(II), цинка или железа(II) в таком объеме, который бы соответствовал заданному расходу купороса металла в пересчете на его безводный сульфат при флотации 5 г чистого сфалерита. После этого раствор в реакторе перемешивался в течении 5 минут и фиксировалось либо отсутствие видимого осадка, либо его образование в процессе взаимодействия продуктов диссоциации одного из сульфатов металлов с водой или гидроксид-ионами. Во время протекания эксперимента фиксировались значения pH и окислительно-восстановительного потенциала рабочего раствора. Потенциал платинового электрода измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Результаты исследований представлены в таблицах 3.1 – 3.3.

Так как указанные реагенты в основном используются в медно-цинковом и цинковом циклах флотации, ведущейся при pH = 9 – 10 или pH = 12, то ниже приведены результаты изучения возможности образования осадков гидроксидов меди(), цинка и железа() именно при pH исходных растворов, близких к указанным значениям. pH исходных растворов создавалось известью.

В таблице 3.1 представлены результаты различных серий опытов с медным купоросом

Таблица 3.1 Результаты исследований осадкообразования гидроксида меди(II)

Заданное значение pH раствора	Расход сульфата меди, г/т	Исходная концентрация, г-моль/л	pH раствора после перемешивания с реагентами		ОВП раствора, мВ		Наличие осадка (+/-)
			CaO	CuSO ₄	CaO	CuSO ₄	
10	20	$8,93 \cdot 10^{-6}$	9,93	9,61	34	67	(-)

	100	$4,46 \cdot 10^{-5}$	9,75	9,32	79	97	(+)
	200	$8,93 \cdot 10^{-5}$	9,66	7,39	98	153	?
	400	$1,79 \cdot 10^{-4}$	9,75	6,74	98	187	(+)
	800	$3,57 \cdot 10^{-4}$	9,68	6,75	108	187	(+)
12	20	$8,93 \cdot 10^{-6}$	11,84	11,83	-5	-4	(-)
	100	$4,46 \cdot 10^{-5}$	11,83	11,80	-1	-1	(-)
	200	$8,93 \cdot 10^{-5}$	11,88	11,80	-1	+2	(-)
	400	$1,79 \cdot 10^{-4}$	11,87	11,75	0	+4	(+)
	800	$3,57 \cdot 10^{-4}$	11,88	11,65	0	+9	(+)

Анализ результатов экспериментов показал, что при внесении в известковый раствор с $\text{pH} = 10$ раствора сульфата меди(II) осадкообразование гидроксида меди(II) начинается при исходной концентрации сульфата меди, равной $4,46 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л, что соответствует расходу медного купороса 100 г/т сфалерита. Увеличение расхода приводит к большему осадкообразованию гидроксида меди(II).

Из анализа изменения pH раствора от своего начального значения $\text{pH} = 9,75 \pm 0,08$ до значений, соответствующих окончанию перемешивания раствора с сульфатом меди(II) следует, что при видимом осадкообразовании, с ростом количества добавляемого в раствор сульфата меди(II) происходит заметное снижение pH раствора на 2 – 3 единицы pH . Это свидетельствует о связывании гидроксид-ионов раствора водорастворимыми катионами меди(II), которыми могут быть катионы Cu^{2+} и CuOH^{+} . Вторым следствием введения сульфата меди(II) в щелочной известковый раствор при видимом осадкообразовании явилось повышение ОВП раствора на 50 – 80 мВ. Это может быть как следствием понижения pH , так и ростом исходной концентрации катионов меди(II), являющейся окисленной формой окислительно-восстановительной пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$. Такое явление можно считать вторым признаком возможности образования гидроксида меди(II) при внесении сульфата меди(II) в щелочной раствор.

В отличие от рассмотренного выше случая, переход к растворам со значением $\text{pH} 11,86 \pm 0,02$ приводит к осадкообразованию гидроксида меди(II) только при расходах медного купороса 400 и 800 г/т ($1,79 \cdot 10^{-4}$ и $3,56 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л CuSO_4). При меньших исходных концентрациях сульфата меди(II) в растворе осадков не наблюдается. При этом, в случае

образования осадка, рН раствора снижается только на 0,2 единицы рН, а повышение ОВП раствора лежит в пределах ошибки измерений.

Таким образом, результаты выполненных исследований могут служить экспериментальным обоснованием применения распределительных диаграмм гидроксокомплексов меди(II) при анализе ионного состава жидкой фазы минеральных суспензий и пульп, содержащих сфалерит в щелочной области рН.

В таблице 3.2 представлены результаты различных серий опытов с цинковым купоросом.

Таблица 3.2 Результаты исследований осадкообразования гидроксида цинка

Заданное значение рН раствора	Расход сульфата цинка, г/т	Исходная концентрация, г-моль/л	рН раствора после перемешивания с реагентами		ОВП раствора, мВ		Наличие осадка (+/-)
			CaO	ZnSO ₄	CaO	ZnSO ₄	
10	20	$8,87 \cdot 10^{-6}$	9,68	9,32	108	116	(+)
	100	$4,44 \cdot 10^{-5}$	9,82	9,37	104	119	(+)
	200	$8,87 \cdot 10^{-5}$	9,78	8,43	108	146	(+)
	400	$1,77 \cdot 10^{-4}$	9,81	8,14	105	157	(+)
	800	$3,55 \cdot 10^{-4}$	9,83	8,01	105	161	(+)
12	20	$8,87 \cdot 10^{-6}$	11,86	11,84	+3	+3	(-)
	100	$4,44 \cdot 10^{-5}$	11,87	11,83	+3	+4	(-)
	200	$8,87 \cdot 10^{-5}$	11,88	11,81	+3	+5	(-)
	400	$1,77 \cdot 10^{-4}$	11,87	11,75	+3	+7	(+)
	800	$3,55 \cdot 10^{-4}$	11,86	11,60	+4	+13	(+)

Из анализа таблицы следует, что при внесении в известковый раствор с рН = 10 раствора сульфата цинка осадкообразование гидроксида цинка идет при всех концентрациях сульфата цинка, соответствующих его расходам 20 – 800 г/т сфалерита.

При этом, внесение сульфата цинка в раствор, хотя и снижает значение рН раствора со своего начального значения рН = $9,78 \pm 0,05$ до значений, соответствующих окончанию перемешивания раствора с сульфатом цинка, но такое снижение рН не столь значительно, как в

случае с сульфатом меди. Если при одном и том же расходе сульфатов меди и цинка, равном 800 г/т сфалерита в первом случае рН раствора снижается с рН = 9,68 до рН = 6,75, то во втором – с рН = 9,83 до рН = 8,14. Т.е. и в этом случае, при видимом осадкообразовании, с ростом количества добавляемого в раствор сульфата цинка происходит снижение рН раствора на 0,4 – 1,6 единицы рН. Это так же свидетельствует о связывании гидроксид- ионов раствора водорастворимыми катионами цинка Zn^{2+} и $ZnOH^{+}$.

Вторым следствием введения сульфата цинка в щелочной известковый раствор при видимом осадкообразовании явилось повышение ОВП раствора на 15 – 60 мВ. Это может быть как следствием понижения рН, так и ростом исходной концентрации катионов цинка. Такое явление можно считать вторым признаком возможности образования гидроксида цинка при внесении сульфата цинка в щелочной раствор.

В отличие от рассмотренной выше реакции характеристик раствора при рН = 10, переход к растворам со значением рН $11,86 \pm 0,01$ приводит к осадкообразованию гидроксида цинка только при расходах цинкового купороса 400 и 800 г/т ($1,8 \cdot 10^{-4}$ и $3,6 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л $ZnSO_4$). При меньших исходных концентрациях сульфата цинка в растворе осадков не наблюдается. При этом, в случае образования осадка, рН раствора снижается только на 0,25 единицы рН, а повышение ОВП раствора, как и для сульфата меди(II) лежит в пределах ошибки измерений.

Таким образом, в этом случае, результаты выполненных исследований могут служить экспериментальным обоснованием применения распределительных диаграмм гидроксокомплексов цинка при анализе ионного состава жидкой фазы минеральных суспензий и пульп, содержащих сфалерит в щелочной области рН.

В таблице 3.3 представлены результаты различных серий опытов с железным купоросом

Таблица 3.3 Результаты исследований осадкообразования гидроксида железа(II)

Заданное значение рН раствора	Расход сульфата железа, г/т	Исходная концентрация, г-моль/л	рН раствора после перемешивания с реагентами		ОВП раствора, мВ		Наличие осадка (+/-)
			CaO	FeSO ₄	CaO	FeSO ₄	
10	20	$9,40 \cdot 10^{-6}$	9,61	9,61	81	84	(-)
	100	$4,70 \cdot 10^{-5}$	9,88	9,98	84	94	(+)
	200	$9,40 \cdot 10^{-5}$	9,67	7,53	66	49	(+)
	400	$1,88 \cdot 10^{-4}$	9,64	6,19	151	57	(+)
	800	$3,76 \cdot 10^{-4}$	9,70	6,13	72	21	(+)

12	20	$9,40 \cdot 10^{-6}$	11,77	11,77	-3	-4	(-)
	100	$4,70 \cdot 10^{-5}$	11,83	11,57	-6	+6	(+)
	200	$9,40 \cdot 10^{-5}$	11,79	11,67	-2	+1	(+)
	400	$1,88 \cdot 10^{-4}$	11,86	11,69	-5	-1	(+)
	800	$3,76 \cdot 10^{-4}$	11,85	11,48	-6	-11	(+)

Из анализа таблицы следует, что при внесении в известковый раствор с $pH = 10$ раствора сульфата железа(II) осадкообразование гидроксида железа(II) идет при концентрациях сульфата железа(II), соответствующих его расходам 100 – 800 г/т сфалерита.

Введение сульфата железа(II) в раствор снижает значение pH раствора со своего начального значения $pH = 9,7 \pm 0,08$ до значений, соответствующих окончанию перемешивания раствора с сульфатом железа(II), как в случае с сульфатом меди(II) (табл. 3.1). При одном и том же расходе купоросов меди и железа(II), равном 800 г/т сфалерита в первом случае pH раствора снижается с $pH = 9,68$ до $pH = 6,75$, то во втором – с $pH = 9,70$ до $pH = 6,13$. Это подтверждает вывод о том, что при видимом осадкообразовании гидроксида металла, происходит снижение pH раствора, в данном случае на 3 – 3,5 единицы pH . Это так же свидетельствует о связывании гидроксид-ионов раствора водорастворимыми катионами Fe^{2+} и $FeOH^{+}$.

В отличие от двух предыдущих случаев, введение в раствор сульфата железа(II) приводит к снижению его окислительно-восстановительного потенциала, что обусловлено восстановительными свойствами катионов железа(II). Такое явление можно считать вторым признаком возможности образования гидроксида железа(II) при внесении сульфата железа(II) в щелочной раствор.

Дальнейшее рассмотрение таблицы показало, что осадкообразование гидроксида железа(II) при исходном pH растворов, равном $11,81 \pm 0,03$ начинается при исходной концентрации сульфата железа(II) в растворе, соответствующей его расходу 100 г/т сфалерита и возможно при увеличении расхода до 800 г/т.

При этом, характер изменения pH и ОВП растворов при $pH = 11,81 \pm 0,03$ не отличается от подобного характера как в первом, так и во втором случаях.

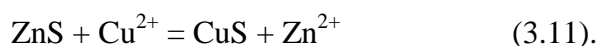
Таким образом, результаты выполненных исследований осадкообразования гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) при внесении в щелочные известковые растворы сульфатов указанных металлов могут служить экспериментальным обоснованием применения распределительных диаграмм гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II) при анализе

ионного состава жидкой фазы минеральных суспензий и пульп, содержащих сфалерит в щелочной области pH.

3.2. Термодинамика процесса взаимодействия сфалерита с катионами меди(II), и железа(II)

Теорией и практикой флотации сфалерита из медно-цинковых и полиметаллических руд тиоловыми собирателями, в первую очередь ксантогенатами щелочных металлов, установлено, что неактивированный сфалерит, особенно клейофан, обладает неустойчивой флотируемостью [55, 56, 103, 104, 105, 106, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 88, 36, 37, 38]. Неустойчивые результаты флотации сфалерита с одной стороны объясняются особенностями строения его кристаллической решетки, примесями катионов железа и меди, а с другой – относительной растворимостью ксантогенатов и дитиофосфатов цинка [33, 77-84, 126, 123-127]. Активация сфалерита ионами меди была предложена Бредфордом в 1913 г. и с тех пор постоянно используется в практике флотации сульфидных цинксодержащих руд.

Сопоставляя произведения растворимости этиловых ксантогенатов цинка ($\text{Pr}_{\text{Zn}(\text{EtX})_2} = 4.9 \cdot 10^{-9}$) и меди ($\text{Pr}_{\text{CuEtX}} = 4.6 \cdot 10^{-20}$) [123] Годен [55, 56] теоретически обосновал необходимость активации поверхности зерен сфалерита катионами меди(II) по реакции (3.11)



Этим же автором экспериментально был доказан обменный характер протекания реакции (3.11).

Термодинамика процесса активации катионами меди(II) изучалась разными авторами [134, 148, 161, 162, 167]. Несмотря на большое количество работ, отражающих процессы взаимодействия сфалерита с катионами меди(II) [134, 148, 161, 162, 167] продолжают исследования различных аспектов процесса активации сфалерита не только катионами меди(II), но и взаимодействия сфалерита с другими катионами тяжелых металлов, в частности катионами железа(II).

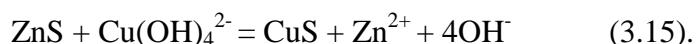
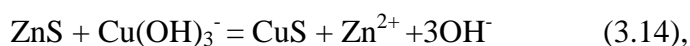
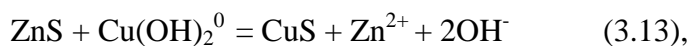
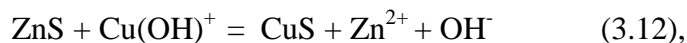
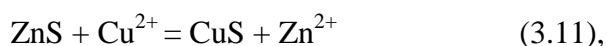
3.2.1 Термодинамика процесса взаимодействия сфалерита с катионами меди(II)

В настоящем параграфе представлены результаты термодинамических расчетов возможности протекания реакций взаимодействия сфалерита с простыми катионами и гидроксокомплексами меди(II) и железа(II).

Выше было показано, что в щелочных пульпах при флотации колчеданных медно-цинковых руд могут присутствовать осадки гидроксидов меди(II) и железа(II), в равновесии с которыми в жидкой фазе пульпы могут находиться простые катионы меди(II) и железа(II) и их гидроксокомплексы. Можно предположить их участие в процессах взаимодействия сфалерита с указанными соединениями.

С этой целью были выполнены термодинамические расчеты возможности протекания реакций взаимодействия сфалерита с медь- и железосодержащими ионами и молекулами.

Рассмотрим процесс активации сфалерита ZnS медьсодержащими ионами и молекулами, в результате которого происходит реакция замещения катионов цинка на поверхности зерен сфалерита катионами меди(II) и реакции взаимодействия минерала с первым комплексом CuOH^+ , молекулами гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ и двумя высшими гидроксокомплексами меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ по реакциям (3.11). Имеющиеся в справочной литературе термодинамические данные по энергии Гиббса образования указанных соединений меди(II) и цинка $\Delta G_{\text{обр}}^0$ [95, 44, 45, 96, 45, 26, 139, 140, 143, 149, 150] позволяют рассчитать изобарно-изотермический потенциал ΔG^0 протекания указанных ниже реакций. Это позволяет оценить термодинамическую вероятность их самопроизвольного протекания. Как показано в 3.2, данные реакции могут протекать как в условиях отсутствия, так и наличия осадков гидроксидов меди(II) и цинка. Ниже приведен набор реакций (3.11) – (3.15) взаимодействия сфалерита с всеми водорастворимыми медьсодержащими ионами и молекулами



Как следует из реакций (3.11) – (3.15), при протекании первой из них не должно происходить изменения pH раствора (жидкой фазы пульпы) в котором протекает данная реакция. При протекании всех остальных реакций должно происходить увеличение pH раствора, связанное с выделением в раствор свободных гидроксид-ионов. Поэтому изменение pH раствора, находящегося в контакте с зернами сфалерита может служить косвенным признаком протекания указанных реакций.

В таблице 3.4 представлены результаты термодинамических расчетов изобарно-изотермических потенциалов протекания реакций (3.11) – (3.15), значения констант их равновесия и выражения для расчета равновесных концентраций ионорастворимых компонентов раствора.

Таблица 3.4 Термодинамические характеристики реакций активации сфалерита медьсодержащими ионами и молекулами

№№ реакции	ΔG^0 , Ккал	$\lg K$	K	Выражение для K
3.11	-15,01	11,01	$1,02 \cdot 10^{+11}$	$K = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$
3.12	-6,81	4,99	$9,82 \cdot 10^{+4}$	$K = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]/[\text{CuOH}^+]$
3.13	+0,98	-0,72	$1,92 \cdot 10^{-1}$	$K = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2/[\text{Cu}(\text{OH})_2^0]$
3.14	+5,79	-4,25	$5,68 \cdot 10^{-5}$	$K = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3/[\text{CuOH}^{3-}]$
3.15	+7,28	-5,33	$4,63 \cdot 10^{-6}$	$K = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4/[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]$

Из таблицы следует, что для реакции (3.11) значение ΔG реакции является отрицательным, это говорит о том, что в стандартных условиях активация сфалерита катионами меди(II) может проходить самопроизвольно. Для реакции (3.12) значение ΔG реакции также будет отрицательным, что так же свидетельствует о возможности активации сфалерита катионами CuOH^+ при стандартных условиях. Для реакций (3.13) – (3.15) их изобарно-изотермический потенциал имеет положительное значение, что свидетельствует о невозможности протекания этих реакций в стандартных условиях.

Из 3.1 следует, что при используемых в работе расходах сульфата меди 20 г/т – 800 г/т сфалерита его исходная концентрация в растворах с pH = 8, 10 и 12 лежит в пределах $8,9 \cdot 10^{-6}$ – $3,6 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л. То же самое можно сказать и о растворах сульфата цинка. При этом, экспериментально, осадкообразования гидроксидов и меди(II) и цинка при pH = 8 во всей области значений исходных концентраций сульфатов обоих металлов не установлено. Как следует из таблиц 3.1 и 3.2, при pH = 10 осадкообразование наблюдается при всех используемых концентрациях купоросов меди(II) и цинка, а при pH = 12 осадкообразование наблюдается только при повышенных расходах обоих купоросах, равных 400 г/т и 800 г/т.

Отсюда следует, что при pH = 10, термодинамически вероятные реакции (3.11) и (3.12) активации сфалерита могут контролироваться концентрациями катионов меди(II) и первым гидроксокомплексом меди(II), находящимися в равновесии с осадком гидроксида меди(II) при всех расходах сульфата меди, подающегося для активации сфалерита. При pH = 12 осадкообразование наблюдается только при больших расходах сульфата меди 400 г/т – 800 г/т.

Очевидно, что при pH = 8, в отсутствии осадка гидроксида меди, весь сульфат меди(II), растворенный в жидкой фазе минеральной суспензии сфалерита может принять участие в термодинамически вероятных реакциях (3.11) и (3.12). В силу диссоциации молекул сульфата

меди в воде на катионы Cu^{2+} и анионы SO_4^{2-} , первые, взаимодействуя с гидроксид- ионами, будут образовывать катионы CuOH^+ и молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$. Соотношение концентраций катионов Cu^{2+} и CuOH^+ и молекул $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ будет определяться константами нестойкости комплекса CuOH^+ , молекул $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ и концентрацией гидроксид-ионов, а в самой жидкой фазе установится определенное ионно-молекулярное равновесие.

При переходе от pH минеральной суспензии равной 8 к pH = 10, концентрации всех и медь- и цинксодержащих ионов и молекул контролируются осадками гидроксидов меди(II) и цинка, что подтверждено данными таблиц 3.1 и 3.2. При pH = 12 такой контроль может быть осуществлен только при расходах сульфата цинка 400 и 800 г/т сфалерита.

Как известно [174], общим условием термодинамического равновесия протекания химической реакции устанавливает уравнение ее изотермы

$$\Delta G = RT \ln P_p - RT \ln K_p \quad (3.16),$$

Где: ΔG – изменение энергии Гиббса в ходе протекания химической реакции,

P_p – произведение начальных (неравновесных) активностей участников реакции,

K_p - константа равновесия реакции.

При условии, что $P_p < K_p$, реакция протекает необратимо самопроизвольно и при этом $\Delta G < 0$. Если $P_p = K_p$, то реакция достигла равновесного состояния и $\Delta G = 0$. Если же $P_p > K_p$, то реакция необратима и не самопроизвольна.

Рассмотрим с этих позиций возможность протекания реакции (3.11) при pH = 10.

Как следует из таблицы 3.4, значение константы равновесия этой реакции равно $K_{3.11} = 1,02 \cdot 10^{+11}$, а исходные концентрации катионов меди(II) и цинка, находящиеся в равновесии с осадками их гидроксидов равны соответственно $2,2 \cdot 10^{-12}$ г-ион/л и $1,7 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л (расчеты концентраций выполнены по выше приведенному алгоритму). После подстановки всех указанных величин в уравнение (3.16), при условии, что универсальная газовая постоянная равна 0,001987 ккал/град, а абсолютная температура принята равной $298,15^0$, получаем, что в этом случае изменение энергии Гиббса составляет -12,5 Ккал.

Отсюда следует вывод, что процесс активации сфалерита катионами меди(II) по реакции (3.11) в щелочных суспензиях сфалерита протекает необратимо и самопроизвольно.

Аналогичные расчеты, выполненные для реакций (3.12) – (3.15), так же показали на возможность их необратимого и самопроизвольного протекания в щелочной среде при pH = 10. Это становится возможным, несмотря на то, что энергия Гиббса для этих реакций, протекающих в стандартных условиях имеет положительное значение (табл. 3.4).

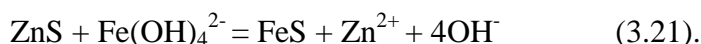
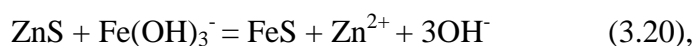
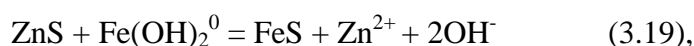
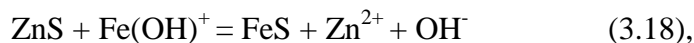
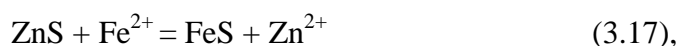
При переходе от рН = 10 минеральных суспензий к рН = 12, в случае наличия осадков гидроксидов меди(II) и цинка при больших расходах сульфатов меди(II) и цинка в растворах, реакции (3.11) – (3.15) также могут протекать необратимо и самопроизвольно.

Таким образом, выполненные термодинамические расчеты возможности самопроизвольного необратимого протекания активации сфалерита катионами меди(II), всеми гидроксокомплексами и молекулами гидроксида меди(II), находящимися в жидкой фазе сфалеритовой суспензии в равновесии с осадками гидроксидов меди(II) и цинка показали, что в данных условиях такая активация термодинамически возможна всеми видами выше перечисленных ионов и молекул. Данный вывод согласуется с результатами работ [103-106, 15-22].

3.2.2 Термодинамика процесса взаимодействия сфалерита с катионами железа(II)

Проанализируем далее, возможно ли взаимодействие водорастворимых соединений железа(II) со сфалеритом.

Ниже представлены реакции взаимодействия сфалерита с катионами Fe^{2+} , FeOH^+ , молекулами $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ высшими гидроксокомплексами $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. По своей сути эти реакции аналогичны выше рассмотренным реакциям (3.11) – (3.15), когда на поверхности сфалерита образуется на сульфид меди(II) – коввеллин, а сульфид железа(II) – пирротин.



В таблице 3.5 представлены результаты термодинамических расчетов изобарно-изотермических потенциалов протекания реакций (3.17) – (3.21), значения констант их равновесия и выражения для расчета равновесных концентраций ионорастворимых компонентов раствора.

Таблица 3.5 Термодинамические характеристики реакций взаимодействия сфалерита с железосодержащими ионами и молекулами

№№ реакции	ΔG^0 , Ккал	$\lg K$	K	Выражение для K
3.17	+9,20	-6,74	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$K = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$
3.18	+16,50	-12,10	$8,010 \cdot 10^{-13}$	$K = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]/[\text{CuOH}^+]$

3.19	+22,52	-16,51	$3,08 \cdot 10^{-17}$	$K = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 / [\text{Cu}(\text{OH})_2^0]$
3.20	-0,47	+0,35	2,23	$K = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 / [\text{Cu}(\text{OH})_3^-]$
3.21	-2,50	+1,82	65,76	$K = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 / [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]$

Из таблицы следует, что для реакций (3.17) – (3.19) значение ΔG^0 реакции является положительным, это говорит о том, что в стандартных условиях взаимодействие сфалерита с катионами железа(II) его первым гидроксокомплексом FeOH^+ и молекулами $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ не может проходить самопроизвольно. Для реакций (3.20) и (3.21) значение ΔG^0 реакции будет отрицательным, что свидетельствует о возможности взаимодействия сфалерита с высшими гидроксокомплексами железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ при стандартных условиях.

Необходимо отметить, что при активации сфалерита соединениями меди() на поверхности минерала образуется ковеллин, и это подтверждено экспериментально, то образование пленки пирротина на поверхности сфалерита при его взаимодействии с соединениями железа(II) носит предположительный характер.

Второй особенностью взаимодействия сфалерита с соединениями железа(II) должны являться ярко выраженные окислительно-восстановительные свойства пары катионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, концентрация катионов которой определяются окислительно-восстановительным потенциалом жидкой фазы [Латимер, Гаррелс]. Из анализа диаграмм термодинамической стабильности “Fe – CO_2 – H_2O ” рассмотренных Гаррелсом, следует, что заметные концентрации катионов железа(II) появляются в сильно кислой жидкой фазе, характеризующейся высоким значением ее ОВП.

При проведении экспериментов по образованию осадков гидроксида железа(II) (табл. 3.3) установлен беловато-зеленоватый цвет осадка, что свидетельствует об осаждении из раствора именно гидроксида железа(II), а не гидроксида железа(III), имеющего красно-коричневый цвет [www.chem100.ru].

Поэтому при проведении термодинамического анализа возможности самопроизвольного необратимого процесса взаимодействия сфалерита с железосодержащими соединениями рассмотрены реакции (3.17) – (3.21). Как и в случае с медным купоросом, в данном случае ограничимся случаем, когда железный купорос дозировался в известковый раствор с $\text{pH} = 10$. В этом случае практически при всех исходных концентрациях сульфата железа(II) в растворе образовывался осадок гидроксида железа(II) (табл. 3.3).

Как и в случае с медным купоросом, воспользуемся уравнением изотермической реакции (3.16).

Рассмотрим с этих позиций возможность протекания реакции (3.17), аналогичной реакции (3.11) при $pH = 10$.

Как следует из таблицы 3.5, значение константы равновесия реакции равно $K_{3.17} = 1,81 \cdot 10^{-7}$, а исходные концентрации катионов железа(II) и цинка, находящиеся в равновесии с осадками их гидроксидов равны соответственно $1,0 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л и $1,7 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л (расчеты концентраций выполнены по выше приведенному алгоритму). После подстановки всех указанных величин в уравнение (3.16), при условии, что универсальная газовая постоянная равна 0,001987 ккал/град, а абсолютная температура принята равной $298,15^0$, получаем, что в этом случае изменение энергии Гиббса составляет +5,42 Ккал.

Отсюда следует вывод, что процесс взаимодействия сфалерита с катионами железа(II) по реакции (3.17) в щелочных суспензиях сфалерита не может протекать необратимо и самопроизвольно.

Дальнейший анализ термодинамической возможности протекания реакций (3.18) – (3.21) при условии существования осадков гидроксидов железа(II) и цинка в сфалеритовой суспензии при $pH = 10$ показал, что при указанных условиях реакции (3.18) и (3.19) не могут протекать самопроизвольно и необратимо, а реакции (3.20) и (3.21) могут. Об этом свидетельствуют рассчитанные по уравнению (3.16) значения ΔG этих реакций, которые равны +5,42 Ккал, +5,41 Ккал, -17,4 Ккал и -17,7 Ккал соответственно. Аналогичная картина наблюдается и при $pH = 12$.

Таким образом, выполненный термодинамический анализ возможности протекания взаимодействия сфалерита с простыми катионами меди(II) и железа(II), молекулами их гидроксидов и низших и высших гидроксокомплексов, находящихся в жидкой фазе сфалеритовой суспензии в равновесии с осадками гидроксидов меди(II) или железа(II) образовавшимися при добавлении в щелочную суспензию одного из купоросов меди или железа показал:

- В случае дозирования в суспензию медного купороса в стандартных условиях термодинамически возможно только протекание реакций взаимодействия сфалерита с катионами Cu^{2+} и $CuOH^{+}$;
- В условиях соответствующих наличию осадков гидроксидов меди(II) и цинка в минеральных суспензиях сфалерита становится термодинамически возможным протекание реакций взаимодействия сфалерита с $Cu(OH)_2^0$, $Cu(OH)_3^{-}$ и $Cu(OH)_4^{2-}$ как при $pH = 10$, так и $pH = 12$;
- В случае дозирования в суспензию железного купороса в стандартных условиях термодинамически возможно только протекание реакций взаимодействия сфалерита с высшими гидроксокомплексами железа(II) $Fe(OH)_3^{-}$ и $Fe(OH)_4^{2-}$;

- В условиях соответствующих наличию осадков гидроксидов железа(II) и цинка в минеральных суспензиях сфалерита термодинамически возможно протекание только реакций взаимодействия сфалерита с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ и при $\text{pH} = 10$, и $\text{pH} = 12$.

3.2.3 Потенциометрические исследования сфалеритового электрода в растворах сульфатов цинка, меди(II) и железа(II)

Экспериментальным подтверждением выполненных термодинамических расчетов возможности взаимодействия катионов меди(II) и железа(II) с поверхностью зерен сфалерита в щелочных известковых растворах могут служить результаты потенциометрических исследований сфалеритового электрода в растворах цинкового, медного и железного купоросов при принятых в работе значениях pH жидкой фазы минеральных суспензий и пульп.

Была исследована зависимость электродных потенциалов платинового и сфалеритового электродов от концентраций сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) в растворах с различным значением pH равным 8; 10; 12.

Заданное значение pH растворов создавалось при помощи добавления в дистиллированную воду либо извести CaO , либо гидроксида калия KOH . Объем раствора в электрохимической ячейке во всех опытах был одинаковый и равен 0,07 л.

Заданные концентрации сульфатов металлов в рабочих растворах рассчитывались исходя из расходов цинкового, медного и железного купоросов с пересчетом на безводные сульфаты тех же металлов, равных 50; 100; 150 и 200 г/т сфалерита и плотности его минеральной суспензии при флотации, составляющей 30% твердого. В этом случае концентрации сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) в рабочем растворе составляли 3,6 мГ/л, 7,1 мГ/л, 10,7 мГ/л и 14,3 мГ/л сульфата металла, которые затем пересчитывались на мольные концентрации.

В начале каждого опыта проводилось измерение начальных значений pH воды и электродных потенциалов платинового электрода и сфалеритового электродов.

Методика выполнения измерений.

В электрохимическую ячейку заливалось 70 мл рабочего раствора одного из сульфатов металла, который перемешивался магнитной мешалкой. В перемешиваемый раствор одновременно погружались стеклянный, платиновый и сфалеритовый электроды и измерялись pH раствора и электродные потенциалы. Время контакта электродов с раствором перед снятием показаний иономера составляло 3 минуты. Поверхность сфалеритового электрода после

каждого измерения сушилась бумажным фильтром и зачищалась на полировальной наждачной бумаге.

В таблице 3.6 представлены результаты потенциометрических характеристик сфалеритового электрода в растворах сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) в дистиллированной воде. Величины потенциалов платинового и сфалеритового электродов приведены относительно стандартного водородного электрода сравнения в вольтах.

Таблица 3.6 Результаты потенциометрических измерений стеклянного, платинового и сфалеритового электродов в растворах сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) в дистиллированной воде.

Расход сульфата металла, г/г	Концентрация сульфата металла мг/л	pH раствора	Eh, В	E(ZnS эл-д), В
Раствор сульфата цинка				
0	0	4,53	0,470	0,070
50	3,7	5,0	0,430	0,061
100	7,1	5,17	0,423	-0,006
150	10,7	5,15	0,429	-0,043
200	14,3	5,21	0,427	-0,063
Раствор сульфата меди(II)				
0	0	4,88	0,478	0,0064
50	3,7	4,87	0,487	0,112
100	7,1	4,90	0,478	0,026
150	10,7	4,96	0,459	-0,024
200	14,3	5,01	0,459	-0,028
Раствор сульфата железа(II)				
0	0	4,28	0,527	-0,007

50	3,7	4,48	0,471	0,012
100	7,1	4,58	0,453	-0,009
150	10,7	4,66	0,451	-0,042
200	14,3	4,68	0,439	-0,041

Представление части полученных результатов в виде таблиц 3.6 обусловлено необходимостью сравнения характеристик раствора и потенциалов сфалеритового электрода в случае, когда сопоставляются характеристики раствора и потенциала индикаторного электрода в отсутствии в растворе сульфата одного из металлов. Это невозможно сделать, если представлять результаты в виде зависимостей платинового и сфалеритового электродов от логарифма концентрации сульфата металла в растворе.

На рисунке 3.4 представлены зависимости потенциала сфалеритового электрода от равновесных концентраций катионов меди(II), цинка и железа(II) и их первых гидроксокомплексов MOH^+ , расчет которых выполнен исходя из условий отсутствия осадков гидроксидов металлов при внесении в дистиллированную воду их сульфатов при указанных в таблице 3.6 концентрациях.

pH растворов, содержащих сульфаты металлов в данной серии опытов, лежали в слабо кислой области значений $\text{pH} = 4 - 5$ (табл. 3.6).

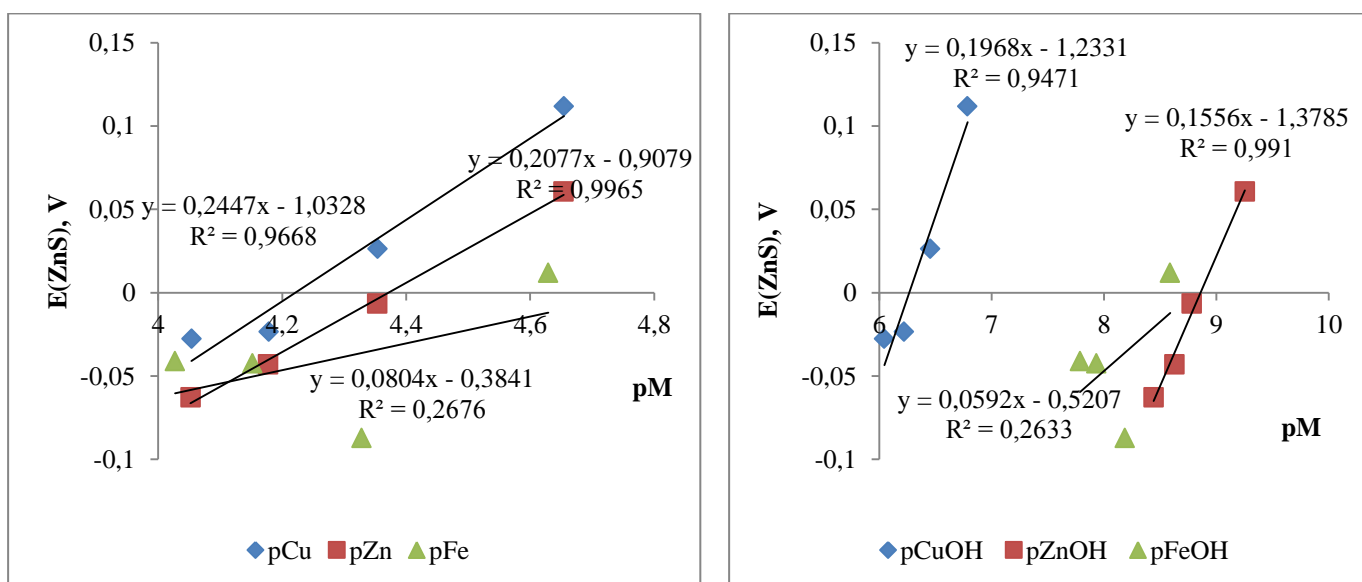


Рис. 3.4. Зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от отрицательного логарифма равновесной концентрации катионов металлов и первых гидроксокомплексов при $\text{pH} =$

Из рисунка следует, что данных растворах потенциал сфалеритового электрода практически функционально зависит от концентрации катионов цинка и катионов меди(II). Об этом свидетельствуют значения корреляционных отношений R^2 , равные соответственно 0,997 и 0,967, указанные на рисунке. Такой функциональной зависимости не наблюдается в растворах, содержащих разные концентрации сульфата железа(II). В первом случае и простые катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} и их гидроксокомплексы $ZnOH^+$ $CuOH^+$ являются потенциалопределяющими ионами для сфалеритового электрода, чего нельзя сказать и катионах железа(II) и его первом гидроксокомплексе ($R^2 = 0,27$ и $0,26$ соответственно (рис. 3.4).

Таким образом, говоря о процессе активации поверхности зерен сфалерита катионами меди(II) - Cu^{2+} и ее первого гидроксокомплекса - $CuOH^+$, термодинамическая вероятность которого рассмотрена выше, можно сказать, что установленная экспериментально зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от концентрации катионов Cu^{2+} и $CuOH^+$ может служить экспериментальным подтверждением протекания рассматриваемого процесса.

Для процесса взаимодействия поверхности зерен сфалерита с катионами железа(II) и его первого гидроксокомплекса такое утверждение будет менее достоверно.

На рисунке 3.5 представлены зависимости электродного потенциала сфалеритового электрода от концентрации тех же катионов в рабочих растворах с начальным значение pH = 8.

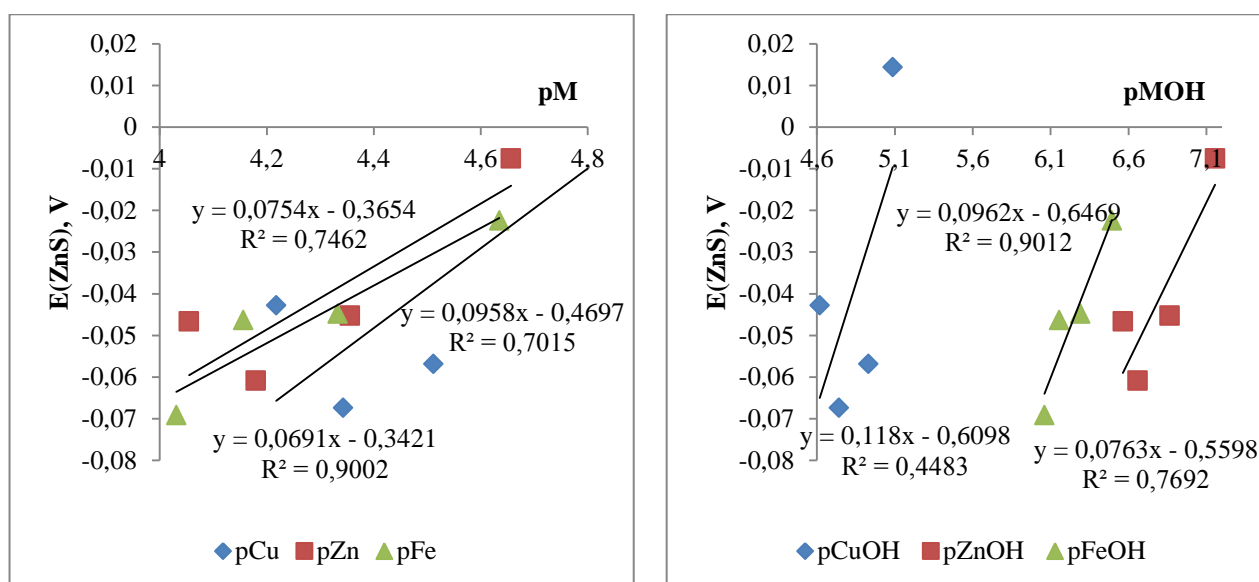


Рис. 3.5 Зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от отрицательного логарифма равновесной концентрации катионов металлов и первых гидроксокомплексов

при исходном pH=8

При переходе от дистиллированной воды при приготовлении рабочих растворов к воде с $\text{pH} = 8$ картина влияния концентрации катионов на электродный потенциал сфалеритового электрода меняется (рис. 3.5). Связь между отрицательными логарифмами концентраций катионов меди(II) или цинка и электродным потенциалом становится менее выраженной по сравнению с первым случаем. Об этом свидетельствует уменьшение значений корреляционных отношений с 0,997 до 0,75 для катионов цинка и с 0,967 до 0,7 для катионов меди(II), хотя сам линейный характер зависимости сохраняется. Еще более ярко это проявляется при рассмотрении зависимости электродного потенциала от отрицательного логарифма концентраций первых гидроксокомплексов цинка и меди(II). Для гидроксокомплексов меди(II) корреляционное отношение падает с $R^2 = 0,95$ до $R^2 = 0,45$, а гидроксокомплексов цинка с 0,99 до 0,77.

Обратная картина наблюдается при введении в раствор сульфата железа(II). В рассматриваемом случае и для катионов железа(II) и его первого гидроксокомплекса проявляется близкая к функциональной зависимость между отрицательным логарифмом концентрации указанных ионов и электродным потенциалом сфалеритового электрода. Об этом свидетельствуют значения корреляционного отношения равные $R^2 = 0,9$ и для первой и для второй зависимости.

Отсюда следует вывод о том, что в железо(II) содержащих нейтральных растворах ($\text{pH} = 7,2 - 6,4$) катионы Fe^{2+} и FeOH^+ становятся потенциалопределяющими. Это свидетельствует о возможности протекания реакций взаимодействия поверхности сфалеритового электрода как с катионами Fe^{2+} , так и с катионами FeOH^+ при pH растворов близких к нейтральным.

Наиболее сложной является интерпретация потенциометрических измерений сфалеритового электрода в растворах при $\text{pH} = 10$. При данных значениях pH известковых растворов, в которые добавляется один из сульфатов металлов, в зависимости от количества добавленного сульфата как образуются, так и не образуются осадки их гидроксидов меди(II), цинка и железа(II), что экспериментально показано в параграфе 3.1.2 (табл. 3.1 – 3.3). Поэтому в данном случае должны быть применены обе схемы расчета ионных равновесий в таких растворах.

Был выполнен корреляционный и регрессионный анализ связи между отрицательным логарифмом концентрации всего набора ионных и молекулярных соединений исследуемых металлов и потенциалом сфалеритового электрода при условии отсутствия и наличия осадка

гидроксидов каждого из металлов. Результаты корреляционного анализа для случая отсутствия осадков представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 Коэффициенты парной корреляции между отрицательным логарифмом концентрации ионного компонента в растворе pM и электродным потенциалом сфалеритового электрода $E(ZnS)$ при условии отсутствия осадка гидроксидов металлов

	pM	$pMOH$	$pM(OH)_2$	$pM(OH)_3$	$pM(OH)_4$
Раствор $CuSO_4$					
$R = \sqrt{R^2}$	0,68	0,66	0,64	0,59	0,52
Раствор $ZnSO_4$					
$R = \sqrt{R^2}$	0,62	0,42	0,48	0,57	0,71
Раствор $FeSO_4$					
$R = \sqrt{R^2}$	0,37	0,65	0,68	0,73	0,79

Исходя из распределительных диаграмм гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II), при pH растворов, содержащих данные комплексные соединения, $pH = 10$, в жидкой фазе должны преобладать гидроксокомплекс меди(II) $Cu(OH)_3^-$ и молекулы $Zn(OH)_2^0$ $Fe(OH)_2^0$ (рис.3.1 – рис.3.3).

Анализ таблицы 3.7 показывает, что наибольшие коэффициенты корреляции между отрицательным логарифмом концентрации ионных компонентов рабочих растворов и потенциалом сфалеритового электрода в условиях отсутствия осадков гидроксидов металлов не приходится на те ионные компоненты, которые преобладают в растворах при их $pH = 10$.

Так, для медь(II)содержащих растворов наибольшим коэффициентом корреляции характеризуется связь между pCu и $E(ZnS)$. Для цинксодержащих растворов наибольший коэффициент корреляции наблюдается для связи между $pZn(OH)_4$ и $E(ZnS)$ ($R^2 = 0,47$; $r = 0,68$), которая характерна и для железо(II)содержащих растворов ($R^2 = 0,5$; $r = 0,71$) ($R^2 = 0,62$, $r = 0,79$).

На рисунке 3.6 представлена зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от концентрации тех ионных компонентов, которые характеризуются наибольшей теснотой связи между отрицательным логарифмом концентрации такого компонента и электродным потенциалом сфалеритового электрода в рабочих растворах сульфатов металлов с начальным значение $pH = 10$.

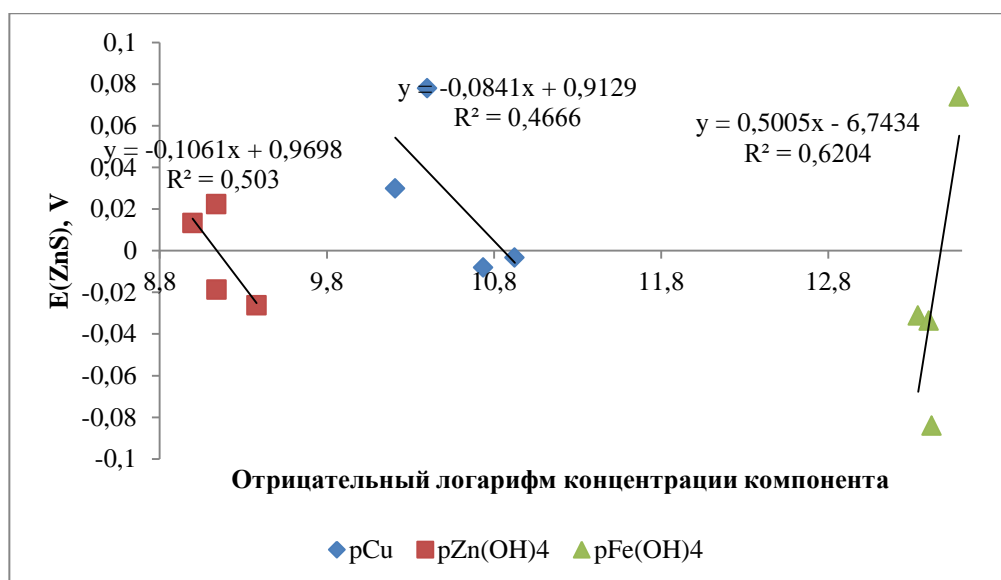


Рис. 3.6 Зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от отрицательного логарифма равновесной концентрации ионных компонентов растворов сульфатов металлов при исходном pH=10

Из рисунка следует, что при pH=10 раствора, наибольшее влияние на потенциал сфалеритового электрода оказывают анионы $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$, с ростом концентрации которых электродный потенциал уменьшается. Это хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов возможности самопроизвольного протекания реакции (3.21), (табл. 3.5)



В этих же условиях активация сфалерита катионами меди(II) становится менее вероятной. При этом, наименьшее влияние на потенциал сфалеритового электрода оказывают цинксодержащие ионы.

Корреляционный анализ тех же связей для случая образования осадков гидроксидов металлов при внесении их сульфатов в воду с pH = 10 показал одинаковые корреляции между отрицательным логарифмом концентраций ионных компонентов раствора, содержащих один и тот же металл, например, pCu, pCuOH, pCu(OH)₃, pCu(OH)₄, и E(ZnS). Это не позволило выявить тип потенциалопределяющих ионов раствора для сфалеритового электрода.

Таким образом, при pH = 10 рабочих растворов, проявилась неоднозначность влияния их ионно-молекулярного состава на электродный потенциал сфалеритового электрода, когда в случае медь(II)содержащих растворов потенциалопределяющими ионами являются катионы Cu^{2+} , а для железо(II)содержащих растворов - анионы $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$

Экспериментальное изучение осадкообразования гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) при внесении сульфатов этих металлов в сильно подщелаченную известью воду при $\text{pH} = 12$ (параграф 3.1.2) показало, что осадкообразование зависит как от вида сульфата металла, так и от его исходной концентрации. При низких исходных концентрациях сульфатов меди(II) и цинка железа(II), образования соответствующих гидроксидов не наблюдалось.

Из распределительных диаграмм гидроксокомплексов металлов при данном значении pH следует, что в медь- и цинксодержащих растворах должны преобладать их высшие гидроксокомплексы, а железосодержащих растворах – как молекулы гидроксида железа(II), так и его высшие гидроксокомплексы (параграф 3.1).

На рисунке 3.7 представлена зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от концентрации тех ионных компонентов, которые характеризуются наибольшей теснотой связи между отрицательным логарифмом концентрации такого компонента и электродным потенциалом сфалеритового электрода в рабочих растворах сульфатов металлов с начальным значение $\text{pH} = 12$. В данном случае такими ионами являются высшие гидроксокомплексы металлов $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$.

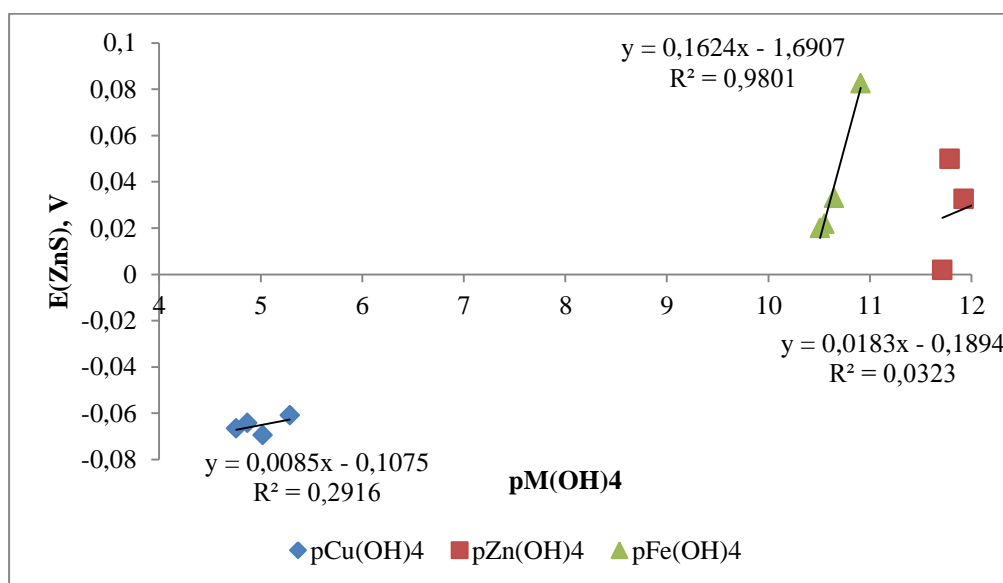


Рис. 3.7 Зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от отрицательного логарифма равновесной концентрации высших гидроксокомплексов металлов $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$ в растворах сульфатов металлов при исходном $\text{pH}=12$

Из рисунка следует, что при $\text{pH}=12$ раствора, еще больше чем при $\text{pH} = 10$ проявляется зависимость потенциала сфалеритового электрода от концентрации анионов $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$, с ростом концентрации которых электродный потенциал уменьшается. В этом случае корреляционное

отношение между электродным потенциалом электрода и $p\text{ Fe(OH)}_4$ равно $R^2 = 0,98$. Это вновь подтверждает термодинамическую возможность самопроизвольного протекания реакции (3.21), (табл. 3.5)



В этих же условиях активация сфалерита становится практически невозможной. Наименьшее влияние на потенциал сфалеритового электрода оказывают цинксодержащие ионы.

Таким образом выполненные потенциометрические исследования сфалеритового электрода в растворах сульфатов меди(II), цинка и железа(II) при различных pH рабочих растворов показали, что:

- установленная экспериментально зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от концентрации катионов Cu^{2+} и CuOH^+ в растворах сульфата меди в дистиллированной воде и с pH, близким к нейтральным служит экспериментальным подтверждением термодинамической возможности протекания процесса активации сфалерита данными катионами;
- для родственных катионов железа(II) такая зависимость проявляется только в растворах сульфата железа(II) с pH, близким к нейтральному;
- при $\text{pH} = 10$ растворов сульфатов проявилась неоднозначность влияния их ионно-молекулярного состава на электродный потенциал сфалеритового электрода; в случае медь(II)содержащих растворов потенциалопределяющими ионами являются катионы Cu^{2+} , а для железо(II)содержащих растворов - анионы Fe(OH)_4^{2-} ;
- при $\text{pH} = 12$ практически функционально проявилась связь концентрации анионов Fe(OH)_4^{2-} с электродным потенциалом сфалеритового электрода.

3.3. Исследование процесса формирования сорбционного слоя тиоловых собирателей на поверхности неактивированного и активированного сфалерита в условиях его флотации и депрессии флотации.

Многочисленные исследования вещественного состава медно-цинковых и полиметаллических руд [21, 72, 73, 167] показали, что основным цинксодержащим минералом в этих рудах является сфалерит.

От наличия сфалерита и текстурно- структурных особенностей его связи с минералами меди и пиритом зависит как извлечение меди и цинка в соответствующие концентраты, так и их качество [1, 24, 39, 41, 27, 28].

Как показано в литературном обзоре (глава I), и нашими исследованиями [60,61] флотуемость сфалерита определяется типом его кристаллической решетки [129], наличием в нем примесей, особенно железа, его, природной и привнесенной активацией [12, 108, 143], рецептурой флотационных реагентов, характерной для различных циклов флотации медно-цинковых колчеданных и полиметаллических руд [1, 24, 41].

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

Результатом такого анализа явились сформулированные ниже положения.

Флотуемость сфалерита при селективной флотации медно-цинковых и полиметаллических руд зависит от значений концентраций ионных компонентов жидкой фазы пульпы, которые определяют состав поверхностных соединений и формирование сорбционного слоя собирателя на его поверхности [12, 22].

- На поверхности активированного сфалерита, в условиях его флотации, наблюдается сорбционный слой сульфгидрильного собирателя смешанного состава [12, 22];
- Химическая форма сорбции собирателя, согласно гипотезе Д.А.Шведова [118, 119], формируется на поверхности частиц сфалерита в виде сульфидо-ксантогената цинка $S^{--}S-Zn-SSCOR$ и в предельном случае может быть представлена ксантогенатом цинка $Zn(SSCOR)_2$ [24], который является относительно растворимым соединением;
- Физической формой сорбции собирателя являются молекулы диксантогенида, образование которых на поверхности активированного сфалерита возможно в результате окисления ксантогенат-ионов либо сорбированных на поверхности частиц минерала адсорбированными молекулами кислорода, либо при окислении ксантогенат-ионов молекулами кислорода во внешней обкладке двойного электрического слоя [22, 127];
- На неактивированном сфалерите, в отличие от галенита и сульфидов меди, сорбционный слой собирателя представлен только его химической формой, а именно ксантогенатом цинка [22, 122];
- Как и в случае с галенитом и сульфидами меди, условиям наибольшей флотации сфалерита должен соответствовать смешанный характер покрытия поверхности минерала собирателем, состоящего из моно-, либо полимолекулярного слоя ксантогената меди(I) (активированный сфалерит) и ассоциатов молекул диксантогенида [22, 122];

- Распределение гидрофобных и гидрофильных участков на поверхности минеральных частиц носит неравномерный «островковый» характер [106, 104].

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

Поэтому в качестве основных субпроцессов, определяющих состав сорбционного слоя собирателя на поверхности сфалерита можно принять химические реакции образования на его поверхности ксантогената цинка, ксантогената меди(I) и молекул диксантогенида. Результаты исследования термодинамики протекания этих процессов на поверхности пирита приведены ниже.

3.3.1 Термодинамика взаимодействия неактивированного и активированного сфалерита с ксантогенатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации

Термодинамический метод исследования формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов, и, в частности, галенита широко развит в работах И.А.Каковского [16, 77, 79], А.А.Абрамова [12, 13, 15], В.М.Авдохина [17, 22], В.А.Чантурия и В.Е.Вигдергауза [127, 128], Б.Е.Горячева [18, 19, 15] и других исследователей [40, 41].

Анализ указанных работ показывает, что для системы “ $\text{Zn} - \text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ ” наибольшее распространение получили термодинамические расчеты диаграмм «Окислительно-восстановительный потенциал – pH», которые представляют собой поля устойчивости различных, в том числе и ксантогенатсодержащих соединений металла, входящего в кристаллическую решетку минерала, соотношение которых определяется значениями окислительно-восстановительного потенциала и pH системы.

Однако, как следует из вида различных термодинамических моделей ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы, разработанных применительно к «критическим» условиям флотации и депрессии флотации сульфидов цветных тяжелых металлов, в частности, галенита гидроксид- или сульфид-ионами [3, 12, 22, 92, 93], их суть сводится к различным

соотношениям ксантогенат-, гидроксид- или сульфид- ионов. Поэтому, с позиций управления флотацией сфалерита по ионному составу, наиболее информативными будут не диаграммы «окислительно-восстановительный потенциал – pH [14, 15, 34], построенные для рассматриваемой системы, а диаграммы «окислительно-восстановительный потенциал – pC_4H_9OCSS », которые использовались ранее при анализе термодинамики «критических» условий флотации и депрессии флотации халькозина цианидами щелочных металлов, галенита, халькопирита и пирита [57, 66, 99, 61].

Термодинамика процесса окисления сфалерита, так же, как галенита, сульфидов меди и пирита, существенно зависит от предполагаемой степени окисления сульфидной серы минерала. Поэтому при термодинамическом анализе системы “ $Zn - S - H_2O - CO_2 - C_4H_9OCSS$ ” было исследовано влияние степени окисления сульфидной серы сфалерита на термодинамическую возможность протекания отдельных реакций его взаимодействия с ксантогенат-, гидроксид-, гидросульфид-, тиосульфат- ионами.

Необходимо отметить, что в геологической литературе [44] за основную степень окисления сульфидной серы сфалерита принята сульфатная сера, этого же придерживается ряд авторов, перенося термодинамические исследования окисления сфалерита во флотационных пульпах и в присутствии ксантогенат- ионов. А.А.Абрамов и В.М.Авдохин [12, 22] рассматривают термодинамическую возможность окисления сульфидной серы сфалерита в присутствии ксантогенат- ионов как до сульфатной, так и до тиосульфатной. Последнее они объясняют слабыми восстановительными свойствами ксантогенат- ионов.

Рассматривая возможную степень окисления сульфидной серы сфалерита, необходимо отметить, что на начальной стадии его окисления сульфидная сера минерала будет окисляться до элементного состояния, а на конечной, характерной для геологии медно-цинковых и полиметаллических месторождений [44], - до сульфатной. В присутствии слабых восстановителей во флотационной пульпе, к которым можно отнести ксантогенаты щелочных металлов [5, 109, 110, 140, 141], наиболее характерным продуктом окисления сульфидной серы сфалерита будут являться тиосульфатионы [12, 56, 156, 157]. Однако, применительно к формированию сорбционного слоя на поверхности как неактивированного, так и активированного сфалерита, необходимо рассмотреть начальную стадию этого процесса, которая протекает при начальном этапе окисления сульфидной серы минерала до своего элементного состояния. Все последующие стадии формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности минерала могут быть связаны с дальнейшим окислением сульфидной серы, протекающим как на поверхности зерен минералов, так и в объеме жидкой фазы. Поэтому нами были рассчитаны диаграммы термодинамической стабильности системы “ $Zn - S - H_2O - CO_2 - C_4H_9OCSS$ ” исходя из условий окисления сульфидной серы сфалерита до элементной.

3.3.1.1 Термодинамика формирования сорбционного слоя ксантогената на поверхности неактивированного и активированного сфалерита при условии окисления сульфидной серы минерала до элементарной серы

Как показано в главе I, в разных циклах флотации медно-цинковых руд поддерживаются значения pH жидкой фазы, лежащие в диапазоне значений 8 – 12, т.е. в щелочной области. Поэтому термодинамические расчеты реакций окисления сфалерита и его взаимодействия с ксантогенат- ионами выполнялись в диапазоне значений pH 8 – 12.

Равновесные концентрации гидроксидных комплексов цинка, в зависимости от pH жидкой фазы и содержания в ней серосодержащих ионов, рассчитывались с использованием BASIC-программы “COMPLEX” при постоянных концентрациях суммы карбонатсодержащих ионов равной $1.0 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л [3,45].

В качестве возможных цинксодержащих исходных и конечных продуктов при взаимодействии сфалерита с ксантогенат-, гидроксид- и карбонат- ионами были отобраны соединения, представленные в таблице 3.6. В таблице представлены все соединения, участвующие в термодинамических расчетах.

Таблица 3.6 - Состав цинксодержащих и серосодержащих продуктов при выполнении термодинамического анализа взаимодействия сфалерита с ксантогенат-, гидроксид-, карбонат- и серосодержащими ионами

Исходные вещества	Продукты окисления-восстановления, активации	Продукты взаимодействия с собирателем
$ZnS_{\text{ТВ}}$	$Zn^0_{\text{ТВ}}$	$Zn(SSCOC_4H_9)_2_{\text{ТВ}}$
$C_4H_9OCSS^-_{\text{вод}}$	CuS	$CuSSCOC_4H_9_{\text{ТВ}}$
	$FeS_{\text{ТВ}}$	$Fe(SSCOC_4H_9)_2_{\text{ТВ}}$
$H_2O_{\text{ж}}$	$Zn^{2+}_{\text{вод}}$	$Fe(SSCOC_4H_9)_3_{\text{ТВ}}$
$H^+_{\text{вод}}$	$ZnOH^+_{\text{вод}}$	
$OH^-_{\text{вод}}$	$Zn(OH)_{2\text{ТВ}}$	$(C_4H_9OCSS)_2_{\text{жидк}}$
$O_{2\Gamma}$	$ZnCO_3_{\text{ТВ}}$	
$H_{2\Gamma}$	Cu^{2+}	
	$CuOH^+_{\text{вод}}$	
$CO_3^{2-}_{\text{вод}}$	$Cu(OH)_2_{\text{вод}}$	
	$Cu(OH)_3^-$	

$\text{HS}^-_{\text{вод}}$	$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	
$\text{S}^{2-}_{\text{вод}}$	$\text{Fe}^{2+}_{\text{вод}}$	
	$\text{FeOH}^+_{\text{вод}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_2_{\text{тв}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_3^-_{\text{вод}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}_{\text{вод}}$	
	$\text{FeCO}_3_{\text{тв}}$	
	$\text{Fe}^{3+}_{\text{вод}}$	
	$\text{FeOH}^{2+}_{\text{вод}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+_{\text{вод}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_3_{\text{тв}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-_{\text{вод}}$	
	$\text{S}^0_{\text{тв}}$	

На рисунках 3.8, 3.9 и 3.10 изображены диаграммы термодинамической стабильности системы “Zn – S – H₂O – CO₂ – C₄H₉OCSS⁻“, построенные по результатам расчетов термодинамической возможности образования перечисленных в таблице 3.6 соединений цинка, меди и железа на поверхности сфалерита и в объеме жидкой фазы для случая окисления сульфидной серы сфалерита до элементной при различных значениях pH жидкой фазы.

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

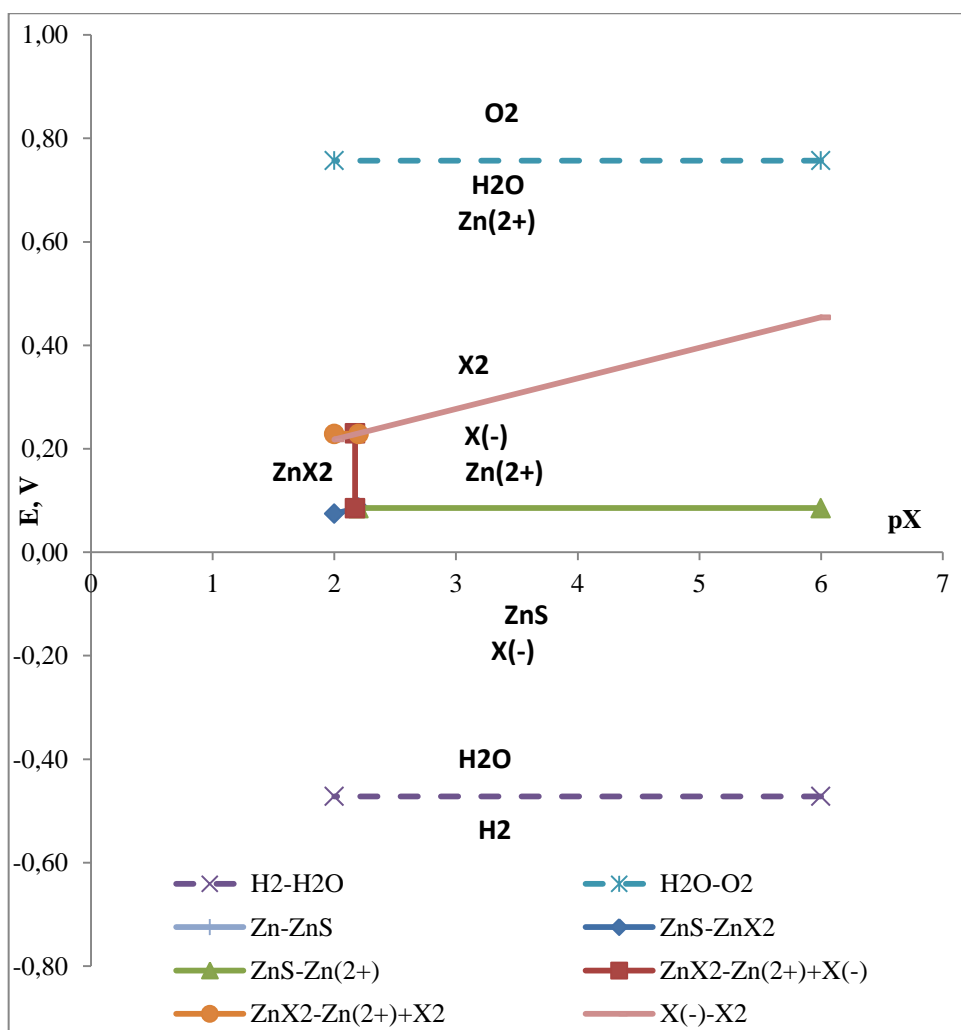


Рис. 3.8. Диаграмма термодинамической стабильности системы

“ZnS – CO₂ – C₄H₉OCSS⁻ - H₂O” при pH = 8

На рисунке 3.8 представлена диаграмма термодинамической стабильности системы “ZnS – CO₂ – C₄H₉OCSS⁻ - H₂O”. При построении данной диаграммы принято, что общая концентрация карбонатсодержащих ионов в жидкой фазе составляет $1 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. В этом случае, при pH = 8, равновесная концентрация карбонат- ионов равна $4,9 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л. Как следует из исследований возможности образования осадка гидроксида цинка (параграф 3.2), при pH = 8 рабочих растворов, содержащих сульфат цинка, в них не образуется осадков. Поэтому, при расчетах диаграммы принята общая концентрация цинксодержащих ионов и молекул в жидкой фазе, равная $1 \cdot 10^{-6}$ г-моль/л. В этом случае жидкая фаза системы характеризуется следующими значениями концентраций: $[Zn^{2+}] = 8,2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, $[ZnOH^+] = 2,1 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л, $[Zn(OH)_2^0] = 1,6 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, $[Zn(OH)_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л и $[Zn(OH)_4^{2-}] = 9,4 \cdot 10^{-17}$ г-ион/л. Расчет равновесных концентраций выполнен в 3.1.

Из анализа диаграммы следует, что химическая форма собирателя на поверхности сфалерита в виде бутилового ксантогената цинка может образовываться только при высоких

концентрациях ксантогенат-ионов в жидкой фазе, больших $6,3 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. Такая концентрация существенно превышает концентрации ксантогенат-ионов более чем на порядок.

Из электрофизических свойств сфалерита [146] следует, что минерал обладает п-проводимостью. Отсюда следует, что физическая форма сорбции ксантогената на поверхность сфалерита может образовываться за счет окисления ксантогенат-ионов адсорбированным на поверхности минерала кислородом. Однако, по данным [9, 10, 11], диксантогенид на поверхности неактивированного сфалерита не обнаруживается.

Отсюда следует, что взаимодействие поверхности неактивированного сфалерита с ксантогенат-ионами на начальном этапе окисления минерала в слабо щелочной минеральной суспензии, при флотационных концентрациях собирателя в жидкой фазе термодинамически затруднено, что не может не сказаться на флотируемости сфалерита в таких условиях.

В условиях взаимодействия активированного катионами меди сфалерита, когда на его поверхности образуется поверхностный слой ковеллина (параграф 3.2), состав сорбционного слоя того же собирателя и термодинамические условия его образования существенно отличаются от рассмотренного выше случая.

На рисунке 3.5 представлена диаграмма термодинамической стабильности системы “ $\text{ZnS}]\text{CuS} - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- - \text{H}_2\text{O}$ ”. Уравнения химических реакций и термодинамические характеристики протекания реакций в рассматриваемой системе представлены в приложении I.

Построение данной диаграммы оправдано тем, что при рассмотренном значении $\text{pH} = 8$ имеется область значений окислительно-восстановительного потенциала систем “ $\text{Zn} - \text{S} - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- - \text{H}_2\text{O}$ ” и “ $\text{Cu} - \text{S} - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- - \text{H}_2\text{O}$ ”, где термодинамически могут одновременно существовать неактивированный сфалерит ZnS и образующийся в процессе активации катионами меди сфалерита ковеллин CuS (Приложение 1).

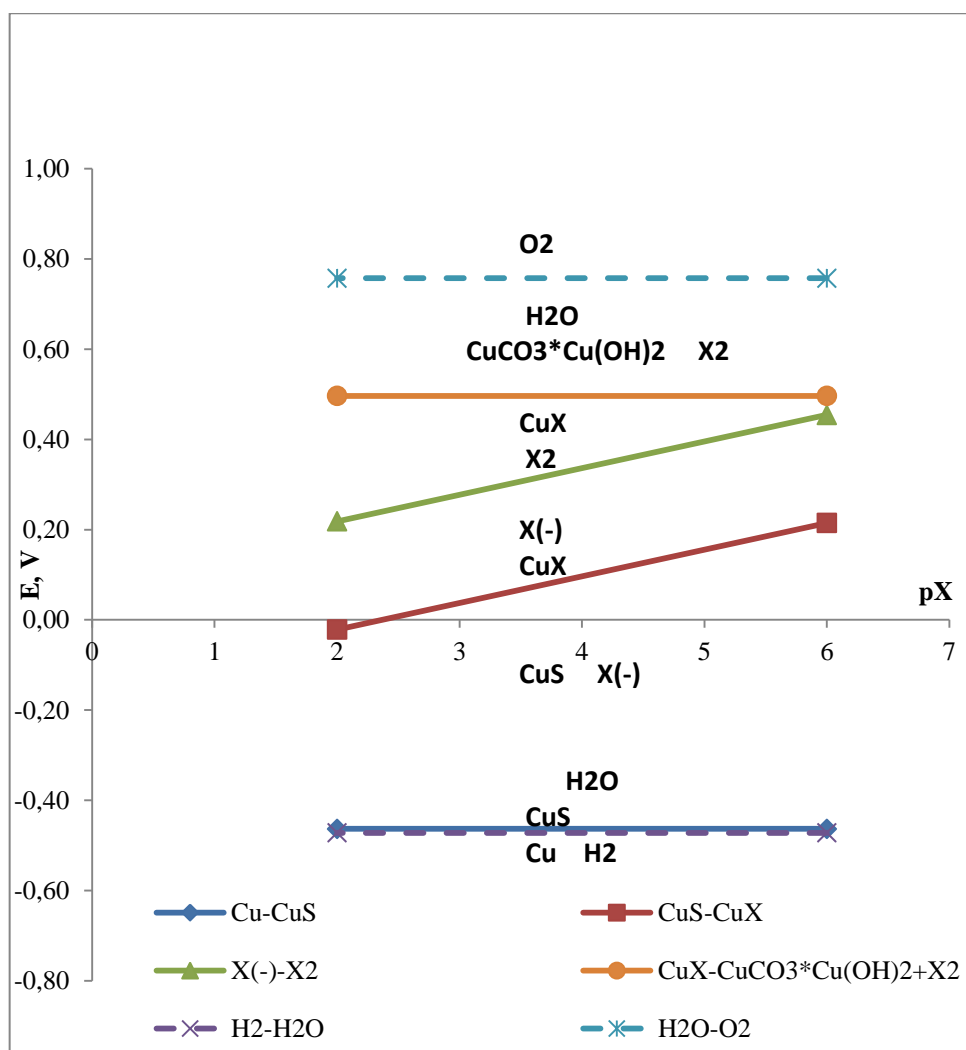


Рис. 3.9. Диаграмма термодинамической стабильности системы

“ZnS]CuS – CO₂ – C₄H₉OCSS⁻ - H₂O” при pH = 8

Из сравнения диаграмм следует, что в случае образования на поверхности сфалерита пленки ковеллина, его взаимодействие с ксантогенат- ионами становится возможным во всем исследуемом диапазоне равновесных концентраций ксантогенат- ионов. Результатом такого взаимодействия является бутиловый ксантогенат меди(I). В этом же случае на поверхности пленки ковеллина может образовываться вторая форма сорбции собирателя в виде молекул диксантогенида. В отличие от неактивированного сфалерита, при pH = 8, термодинамически наиболее вероятным продуктом окисления которого являются катионы цинка Zn²⁺ находящиеся в жидкой фазе, таким продуктом окисления бутилового ксантогената меди(I) будет гидрато-карбонат меди(II) CuCO₃*Cu(OH)₂.

Таким образом, выполненный выше термодинамический анализ возможности формирования наиболее благоприятного для флотации сфалерита показал, что активация

сфалерита катионами меди(II) при pH жидкой фазы, $\text{pH} = 8$, позволяет сформировать такой сорбционный слой на поверхности активированного сфалерита.

Данные результаты многократно подтверждены как теоретически [55, 56, 103-106, 31-33, 7-13, 22, 156-166], так и экспериментально, в том числе практикой флотации медно-цинковых и полиметаллических руд [88, 44].

Во флотационных пульпах колчеданных медно-цинковых руд преобладает пирит, продукты окисления которого оказывают свое влияние на флотируемость сфалерита. Часто железный купорос специально вводится в рецептуру флотационных реагентов подобных руд. Поэтому третьим этапом термодинамических исследований, явились термодинамические расчеты возможности взаимодействия неактивированного сфалерита с катионами железа(II), и его гидроксокомплексами при том же значении pH жидкой фазы, равной $\text{pH} = 8$.

В литературе подробно изучена термодинамика взаимодействия пирита с бутиловым ксантогенатом калия и представлены соответствующие диаграммы термодинамической системы “ $\text{FeS}_2 - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- - \text{H}_2\text{O}$ ” [10-19, 22, 60-65]. В параграфе 3.2 показано, что продуктом взаимодействия сфалерита с железо(II)содержащими ионами и молекулами может быть не пирит FeS_2 , а пирротин FeS , являющийся продуктом поверхностного замещения катионов цинка катионами железа(II).

Поэтому представляется необходимым выполнить соответствующие термодинамические расчеты системы “ $\text{ZnS}[\text{FeS}] - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- - \text{H}_2\text{O}$ ” и показать различия составов сорбционного слоя на поверхности неактивированного сфалерита и сфалерита после контакта его поверхности с железо(II)содержащими ионами и молекулами.

На рисунке 3.10 представлена диаграмма термодинамической стабильности системы “ $\text{ZnS}[\text{FeS}] - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^- - \text{H}_2\text{O}$ ”. Уравнения химических реакций и термодинамические характеристики протекания реакций в рассматриваемой системе представлены в приложении I.

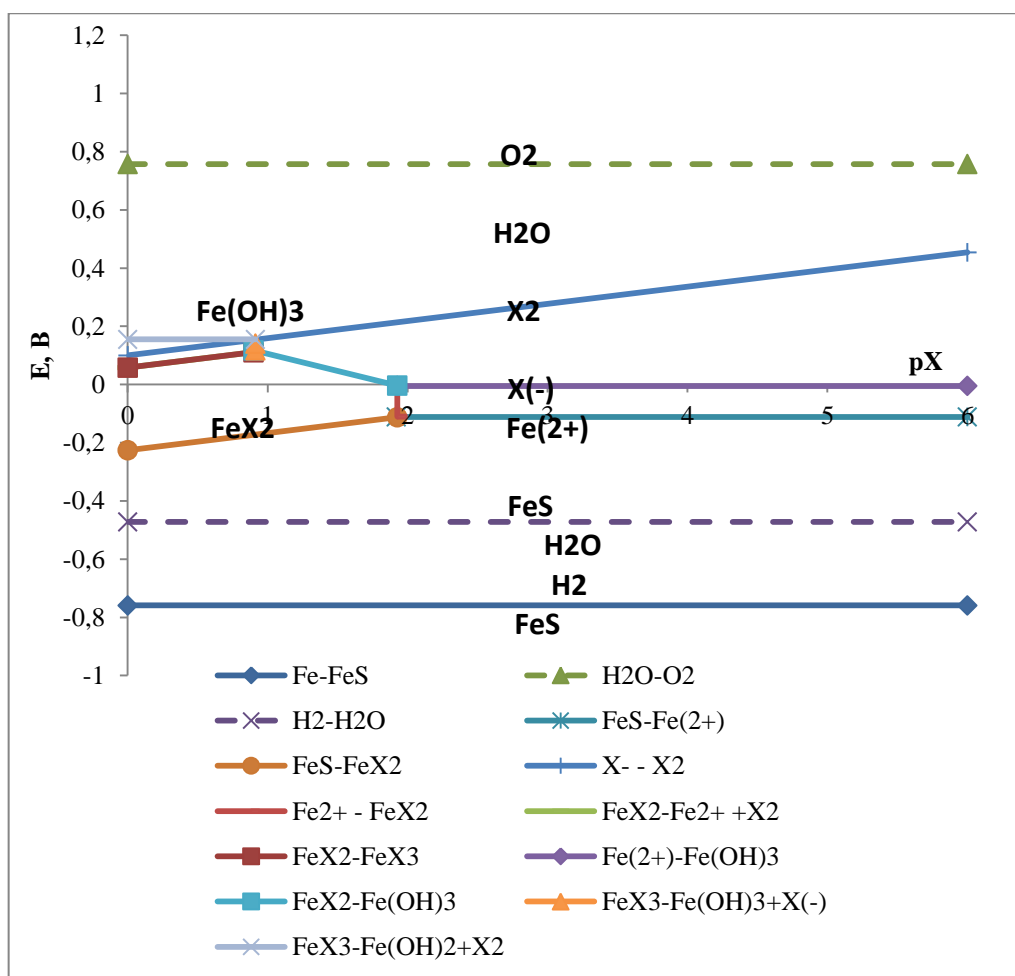


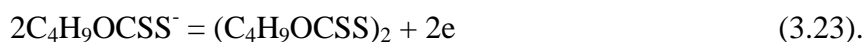
Рисунок 3.10 - Диаграмма термодинамической стабильности системы

“ZnS]FeS – H₂O – CO₂ – C₄H₉OCSS-“, окисление сульфидной серы минерала до элементной при рН = 8.

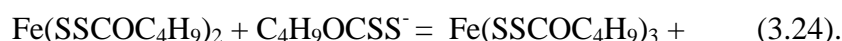
Результаты термодинамических расчетов показывают, что при принятом значении рН = 8 (рис. 3.8), при условии начального окисления сульфидной серы пирротина до элементной, основным продуктом окисления пирротина, находящегося на поверхности сфалерита будет являться катион Fe²⁺. В более окислительных условиях катион железа(II) окисляется до гидроксида железа(III) Fe(OH)₃

Одной из причин такой природы соединений железа может быть выбранное значение равновесной концентрации катионов Fe²⁺, равное 10⁻⁶ г-ион/л [36], которое определяется отсутствием осадка гидроксида железа(II) установленное экспериментально при добавлении сульфата железа(II) в щелочной раствор при рН = 8 (параграф 3.2) Исходя из значений $\text{Pr}_{\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^-)} = 1 \cdot 10^{-15}$ $\text{Pr}_{\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{FeOH}^{2+}, 2\text{OH}^-)} = 5 \cdot 10^{-10}$ [54, 55], выбранное значение концентраций [Fe²⁺] = 10⁻⁶ г-ион/л, при рН = 8 меньше равновесной концентрации тех же ионов над осадком гидроксида железа Fe(OH)₂, Так, при рН = 8 [Fe²⁺]_{равн.} = 1·10⁻³ г-и/л.

Дальнейший анализ диаграммы показал, что за формирование сорбционного слоя ксантогената на поверхности пирротина отвечает протекание двух химических реакций (3.22) и (3.23). Химическая форма сорбции, представленная бутиловым ксантогенатом железа(II), образуется по реакции (3.22), а физическая, в виде молекул диксантогенида, - (3.23)



При более высоких значениях ОБП жидкой фазы ксантогенат железа(II) окисляется до ксантогената железа(III) по реакции (3.24), о чем свидетельствует наличие соответствующего поля диаграммы.



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

Напротив, образование физической формы собирателя в виде молекул диксантогенида на поверхности пирротина возможно во всем диапазоне концентраций ксантогенат-ионов в жидкой фазе.

Из литературы известно, что бутиловый ксантогенат железа(III) $\text{Fe}(\text{SSCOC}_4\text{H}_9)_3$ [46-54,111,128], является неустойчивым и диспропорционирует на ксантогенат железа(II) и молекулы диксантогенида по реакции (3.25)

Таким образом, выполненный термодинамический анализ формирования сорбционного слоя ксантогената на поверхности активированного катионами железа(II) при начальной стадии окисления пирротина при $\text{pH} = 8$ показал, что в данных условиях окисления на поверхности пленки пирротина, при флотационных концентрациях бутилового ксантогената калия может присутствовать только одна физическая форма сорбции – молекулы диксантогенида, которая легко десорбируется с его поверхности, например сернистым натрием. При высоких концентрациях собирателя (более $1 \cdot 10^{-2}$ –ион/л) на поверхности активированного катионами железа(II) сфалерите могут образовываться как химическая, так и физическая формы собирателя.

3.3.1.2 Термодинамика взаимодействия неактивированного и активированного сфалерита с дитиофосфатами щелочных металлов в условиях его флотации и депрессии флотации

В литературе, отражающей теорию и практику флотации полиметаллических и медно-цинковых руд [1, 2, 3, 4, 48, 50, 51, 58, 60], указывается, что помимо традиционного сульфгидрильного собирателя, используемого при флотации данных руд – ксантогената калия, для большей селективности процесса применяется дитиофосфат натрия. Поэтому вторым этапом явились термодинамические расчеты протекающих на поверхности сфалерита химических реакций были выполнены с использованием второго тиолового собирателя – дибутилдитиофосфата натрия.

В качестве возможных цинксодержащих исходных и конечных продуктов при взаимодействии сфалерита с дитиофосфат-, гидроксид- и карбонат- ионами были отобраны соединения, представленные в таблице 3.7. В таблице представлены все соединения, участвующие в термодинамических расчетах.

Таблица 3.7 - Состав цинксодержащих и серосодержащих продуктов при выполнении термодинамического анализа взаимодействия сфалерита с дитиофосфат-, гидроксид-, карбонат- и серосодержащими ионами

Исходные вещества	Продукты окисления-восстановления, активации	Продукты взаимодействия с собирателем
$\text{ZnS}_{\text{ТВ}}$	$\text{Zn}^0_{\text{ТВ}}$	$\text{Zn}(\text{SSP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2)_2_{\text{ТВ}}$
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSS}^-_{\text{вод}}$	CuS	$\text{CuSSP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2_{\text{ТВ}}$
	$\text{FeS}_{\text{ТВ}}$	$\text{Fe}(\text{SSP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2)_2_{\text{ТВ}}$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$\text{Zn}^{2+}_{\text{вод}}$	
$\text{H}^+_{\text{вод}}$	$\text{ZnOH}^+_{\text{вод}}$	
$\text{OH}^-_{\text{вод}}$	$\text{Zn}(\text{OH})_{2\text{ТВ}}$	$((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSS})_2_{\text{жидк}}$
$\text{O}_{2\text{Г}}$	$\text{ZnCO}_3_{\text{ТВ}}$	
$\text{H}_{2\text{Г}}$	Cu^{2+}	
	$\text{CuOH}^+_{\text{вод}}$	
$\text{CO}_3^{2-}_{\text{вод}}$	$\text{Cu}(\text{OH})_{2\text{вод}}$	
	$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	
$\text{HS}^-_{\text{вод}}$	$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	
$\text{S}^{2-}_{\text{вод}}$	$\text{Fe}^{2+}_{\text{вод}}$	
	$\text{FeOH}^+_{\text{вод}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{ТВ}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_3^-_{\text{вод}}$	

	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}_{\text{вод}}$	
	$\text{FeCO}_3_{\text{тв}}$	
	$\text{Fe}^{3+}_{\text{вод}}$	
	$\text{FeOH}^{2+}_{\text{вод}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}_{\text{вод}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_3_{\text{тв}}$	
	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}_{\text{вод}}$	
	$\text{S}^0_{\text{тв}}$	

На рисунках 3.11, 3.12 и 3.13 изображены диаграммы термодинамической стабильности системы “ZnS] – H₂O – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS[–]“, построенные по результатам расчетов термодинамической возможности образования перечисленных в таблице 3.6 соединений цинка, меди и железа на поверхности сфалерита и в объеме жидкой фазы для случая окисления сульфидной серы сфалерита до элементной при различных значениях pH жидкой фазы.

Уравнения химических реакций и термодинамические характеристики их протекания так же представлены в приложении I. Расчет и построение диаграмм произведено при тех же условиях, описанных в параграфе 3.1.1.

В литературе отсутствуют термодинамические характеристики для бутилового дитиофосфата цинка. По И.А.Каковскому [123-127] произведение растворимости диэтилдитиофосфата цинка равно $1,5 \cdot 10^{-2}$, а диамилдитиофосфата цинка – $1 \cdot 10^{-8}$. Отсюда можно предположить, что значение произведения растворимости дибутилдитиофосфата цинка можно грубо оценить как $1 \cdot 10^{-6}$. Исходя из данного значения произведения растворимости дибутилдитиофосфата цинка рассчитанное стандартное значение энергии Гиббса для реакции диссоциации данного соединения по реакции (3.24) будет равно -8,1 Ккал. Это дало возможность рассчитать диаграмму термодинамической стабильности системы “ZnS – H₂O – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS[–]“ при условии окисления сульфидной серы сфалерита до элементной серы и pH жидкой фазы pH = 8.

На рисунке 3.11 представлена данная диаграмма.

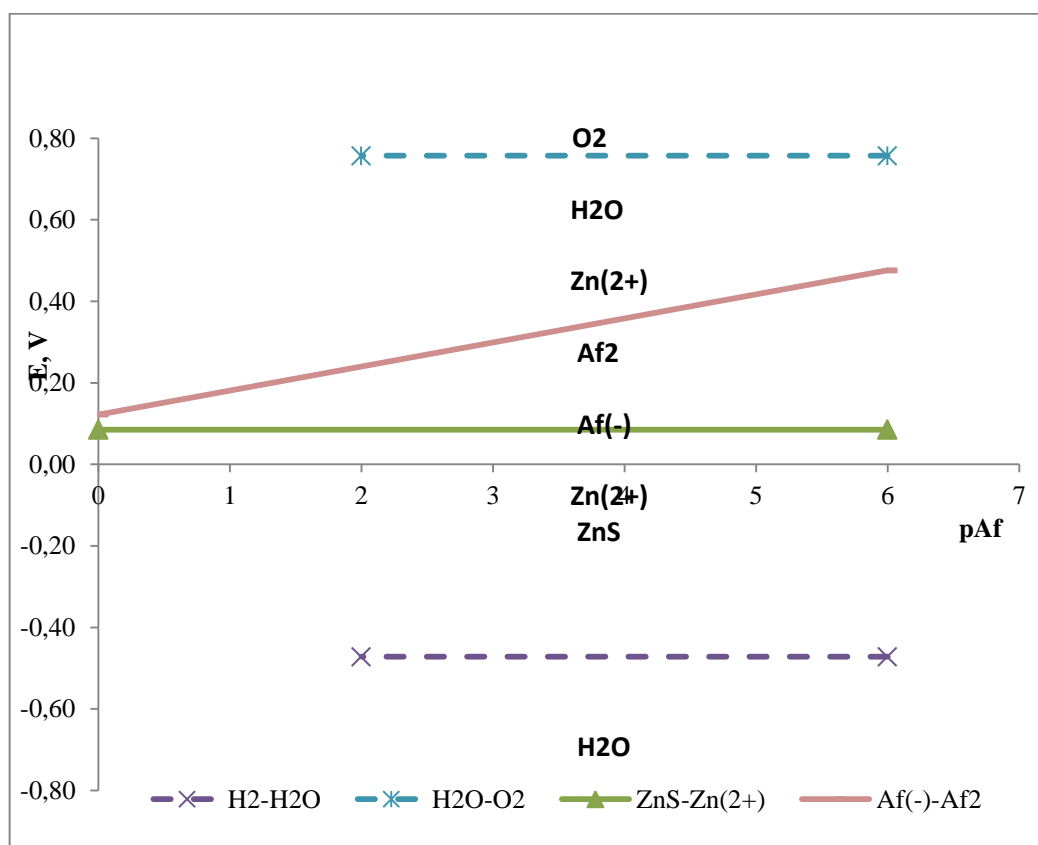


Рисунок 3.11 - Диаграмма термодинамической стабильности системы “ $\text{ZnS} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSS}$ ”, окисление сульфидной серы минерала до элементной при $\text{pH} = 8$.

Из диаграммы следует, что для данного типа тиолового собирателя, при выбранных условиях окисления неактивированного сфалерита при $\text{pH} = 8$ жидкой фазы, на поверхности минерала может присутствовать только одна физическая форма собирателя – $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSS})_2$. Образование данной формы может происходить во всей области концентраций дибутилдитиофосфат-ионов в жидкой фазе пульпы при флотации медно-цинковых руд в слабо щелочной среде. Из сравнения родственных диаграмм, изображенных на рисунках 3.4 и 3.6 следует, что окисленная форма собирателя на поверхности сфалерита образуется при разных ОБП жидкой фазы при обном и том же значении pH . Более склонны к окислению ксантогенат-ионы по сравнению с возможностью окислеления дитиофосфат-ионов.

Отсюда можно сделать следующий вывод, что в коллективных и медно-цинковых циклах флотации неактивированный сфалерит должен лучше флотироваться бутиловым ксантогенатом калия, чем дибутилдитиофосфатом натрия, а большая селективность флотации должна проявляться в случае применения второго собирателя.

Как показано выше, традиционным активатором флотации сфалерита является медный купорос. На рисунке 3.9 была показана диаграмма термодинамической стабильности системы “ZnS]CuS – CO₂ – C₄H₉OCSS⁻ - H₂O” при pH =8, которая дает представление о смешанном составе сорбционного слоя бутилового ксантогенат на поверхности пленки ковеллина, образующегося на поверхности зерен сфалерита при его активации катионами меди(II).

Ниже представлены диаграммы рассматриваемой системы “ZnS]CuS – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS⁻ - H₂O” (рис. 3.13), построенные при pH = 8, (рис. 3.13.1), pH = 10 (рис. 3.13.2) и pH = 12 (рис. 3.13.3).

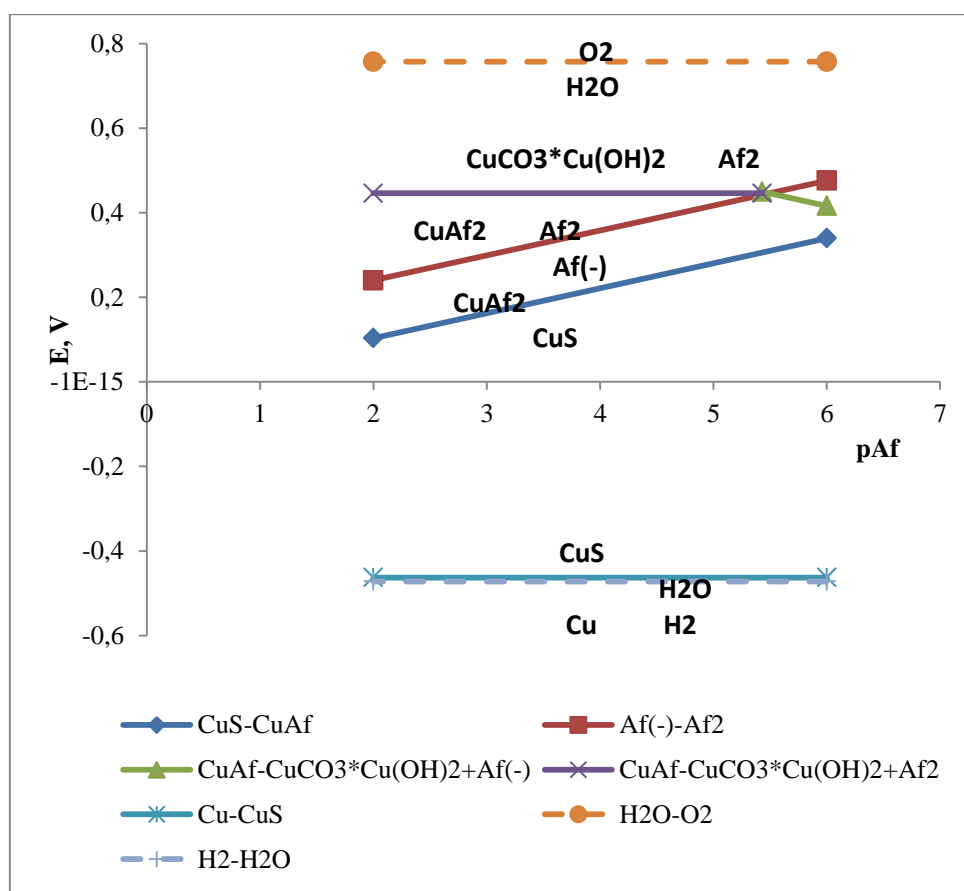


Рис. 3.13.1 Диаграмма термодинамической стабильности системы “ZnS]CuS – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS⁻ - H₂O” при pH = 8

Анализ диаграммы построенной при pH = 8 показывает, что при переходе от бутилового ксантогената калия к дибутилдитиофосфату натрия термодинамическая возможность формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности активированного катионами меди(II) сфалерита сохраняется практически во всем интервале значений концентраций дибутилдитиофосфат- ионов. Только при малых значениях концентрации данного собирателя

на поверхности активированного сфалерита может присутствовать только физическая форма его сорбции в виде дисульфида $((C_4H_9O)_2PSS)_2$.

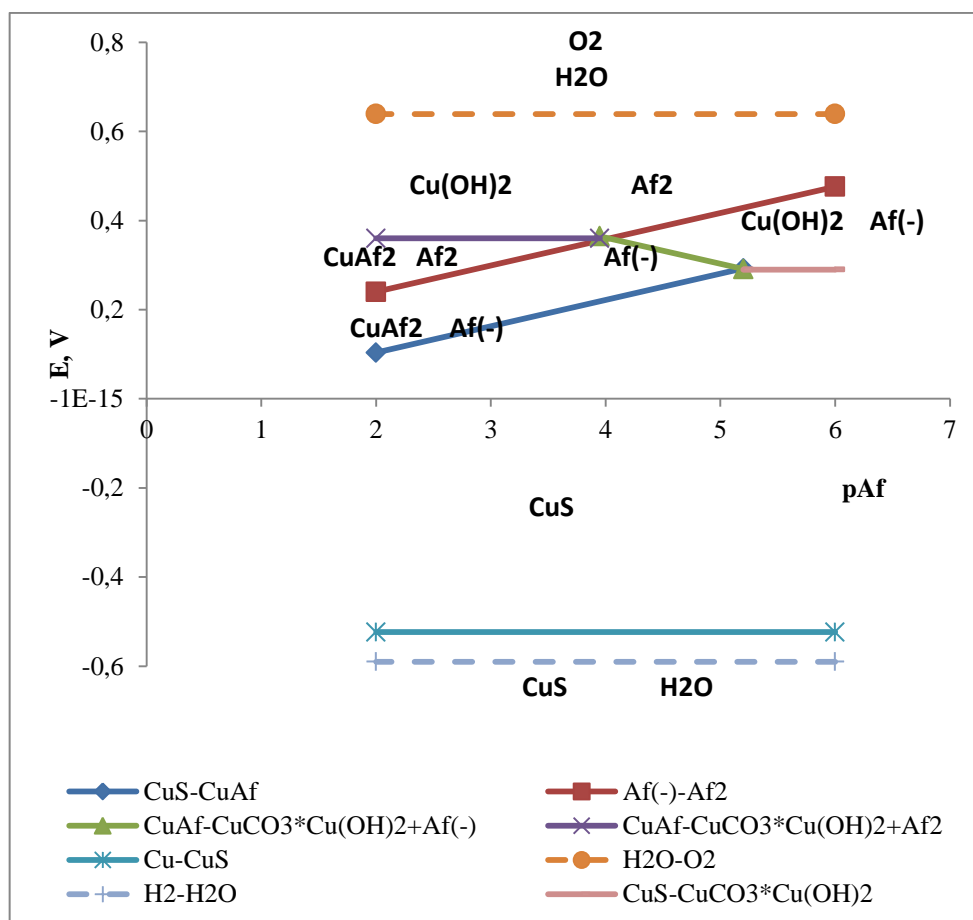


Рис. 3.13.2 Диаграмма термодинамической стабильности системы
“ZnS]CuS – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS⁻ - H₂O” при pH = 10

Переход от pH жидкой фазы pH = 8 к pH = 10 (рис. 3.13.2) приводит к сужению области значений концентрации дибутилдитиофосфат-ионов, при которых сохраняется термодинамическая возможность формирования сорбционного слоя собирателя смешанного состава ((C₄H₉O)₂PSSCu и ((C₄H₉O)₂PSS)₂). Однако и в этом случае вероятность флотуемости сфалерита должна сохраняться достаточно высокой.

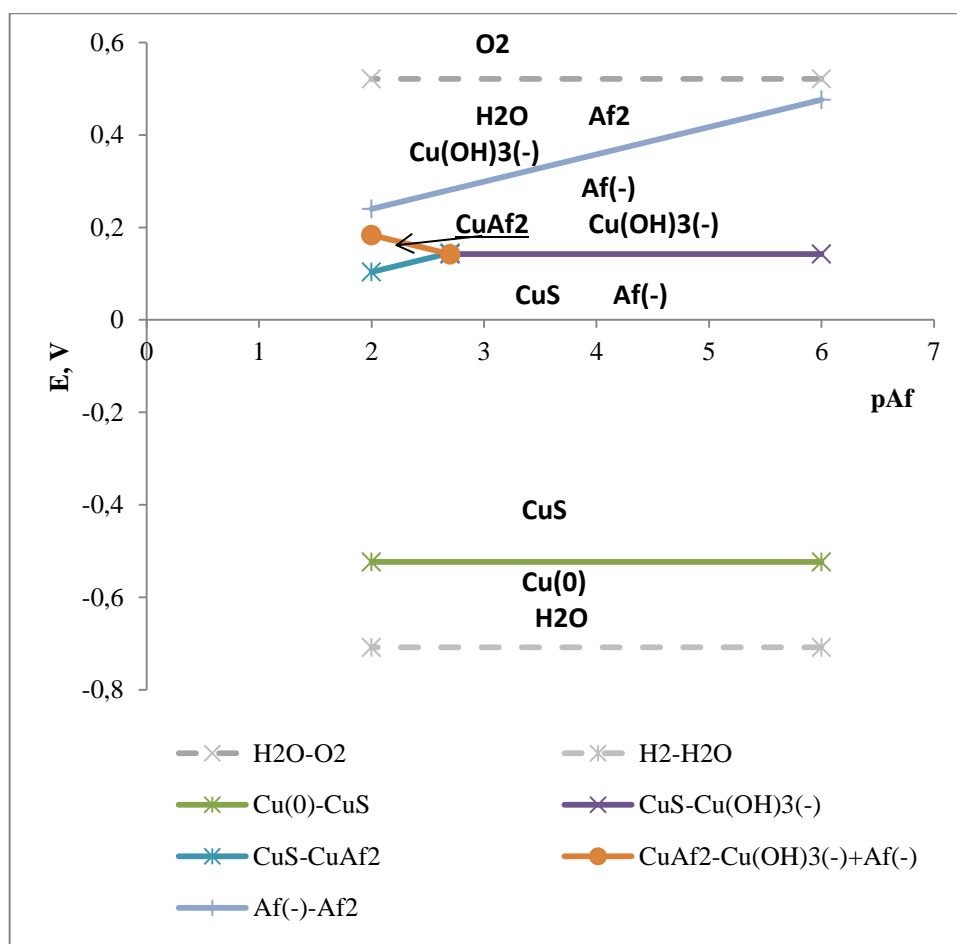


Рис. 3.13.3 Диаграмма термодинамической стабильности системы
 “ZnS]CuS – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS⁻ - H₂O” при pH = 12

При использовании дитиофосфата натрия в высоко щелочной среде при pH = 12, формирование сорбционного слоя собирателя на поверхности активированного медью сфалерите становится затруднительным. Об этом свидетельствует отсутствие термодинамической вероятности образования химической формы собирателя в виде дибутилдитиофосфата меди(II) при флотационных концентрациях дитиофосфат- ионов в жидкой фазе (рис. 3.13.3). В этих условиях на поверхности минерала возможно существование только окисленной формы собирателя в виде дисульфида ((C₄H₉O)₂PSS)₂.

Таким образом, активация сфалерита катионами меди(II) делает возможным его флотацию как ксантогенатами, так и дитиофосфатами щелочных металлов во всей флотационной области значений pH жидкой фазы пульпы, характерных для разных циклов флотации медно-цинковых руд.

В заключение рассмотрим термодинамическую вероятность формирования сорбционного слоя дитиофосфатов на зернах сфалерита, в присутствии в жидкой фазе соединений железа(II).

На рисунке 3.14 изображена диаграмма термодинамической стабильности системы “ZnS]FeS – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS⁻ - H₂O”, построенной при pH = 8.

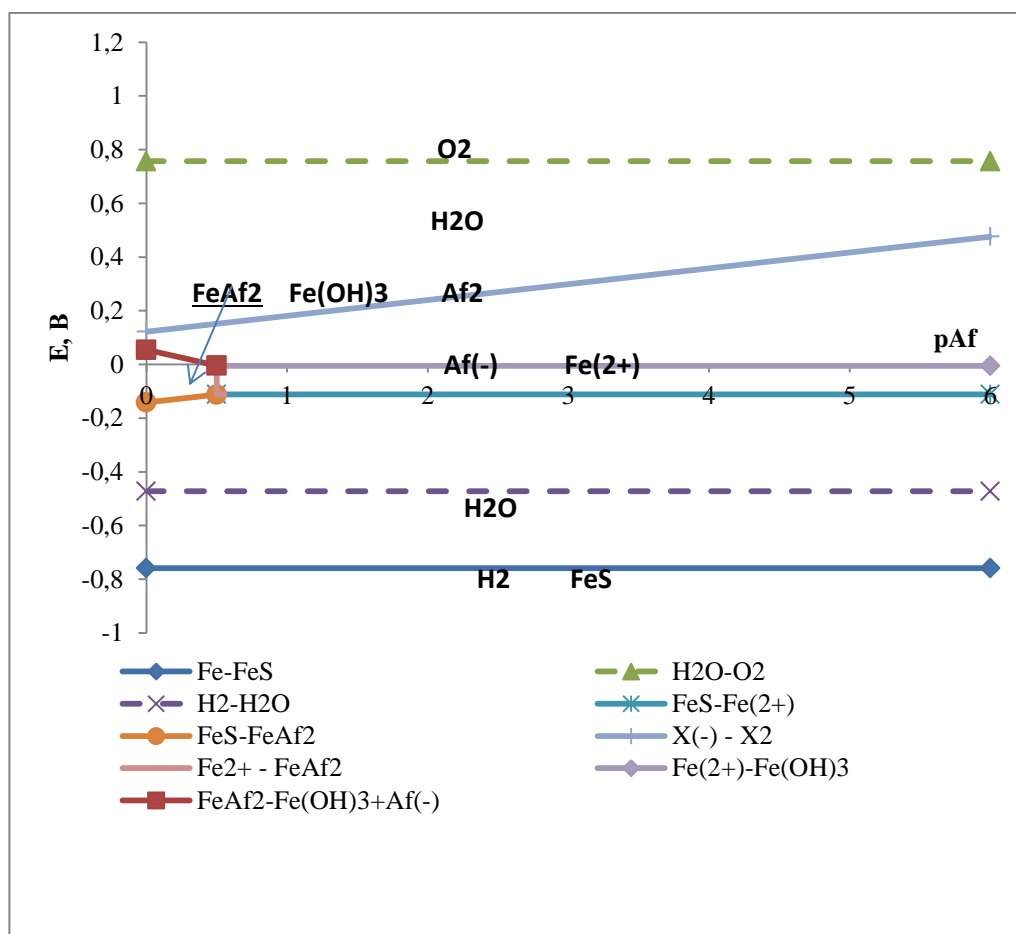


Рис. 3.14 Диаграмма термодинамической стабильности системы “ZnS]FeS – CO₂ – (C₄H₉O)₂PSS⁻ - H₂O” при pH = 8

При образовании на поверхности сфалерита пленки пирротина при взаимодействии сфалерита с катионами железа(II), как и в случае использования бутилового ксантогената калия при флотации минерала, переход к дибутилдитиофосфату не изменяет состава сорбционного слоя данного тиолового собирателя (рис. 3.10, рис. 3.14). Как в первом, так и во втором случаях на поверхности пленки пирротина термодинамически вероятно существование только физической формы сорбции собирателя – ((C₄H₉O)₂PSS)₂.

Таким образом, выполненный термодинамический анализ взаимодействия неактивированного сфалерита и активированного катионами меди(II) или железа(II) с бутиловыми ксантогенатом или дитиофосфатом щелочных металлов показал:

- взаимодействие поверхности неактивированного сфалерита как с ксантогенат-, так и с дитиофосфат- ионами на начальном этапе окисления минерала в слабо щелочной

минеральной суспензии, при флотационных концентрациях любого из рассмотренных собирателей в жидкой фазе термодинамически невозможно;

- при наличии в жидкой фазе сфалеритовой суспензии ионов одного из собирателей во всем диапазоне его концентраций термодинамически вероятен процесс образования дисульфида;
- активация сфалерита катионами меди(II) способствует образованию на поверхности активирующей пленки ковеллина сорбционного слоя собирателя смешанного состава; в случае использования бутилового ксантогената калия - это бутиловый ксантогенат меди(I) и диксантогенид, а в случае использования дибутилдитиофосфата натрия – дибутилдитиофосфат меди(I) и дисульфид $((C_4H_9O)_2PSS)_2$; такой состав сорбционного слоя собирателя на поверхности активированного сфалерита сохраняется и в более щелочных средах;
- наличие на поверхности зерен сфалерита пленки пирротина, образующейся в результате взаимодействия сфалерита с растворимыми соединениями железа(II) термодинамически не приводит к образованию химической формы собирателя либо в виде бутилового ксантогената железа(II), либо в виде дибутилдитиофосфата железа(II); в этом случае образование дисульфидов термодинамически возможно.

3.3.2. Потенциометрические исследования взаимодействия тиоловых собирателей с поверхностью сфалеритового электрода в щелочных растворах

Экспериментальным обоснованием применимости термодинамических расчетов реакций взаимодействия неактивированного и активированного либо катионами меди(II) либо катионами железа(II) сфалерита с тиоловыми собирателями типа ксантогенатов и дитиофосфатов при различных значениях pH жидкой фазы явились результаты потенциометрических исследований сфалеритового электрода в растворах различного состава.

Была исследована зависимость электродных потенциалов платинового и сфалеритового электродов от концентраций бутилового ксантогената калия $C_4H_9OCS_2K$ или дибутилдитиофосфата натрия $(C_4H_9O)_2PS_2Na$ в растворах с различным значением pH равным 8; 10; 12.

Заданное значение pH растворов создавалось при помощи добавления в дистиллированную воду либо извести CaO, либо гидроксида калия KOH. Объем раствора в электрохимической ячейке во всех опытах был одинаковым и равен 0,07 л.

Заданные концентрации собирателей в рабочих растворах рассчитывались исходя из расходов ксантогената калия и дитиофосфата равных 20; 40; 80; 120; 160 г/т, и 20; 40; 80; 120; 160; 320 г/т соответственно и плотности минеральной суспензии сфалерита при его флотации, составляющей 30% твердого.

В начале каждого опыта проводилось измерение начальных значений pH воды и электродных потенциалов платинового электрода и сфалеритового электродов.

Методика выполнения первой серии опытов.

В электрохимическую ячейку заливалось 70 мл pH-ной воды, раствор перемешивался магнитной мешалкой и помещались стеклянный, платиновый и сфалеритовый электроды и измерялись pH раствора и электродные потенциалы. Время контакта электродов с раствором составляло 3 минуты.

Затем в раствор добавлялось определенное количество мл исходного раствора либо бутилового ксантогената калия, либо дибутилдитиофосфата натрия, которое соответствовало заданному расходу реагентов, указанному выше. Концентрация исходного раствора собирателя составляла 0,1 г/л. Например, при расходе бутилового ксантогената калия 20 г/т сфалерита в ячейку с pH-ной водой вносился 1 мл исходного раствора собирателя, что соответствовало его мольной концентрации в рабочем растворе $7,6 \cdot 10^{-6}$ г-моль/л. Через 3 минуты контакта раствора с электродами вновь проводилось измерение pH и электродных потенциалов и добавлялась следующая порция исходного раствора собирателя (40 г/т – 2 мл исх. Раствора).

Особенностью данной серии опытов являлось то, что электроды в течение всего эксперимента находились в рабочем растворе при всех добавлениях в него исходного раствора собирателя. Время контакта раствора с электродами после каждого добавления порции исходного раствора составляло 3 минуты. В конце каждой серии опытов все приборы, посуда и электроды промывались дистиллированной водой. Поверхность сфалеритового электрода после каждой серии зачищалась на полировальной наждачной бумаге.

Методика выполнения второй серии опытов отличалась от первой только производством самих измерений pH и электродных потенциалов.

В отличие от первой серии опытов, когда в рабочий раствор последовательно вносился заданный объем исходного раствора собирателя, и на протяжении выполнения всей серии измерений концентрация собирателя в нем последовательно возрастала от $[C_4H_9OCSSK] = 0$ г-моль/л до $1,2 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л, во второй серии каждый раз готовился новый рабочий раствор на pH-ной воде с заданной концентрацией собирателя. Например, в первом опыте концентрация $[C_4H_9OCSSK] = 0$ г-моль/л, во втором $-7,6 \cdot 10^{-6}$ г-моль/л, в третьем – $1,5 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л и т.д. Измерения электродных потенциалов и pH проводились в каждом заново приготовленном рабочем растворе через 3 минуты его контакта с электродами.

Как и в первом случае, в конце каждой серии опытов все приборы, посуда и электроды промывались дистиллированной водой. Поверхность сфалеритового электрода после каждой серии зачищалась на полировальной наждачной бумаге.

Потенциал сфалеритового электрода измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывался на водородную шкалу потенциалов.

Результаты измерений электродного потенциала сфалеритового электрода в первой серии опытов представлены на рисунке 3.15

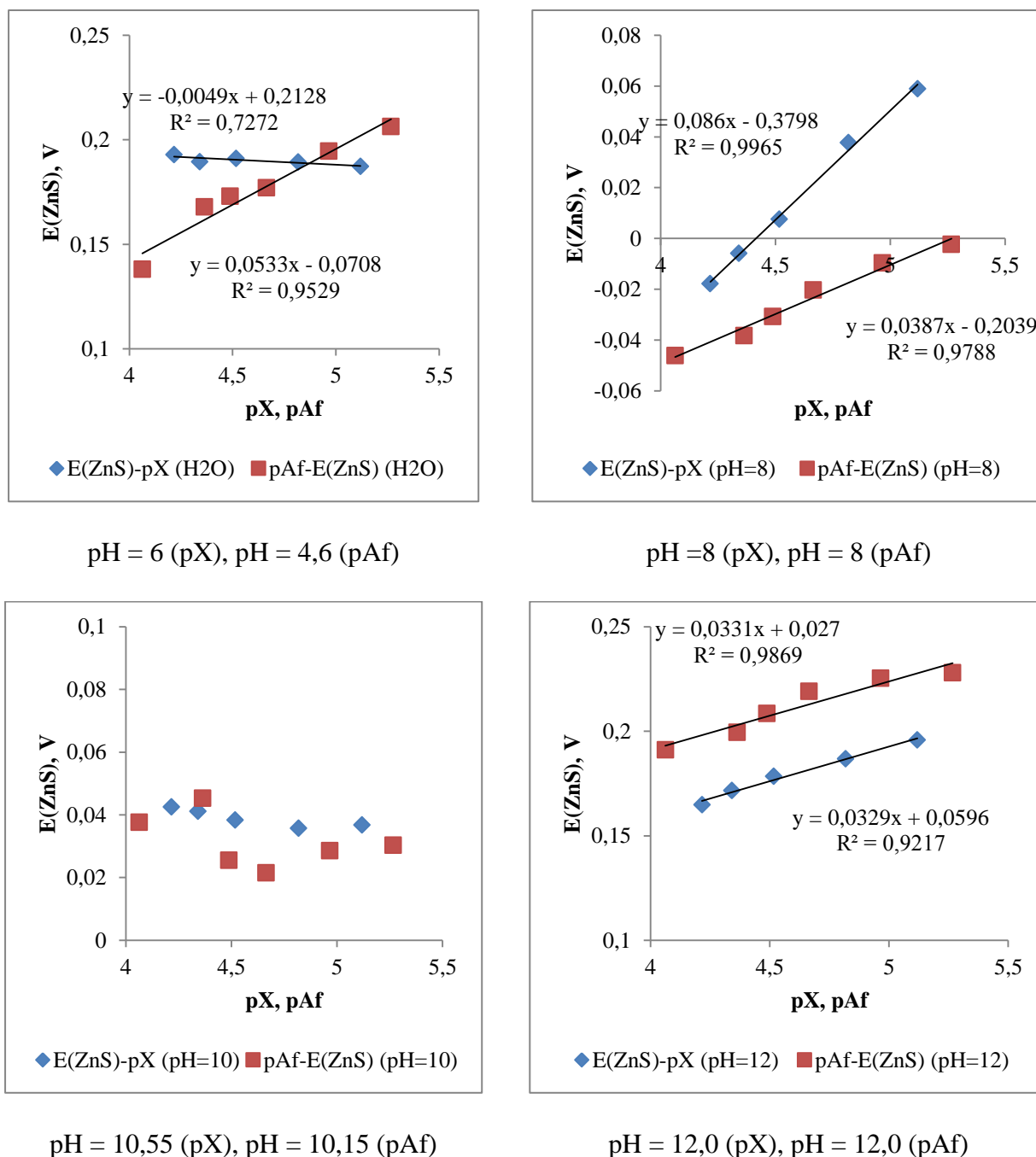


Рис. 3.15 Зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от

отрицательного логарифма концентраций ксантогенат- (pX) и дитиофосфат (pAf) ионов в их растворах с различным значением pH

Анализ рисунка 3.15 показал, что в растворах бутилового ксантогената калия, приготовленных на дистиллированной воде, потенциал сфалеритового электрода практически не зависит от концентрации ксантогенат- ионов и является постоянным. Так, при минимальной концентрации ксантогенат- ионов в растворе при $pX = 5,12$ потенциал электрода равен 0,187 В, а при максимальной концентрации ($pX = 4,22$) – 0,193 В. Об этом же свидетельствует значение коэффициента при pX в соответствующем уравнении (3.24) аппроксимации зависимости электродного потенциала от pX

$$E_{ZnS} = 0,213 - 0,005pX, R^2 = 0,72 \quad (3.24).$$

В растворах дибутилдитиофосфата натрия наблюдается ярко выраженная зависимость электродного потенциала того же электрода от концентрации дитиофосфат- ионов. При этом потенциал электрода уменьшается с ростом концентрации дитиофосфат- ионов в растворе (уравнение (3.25))

$$E_{ZnS} = -0,071 + 0,053pAf, R^2 = 0,95 \quad (3.25).$$

Из сравнения уравнений (3.24) и (3.25) следует, что в растворах дибутилдитиофосфата натрия, приготовленных на дистиллированной воде анионы $(C_4H_9O)_2PSS^-$ являются потенциалопределяющими.

Переход от растворов, приготовленных без добавления извести, к растворам с начальным значениям $pH = 8$ в случае первого собирателя кардинально меняет характер зависимости электродного потенциала сфалеритового электрода от pX (уравнение (3.26)) и сохраняет показанную выше зависимость потенциала сфалеритового электрода от pAf (3.27)

$$E_{ZnS} = -0,380 + 0,086pX, R^2 = 0,997 \quad (3.26).$$

$$E_{ZnS} = -0,204 + 0,039pAf, R^2 = 0,98 \quad (3.27).$$

В этом случае для обоих собирателей потенциал электрода снижается с ростом их концентраций, а сама связь близка к функциональной.

Отсюда можно предположить, что не только ксантогенат- ионы, но и дитиофосфат- ионы взаимодействуют с поверхностью сфалерита в слабо щелочной среде, хотя в литературе присутствуют данные по произведениям растворимости только для ксантогенатов цинка [Каковский].

Наиболее неоднозначны результаты измерений электродных потенциалов сфалеритового электрода в растворах собирателей при $pH = 10$.

Полученная экспериментально зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от pX изменяла свое направление. Это проявилось в росте потенциала электрода с

ростом концентрации ксантогенат- ионов, хотя линейный характер такой зависимости не так ярко выражен, как в предыдущем случае.

Еще более неоднозначна подобная зависимость, полученная для второго собирателя. Из характера расположения точек на графике $E_{ZnS} - pAf$ можно выделить два участка. При концентрациях дитиофосфат- ионов, лежащих в диапазоне $5,4 \cdot 10^{-6} - 2,2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л ($pAf = 5,27 - 4,66$) наблюдается уменьшение потенциала электрода, как и в случае растворов с $pH = 8$, а в диапазоне концентраций $2,2 \cdot 10^{-5} - 8,7 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л ($pAf = 4,66 - 4,06$) – рост потенциала, как и в случае ксантогенат- содержащих растворов при $pH = 10$.

Дальнейший переход к еще более щелочным растворам с $pH = 12$ восстанавливает ход экспериментальных зависимостей, полученных в растворах с $pH = 8$ (3,28), (3.29)

$$E_{ZnS} = 0,06 + 0,033pX, R^2 = 0,92 \quad (3.28),$$

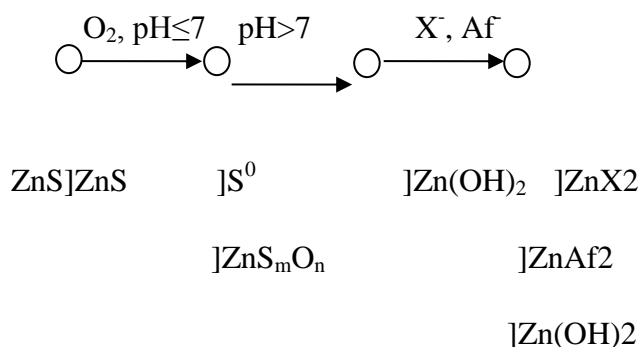
$$E_{ZnS} = 0,03 + 0,033pAf, R^2 = 0,99 \quad (3.29).$$

Таким образом, выполненные потенциометрические исследования сфалеритового электрода в растворах двух тиоловых собирателей при разных значениях pH показали что электродный потенциал сфалеритового электрода зависит от концентрации как ксантогенат-, так и дитиофосфат- ионов. Т.е. и ксантогенат-, так и дитиофосфат- ионы в определенных условиях являются потенциалопределяющими ионами. Отсюда можно сделать вывод о возможном взаимодействии поверхности электрода с указанными ионами. В целом, характер уравнения связи между электродным потенциалом и отрицательным логарифмом концентрации ионов каждого собирателя таков, что с ростом концентрации значение электродного потенциала уменьшается, что соответствует виду уравнений Нернста для электродной реакции взаимодействия сфалерита с ксантогенат- ионами, отображенных на диаграммах термодинамической стабильности системы “ $ZnS|FeS - H_2O - CO_2 - C_4H_9OCSS^-$ ”, представленных выше.

Полученные экспериментально зависимости электродного потенциала сфалеритового электрода от pAf позволяют предположить, что в определенных условиях, соответствующих pH растворов дитиофосфата натрия, равных pH дистиллированной воды, $pH = 8$ и $pH = 12$ происходит взаимодействие поверхности электрода с дибутилдитиофосфат- ионами, хотя в литературе отсутствуют свидетельства о возможности образования осадка дибутилдитиофосфата цинка.

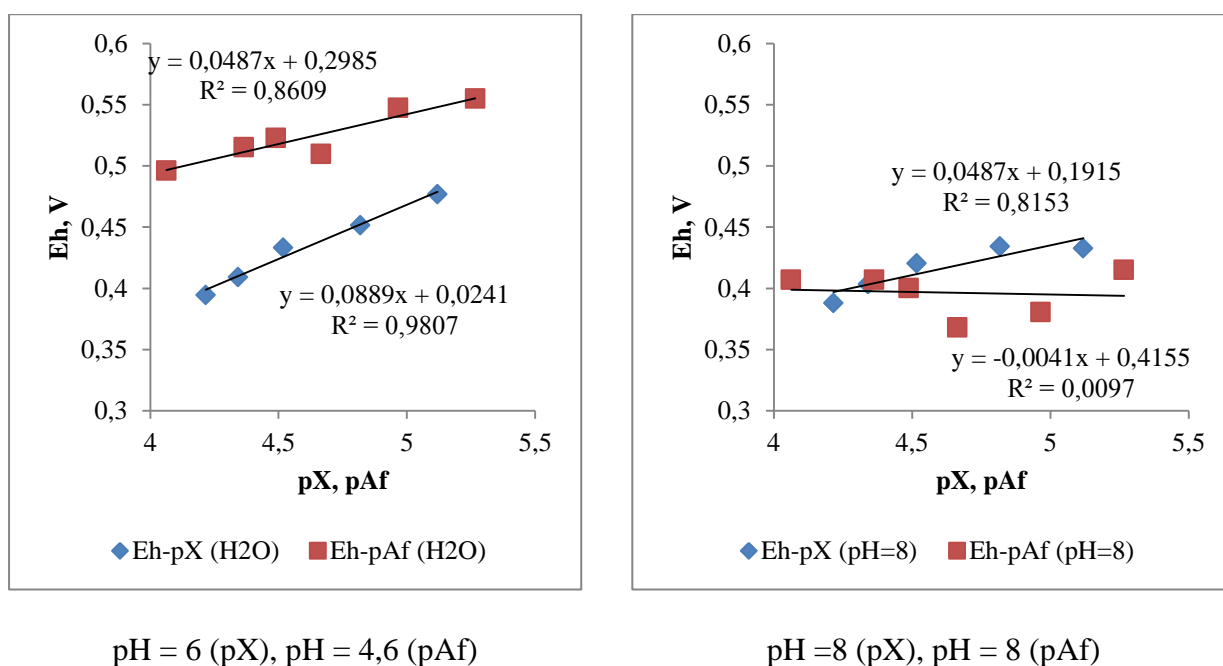
В основе первой методики проведения потенциометрических исследований сфалеритового электрода лежит положение, вытекающее из практики флотации медно-цинковых и полиметаллических руд, которое сначала предполагает процесс окисления поверхности зерен минерала, начинающийся уже на стадии измельчения руды, а затем –

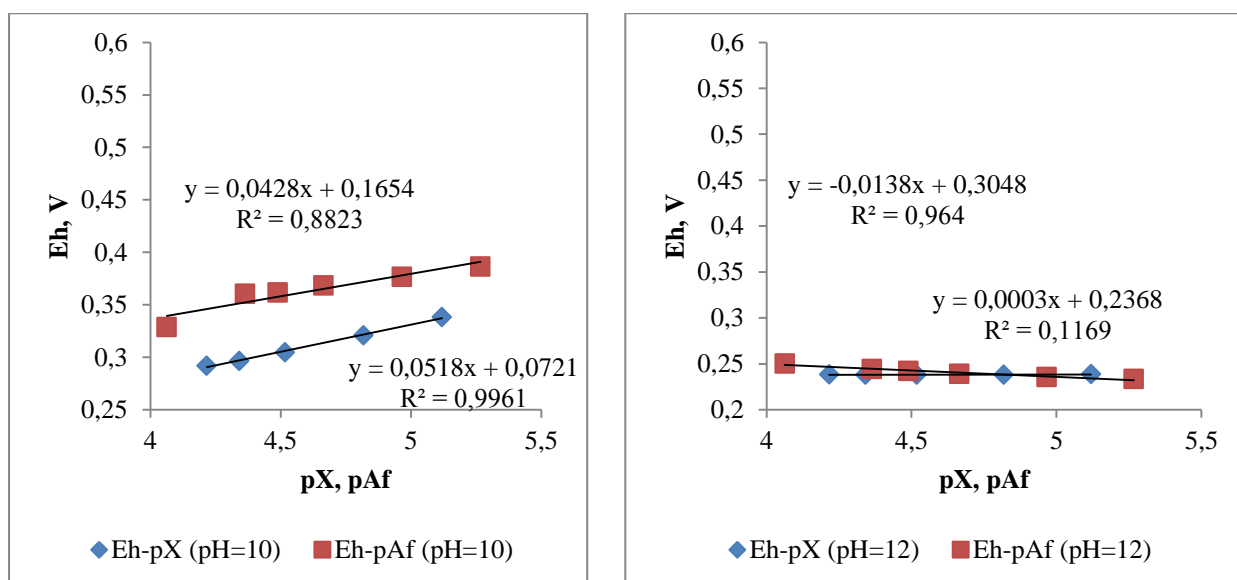
взаимодействие поверхности зерен с собирателем. Условно такое поведение минерала может быть схематично представлено ниже.



Согласно данной схеме, процесс взаимодействия тиоловых собирателей отвечает гипотезе Шведова [144, 145, 3], а сама реакция образования либо ксантогената, либо дитиофосфата цинка является реакцией замещения.

Как известно [33, 78, 79, 9, 10, 11, 22], ксантогенат- ионы являются слабыми восстановителями, а окисление дитиофосфат- ионов до их дисульфидов происходит в более жестких, чем ксантогенат- ионов до молекул диксантогенида [78, 84, 123, 126, 127]. Поэтому в работе было изучено влияние концентраций и тех и тех ионов на окислительно-восстановительный потенциал рабочих растворов. Результаты исследований представлены на рисунке 3.16.





pH = 10,55 (pX), pH = 10,15 (pAf)

pH = 12,0 (pX), pH = 12,0 (pAf)

Рис. 3.16 Зависимость окислительно-восстановительного потенциала растворов от отрицательного логарифма концентраций ксантогенат- (pX) и дитиофосфат (pAf) ионов в их растворах с различным значением pH

Анализ полученных экспериментальных зависимостей потенциала платинового электрода от концентрации как ксантогенат-, так и дитиофосфат- ионов при различных значениях pH рабочих растворов показал, что в ксантогенатсодержащих растворах наблюдается линейная зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом раствора и отрицательным логарифмом концентрации ксантогенат- ионов. Такая зависимость является практически функциональной для растворов, приготовленных на дистиллированной воде ($R^2 = 0,98$), для растворов с pH = 10 ($R^2 = 0,996$). Для растворов с pH = 8 сохраняется вид зависимости, хотя и с меньшим корреляционным отношением $R^2 = 0,815$, а при pH = 12 отсутствует влияние концентрации ксантогенат- ионов на окислительно-восстановительный потенциал раствора ($R^2 = 0,12$).

Отсюда следует, что в дистиллированной воде, в слабощелочных и щелочных растворах бутилового ксантогената калия с ростом его концентрации окислительная способность раствора уменьшается. Для растворов с pH = 12 окислительная способность раствора этого собирателя не зависит от его концентрации и остается постоянной, определяемой значением pH раствора.

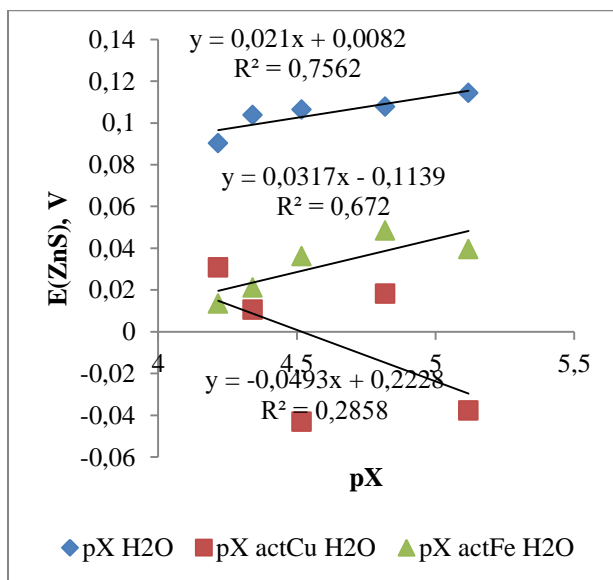
При замене бутилового ксантогената калия на дибутилдитиофосфат натрия в рабочих растворах, приготовленных на дистиллированной воде, характер зависимости сохраняется тем

же, что и в ксантогенатсодержащих растворах ($R^2 = 0,88$). При этом, значения окислительно-восстановительного потенциала больше примерно на 0,1 В, чем в первых растворах. При $pH = 8$ исследованная зависимость перестает быть линейной; при $pH = 10$ вновь становится линейной ($R^2 = 0,8$), а при $pH = 12$ меняет свое направление на противоположное ($R^2 = 0,96$). То есть с ростом концентрации дитиофосфат-ионов в растворах с $pH = 12$ происходит, хотя и не значительный рост, ОВП.

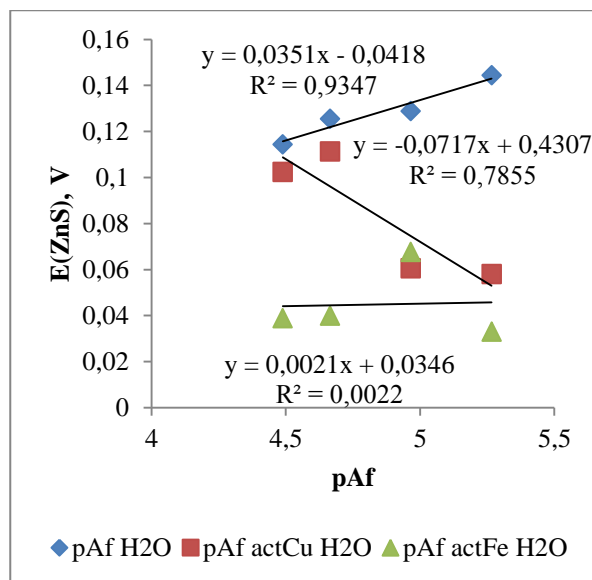
Таким образом, выполненные исследования влияния концентраций ксантогенат- и дитиофосфат-ионов в растворах с различным значением pH принципиально подтвердили ранее полученные закономерности, установленные И.А.Каковским, показывающие, что ксантогенат-ионы являются более сильным восстановителем, чем дитиофосфат-ионы, что отражено на соответствующих диаграммах термодинамической стабильности, рассмотренных выше. Однако, в сильнощелочных растворах их окислительно-восстановительные свойства практически одинаковы.

Из дальнейшего рассмотрения технологических схем флотации медно-цинковых руд [42] следует, что процесс активации флотации сфалерита сульфатом меди осуществляется либо в коллективном, либо в медно-цинковом цикле флотации, которые протекают либо в нейтральной, либо в слабо щелочной среде. В этом случае, сначала производят агитацию сфалерита с сульфатом меди, а затем с собирателем. Такому порядку подачи реагентов во флотации соответствует методика выполнения второй серии опытов при проведении потенциометрических исследований сфалеритового электрода. На рисунке 3.10 представлены результаты измерений электродного потенциала сфалеритового электрода, сначала помещенного в раствор сульфата меди(II) и находящегося в нем 5 минут, а затем, после изъятия его из раствора и подсушки поверхности электрода бумажным фильтром, перемещенного в раствор одного из собирателей. Кроме сульфата меди(II), в данной серии опытов использован сульфат железа(II). Исходные концентрации сульфатов меди(II) и железа(II) в растворах, в которые сначала помещался сфалеритовый электрод были равны 0,1%, что соответствовало $[CuSO_4] = 4,4 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л и $[FeSO_4] = 4,6 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л.

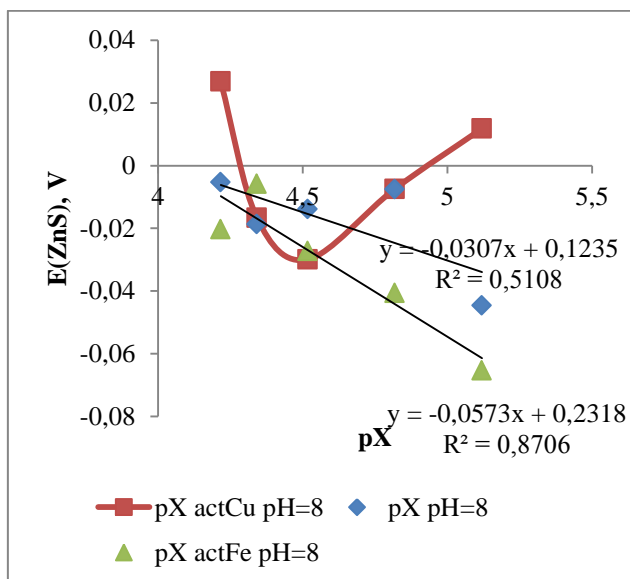
На рисунке 3.17 представлены результаты измерений электродного потенциала сфалеритового электрода, выполненных согласно второй методике.



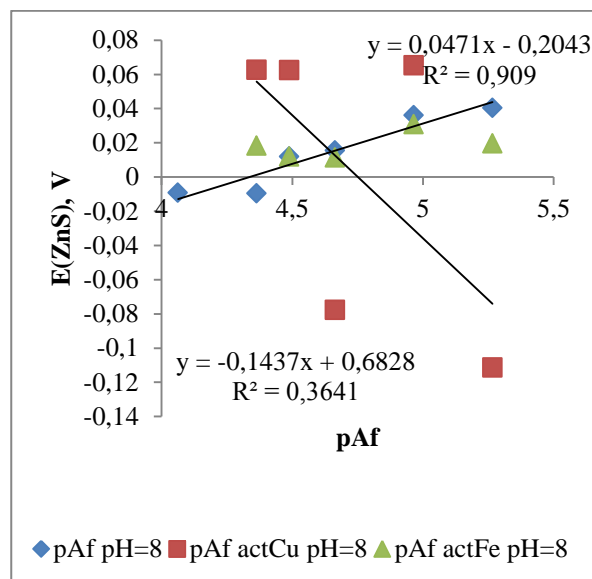
Дистиллированная вода (pX)



Дистиллированная вода (pAf)



Исходное pH = 8 (pX)



Исходное pH = 8 (pAf)

Рис. 3.17 Зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от отрицательного логарифма концентраций ксантогинат- (pX) и дитиофосфат (pAf) ионов в их растворах с различным значением pH после взаимодействия поверхности электродов с катионами меди(II) или железа(II)

Анализ рисунка показывает, что предварительное помещение сфалеритового электрода в растворы либо сульфата меди(II), либо сульфата железа(II), приготовленные на

дистиллированной воде, при дальнейшем взаимодействии поверхности электрода с ксантогенат- ионами, при тех же pH растворов, приводит к смещению потенциала электрода в отрицательную область их значений, по сравнению со случаями, когда электрод сразу помещался в раствор собирателя.

Необходимо отметить, что более четко проявилась зависимость между потенциалом электрода, поверхность которого предварительно взаимодействовала с раствором сульфата железа(II) ($R^2 = 0,67$), и концентрацией ксантогенат- ионов, чем в случае предварительной обработки поверхности электрода раствором сульфата меди(II) ($R^2 = 0,29$).

Это согласуется с характером полученных теоретических зависимостей электродного потенциала сфалерита в ксантогенатсодержащих растворах, представленных на диаграммах состояния “ $\text{ZnS} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ ” (рис. 3.4), “ $\text{ZnS}[\text{CuS} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-]$ ” (рис. 3.5) и “ $\text{ZnS}[\text{FeS} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-]$ ” (рис.3.6), при условии окисления сульфидной серы минерала до элементной. На указанных диаграммах потенциал межфазного перехода $\text{ZnS} - \text{Zn}(\text{SSOC}_4\text{H}_9)_2$ лежит выше, чем аналогичные потенциалы переходов $\text{ZnS}[\text{CuS} - \text{CuSSOC}_4\text{H}_9]$ (рис.) и “ $\text{ZnS}[\text{FeS} - \text{Fe}(\text{SSOC}_4\text{H}_9)_2]$ ” и не зависит от pH.

При переходе от растворов бутилового ксантогената калия к растворам дибутилдитиофосфата натрия, так же приготовленных на дистиллированной воде, четкой зависимости между электродным потенциалом сфалеритового электрода, предварительно помещенного в растворы тех же сульфатов металлов и концентрацией дитиофосфат- ионов во всем диапазоне их значений не прослеживается. Хотя, если исключить из рассмотрения наиболее высокое значение концентрации дитиофосфат- ионов, равное $8,7 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, для случая предварительной активации поверхности электрода катионами меди(II), проявляется рост значений потенциала с ростом концентрации дитиофосфат- ионов в рабочих растворах ($R^2 = 0,79$), который менее четко проявился и в растворах, содержащих ксантогенат- ионы ($R^2 = 0,29$). Для случая предварительного взаимодействия поверхности сфалеритового электрода с катионами железа(II), зависимости потенциала электрода от концентрации дитиофосфат- ионов не наблюдается.

При pH рабочих ксантогенатсодержащих растворов, равном восемь (pH = 8), зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода, поверхность которого предварительно контактировала с раствором сульфата меди(II), от отрицательного логарифма концентрации ксантогенат- ионов не носит линейного характера. В области значений pH равных 5,266 – 4,517 потенциал электрода убывает с ростом концентрации ксантогенат- ионов, а затем, с ростом pH до 4,216 – возрастает. Для электрода, предварительно находящегося в растворе сульфата железа(II), зависимость его потенциала от pH носит линейный,

возрастающий характер. Т.е. с ростом концентрации ксантогенат-ионов значение электродного потенциала растет.

Переход от ксантогенат- содержащих растворов с $\text{pH} = 8$ к дитиофосфатсодержащим растворам с тем же значением pH показал, что для электрода, предварительно находящегося в растворе сульфата меди(II), при его переносе в дитиофосфатсодержащие растворы наблюдается еще больший разброс значений электродного потенциала, не позволяющий строго проследить линейный характер связи $E(\text{ZnS}) - \text{pAf}$, а для электрода, поверхность которого обработана раствором сульфата железа(II), практически нет различия в значениях электродного потенциала электрода с обработанной сульфатом железа(II) и с необработанной поверхностью при одних и тех же концентрациях дитиофосфат- ионов.

Таким образом, с учетом результатов потенциометрических исследований сфалеритового электрода в растворах сульфатом меди(II) и железа(II) при сопоставимых значениях их pH (нейтральной и слабощелочной, параграф 3.2.3), показавших не только термодинамически но и экспериментально возможность взаимодействия поверхности сфалеритового электрода с катионами Cu^{2+} и Fe^{2+} , установлено, что поверхность сфалеритового электрода, предварительно помещенного в растворы указанных сульфатов металлов, может взаимодействовать как с ксантогенат-, так и с дитиофосфат- ионами в близкой к нейтральной и слабощелочной среде.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Выполненные расчеты ионных равновесий над осадками гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) показали, что при дозировании в операции флотации колчеданных медно-цинковых руд медного, цинкового или железного купоросов, в зависимости от pH жидкой фазы пульпы, в реакциях взаимодействия продуктов гидролиза одного из купоросов с минеральным комплексом руд могут участвовать простые катионы металлов ($\text{pH} = 8$, Cu^{2+} , CuOH^+ ; Zn^{2+} ; Fe^{2+} , FeOH^+), молекулы гидроксидов металлов ($\text{pH} = 10$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$; $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$), и их гидроксокомплексы ($\text{pH} = 12$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$; $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$). Такое взаимодействие окажет свое влияние на возможные процессы активации сфалерита или изменение химической природы поверхности минерала, и, как следствие, отразится на возможности формирования необходимого для флотации сорбционного слоя тиольных собирателей на поверхности минерала.
2. Результаты исследований осадкообразования гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) при внесении в щелочные известковые растворы сульфатов указанных металлов показали зависимость образования осадков от природы катиона, входящего в состав сульфата, исходной концентрации сульфата металла и pH раствора (жидкой фазы). Полученные результаты могут

служить экспериментальным обоснованием применения распределительных диаграмм гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II) при анализе ионного состава жидкой фазы минеральных суспензий и пульп, содержащих сфалерит в щелочной области pH.

3. Термодинамическим анализом возможности протекания взаимодействия сфалерита с простыми катионами меди(II) и железа(II), молекулами их гидроксидов и низших и высших гидроксокомплексов, находящихся в жидкой фазе сфалеритовой суспензии в равновесии с осадками гидроксидов меди(II) или железа(II) образовавшимися при добавлении в щелочную суспензию одного из купоросов меди или железа показано, что в случае дозирования в суспензию медного купороса в стандартных условиях термодинамически возможно только протекание реакций взаимодействия сфалерита с катионами Cu^{2+} и CuOH^+ . В условиях соответствующих наличию осадков гидроксидов меди(II) и цинка в минеральных суспензиях сфалерита становится термодинамически возможным протекание реакций взаимодействия сфалерита с $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ как при $\text{pH} = 10$, так и $\text{pH} = 12$. В случае дозирования в суспензию железного купороса в стандартных условиях термодинамически возможно только протекание реакций взаимодействия сфалерита с высшими гидроксокомплексами железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. В условиях соответствующих наличию осадков гидроксидов железа(II) и цинка в минеральных суспензиях сфалерита термодинамически возможно протекание только реакций взаимодействия сфалерита с $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ и при $\text{pH} = 10$, и $\text{pH} = 12$.
4. Установленная экспериментально зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от концентрации катионов Cu^{2+} и CuOH^+ в растворах сульфата меди в дистиллированной воде и с pH, близким к нейтральным экспериментально подтверждает термодинамическую возможность протекания процесса активации сфалерита данными катионами; для родственных катионов железа(II) такая зависимость проявляется только в растворах сульфата железа(II) с pH, близким к нейтральному; при $\text{pH} = 10$ растворов сульфатов проявилась неоднозначность влияния их ионно-молекулярного состава на электродный потенциал сфалеритового электрода; в случае медь(II)содержащих растворов потенциалопределяющими ионами являются катионы Cu^{2+} , а для железо(II)содержащих растворов - анионы $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$; при $\text{pH} = 12$ практически функционально проявилась связь концентрации анионов $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ с электродным потенциалом сфалеритового электрода.
5. Выполненный термодинамический анализ взаимодействия неактивированного сфалерита и активированного катионами меди(II) или железа(II) с бутиловыми ксантогенатом или дитиофосфатом щелочных металлов показал, что взаимодействие поверхности неактивированного сфалерита как с ксантогенат-, так и с дитиофосфат- ионами на начальном этапе окисления минерала в слабо щелочной минеральной суспензии, при

флотационных концентрациях любого из рассмотренных собирателей в жидкой фазе термодинамически невозможно; при наличии в жидкой фазе сфалеритовой суспензии ионов одного из собирателей во всем диапазоне его концентраций термодинамически вероятен процесс образования дисульфида; активация сфалерита катионами меди(II) способствует образованию на поверхности активирующей пленки ковеллина сорбционного слоя собирателя смешанного состава; в случае использования бутилового ксантогената калия - это бутиловый ксантогенат меди(I) и диксантогенид, а в случае использования дибутилдитиофосфата натрия – дибутилдитиофосфат меди(I) и дисульфид $((C_4H_9O)_2PSS)_2$; такой состав сорбционного слоя собирателя на поверхности активированного сфалерита сохраняется и в более щелочных средах; наличие на поверхности зерен сфалерита пленки пирротина, образующейся в результате взаимодействия сфалерита с растворимыми соединениями железа(II) термодинамически не приводит к образованию химической формы собирателя либо в виде бутилового ксантогената железа(II), либо в виде дибутилдитиофосфата железа(II); в этом случае образование дисульфидов термодинамически возможно.

6. Результаты потенциометрических исследований сфалеритового электрода в растворах двух тиоловых собирателей при разных значениях pH установлено, что электродный потенциал сфалеритового электрода зависит от концентрации как ксантогенат-, так и дитиофосфат- ионов. Т.е. и ксантогенат-, так и дитиофосфат- ионы в определенных условиях являются потенциалопределяющими ионами. Это свидетельствует о возможном взаимодействии поверхности электрода с указанными ионами. Полученные экспериментально зависимости электродного потенциала сфалеритового электрода от pA_f позволяют предположить, что в определенных условиях, соответствующих pH растворов дитиофосфата натрия, равных pH дистиллированной воды, $pH = 8$ и $pH = 12$ происходит взаимодействие поверхности электрода с дибутилдитиофосфат- ионами, хотя в литературе отсутствуют свидетельства о возможности образования осадка дибутилдитиофосфата цинка.

7. Экспериментально установлена возможность взаимодействия поверхности сфалеритового электрода предварительно помещенного в растворы сульфатов меди(II) или железа(II) как с ксантогенат-, так и с дитиофосфат- ионами в растворах pH которых близка к нейтральной и слабощелочной.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТИРУЕМОСТИ СФАЛЕРИТА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРОКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ

Основным промышленным минералом цинка является сфалерит, который входит в состав минерального комплекса медно-цинковых, свинцово-цинковых и полиметаллических руд месторождений России.

При обогащении таких руд флотацией с использованием широко известных собирателей (ксантогенаты, дитиофосфаты) возникают технологические трудности, проявляющиеся в качестве цинкового, медного и свинцового концентратов и уровне извлечения цинка в них. Получаемые при флотации цинк содержащих руд цинковые концентраты, как правило, содержат 45–56 % цинка, не более 1–3,5 % меди и 5–12 % железа.

Влияние на качественные показатели работы обогатительной фабрики могут оказывать колебания в вещественном составе поступающих в переработку руд, а также существующие реагентные режимы их флотации. Все это в полной мере относится и к изучению влияния расхода собирателя на флотацию сфалерита [1–4].

В зависимости от вещественного состава цинковой обманки, ее разновидностей, могут меняться и флотационные свойства сульфида свинца. Лучшей флотирuemостью характеризуется маложелезистый сфалерит. Увеличение содержания железа в кристаллической решетке сфалерита приводит к повышению способности окисляться и как следствие к снижению его флотационного извлечения.

Известно, что сфалерит может флотироваться по-разному. Природная активация сфалерита может наблюдаться, как в самом месторождении в результате окисления сульфидных медных минералов, особенно вторичных, так и в технологических процессах, например при измельчении. Активации сфалерита способствуют наличие водорастворимых медных минералов ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

С технологической точки зрения требуется менять флотоактивность сфалерита, именно поэтому в циклах флотации для повышения извлечения сфалерита дозируют известный активатор – медный купорос [2, 4, 13, 14, 17]. Активация происходит в результате обмена катионов цинка кристаллической решетки сфалерита на катионы меди с образованием на поверхности сфалерита сульфида меди(II) CuS . Предварительная активация сфалерита ионами меди увеличивает сорбцию собирателя и повышает прочность его закрепления на минерале.

Депрессорами цинковой обманки являются цианид, цинковый купорос, сернистый натрий в сочетании с цинковым купоросом, сульфит и тиосульфат натрия в сочетании с сернистым натрием и цинковым купоросом и другие реагенты-подавители [1–4, 16–18].

Помимо концентрации ионов меди, времени активации рН, типа и расхода собирателя, на флотацию сульфидных минералов оказывают влияние ионный состав и окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы пульпы [1–4, 5, 21]. Указанные факторы влияют и на кинетику флотации минералов [6, 24].

Изучению действия разных классов сульфгидрильных собирателей на флотацию сульфидных минералов, а также исследованиям, направленным на совершенствование технологии флотации медно-цинковых и полиметаллических руд России посвящены работы авторов [24, 31], что свидетельствует об актуальности проблемы исследования.

Теоретические аспекты влияния природы тиольных собирателей, используемых в практике обогащения полиметаллических и медно-цинковых руд на формирование сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен сфалерита, и влияние на этот процесс ионов меди(II), цинка и железа(II), подаваемых в виде купоросов данных металлов в различные операции флотации рассмотрены в главе 3.

Целью исследований, описанных ниже, явилось исследование флотируемости пробы сфалерита, минеральный состав которой приведен в главе 2, бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия в известковой среде и анализ кинетики его флотации этими собирателями с точки зрения распределения по фракциям флотируемости.

4.1 Особенности флотируемости сфалерита при использовании в качестве собирателей ксантогенатов и дитиофосфатов щелочных металлов

Основными собирателями при флотации медно-цинковых колчеданных руд являются ксантогенаты и дитиофосфаты щелочных металлов [3]. Поэтому в качестве собирателей при флотации сфалерита в работе были использованы бутиловый ксантогенат калия и бутиловый дитиофосфат натрия.

Влияние природы сульфгидрильного собирателя на флотируемость сфалерита изучалось на его навесках флотационной крупности. Методика подготовки минерала к проведению флотационных опытов описана в параграфе 2.5 главы 2. Схема проведения флотационных опытов представлена на рисунке 2.12 той же главы.

На рис.4.1 представлены результаты флотации сфалерита флотационной крупности бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия при одних и тех же расходах собирателей и одинаковых значениях рН жидкой фазы. Время флотации составило 288 с.

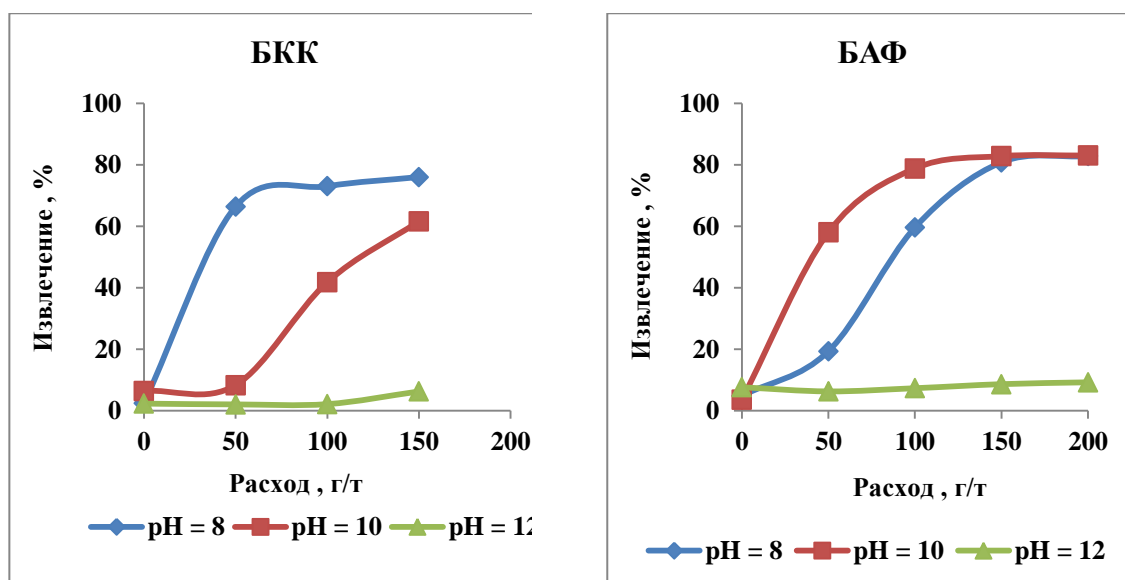


Рис. 4.1 Влияние расходов бутилового ксантогената калия (БКК) и дибутилдитиофосфата натрия (БАФ) на флотуемость сфалерита при pH жидкой фазы минеральной суспензии 8, 10 и 12.

Из рисунка следует, что при использовании в качестве собирателя бутилового ксантогената калия, при pH жидкой фазы, равной 8 и 10, наблюдается рост извлечения сфалерита с ростом расхода собирателя. При этом, при pH = 8 максимальное извлечение сфалерита в пенный продукт наблюдается уже при расходе собирателя 50 г/т, а при pH = 10 извлечение минерала только начинает расти с ростом расхода собирателя от 50 г/т до 150 г/т. При pH = 12 флотации сфалерита не происходит, т.е. при данном значении pH = 12 известь полностью депрессирует флотацию сфалерита.

При флотации сфалерита с добавлением бутилового дитиофосфата натрия лучшая флотация минерала протекает при pH = 10, хотя конечное извлечение сфалерита в пенный продукт при расходе дибутилдитиофосфата натрия 150 г/т одинаково как при pH = 10, так и pH = 8.

Несмотря на депрессию флотации сфалерита при pH = 12, депрессирующее действие извести на неактивированный сфалерит проявляется больше при использовании бутилового ксантогената калия, чем бутилового натрия.

Исходя из приведенных результатов можно сказать, что бутиловый дитиофосфат натрия оказывает большее собирательное действие на неактивированный сфалерит по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия.

На рисунке 4.2 представлены зависимости извлечения сфалерита в пенный продукт флотации от pH жидкой фазы минеральной суспензии при использовании тех же собирателей - бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия при их различных расходах.

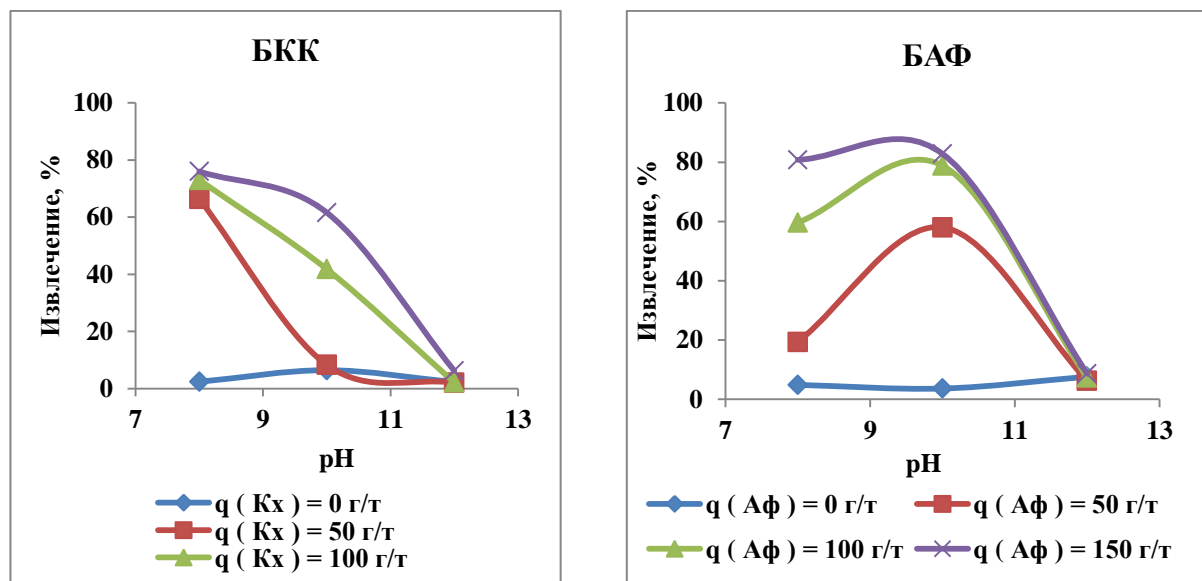


Рис. 4.2 Зависимость извлечения сфалерита от pH жидкой фазы минеральной суспензии при использовании бутилового ксантогената калия (БКК) и дибутилдитиофосфата натрия (БАФ)

Из рис. 4.2 следует, что, если при флотации бутиловым ксантогенатом калия наблюдается закономерное монотонное снижение флотируемости сфалерита с ростом pH жидкой фазы, то при флотации сфалерита с бутиловым дитиофосфатом натрия та же зависимость носит экстремальный характер. Наибольшее извлечение сфалерита достигается при $pH = 10$. Для более детального прояснения влияния природы тиолового собирателя на флотируемость сфалерита были построены и проанализированы графики зависимости извлечения сфалерита от мольного расхода каждого из собирателей. Как известно, грамм-молекулярный вес бутилового ксантогената калия равен 188 г, а дибутилдитиофосфата натрия – 264 г. Поэтому более правильным будет сравнение зависимостей извлечения сфалерита не от массовых расходов каждого собирателя, а от г-мольных.

На рисунке 4.3 изображены зависимости извлечения сфалерита в пенный продукт флотации от г-мольного расхода каждого собирателя при исследованных значениях pH жидкой фазы минеральной суспензии.

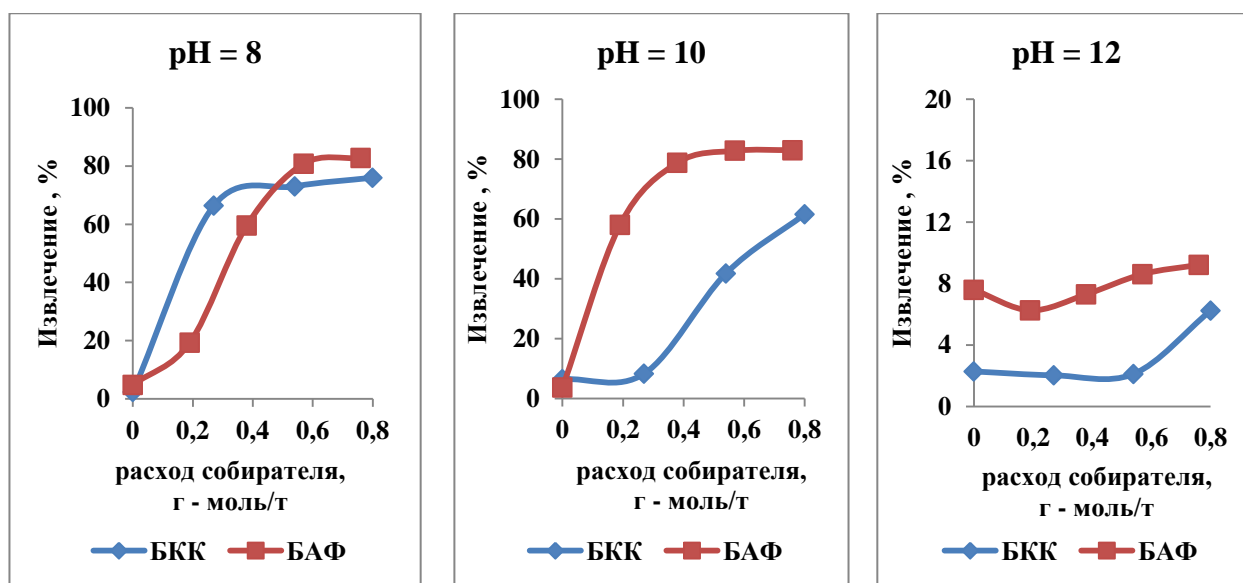


Рис.4.3 – Зависимость извлечения сфалерита флотационной крупности от мольного расхода бутилового ксантогената калия (БKK) и дибутилдитиофосфата натрия (БАФ) при рН = 8, 10 и 12

Проведенные исследования показали, что при рН = 8 бутиловый ксантогенат калия, в целом, оказывает большее собирательное действие по сравнению с дибутилдитиофосфатом натрия. Это следует из левой части рисунка 4.3, отражающего зависимость флотируемости сфалерита от мольного расхода исследованных собирателей. Однако при близких высоких мольных расходах двух собирателей дитиофосфат проявляет более сильные собирательные свойства, чем ксантогенат.

При переходе от рН флотации, равной 8 к рН = 10, дибутилдитиофосфат натрия обладает большим собирательным действием, чем бутиловый ксантогенат калия. Это проявляется во всем диапазоне мольных расходов собирателей.

При высокой щелочности пульпы (рН = 12) наблюдается глубокая депрессия флотации сфалерита, при использовании как первого, так и второго собирателем. Хотя депрессия флотации сфалерита известна при использовании бутилового ксантогената натрия более глубокая, чем при использовании дибутилдитиофосфата натрия.

Таким образом, выполненные исследования флотируемости сфалерита двумя наиболее распространенными в практике селективной флотации медно-цинковых и полиметаллических руд двумя тиоловыми собирателями – бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия показали, что сила указанных собирателей при флотации сфалерита по разному проявляется в зависимости от рН жидкой фазы минеральной суспензии в известковой среде. Наиболее сильно это проявляется при флотации сфалерита при рН = 10, где

наблюдается более высокая флотуемость сфалерита дибутилдитиофосфатом натрия по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия.

4.1.1 Кинетика флотации неактивированного сфалерита флотационной крупности при различных рН и расходах бутилового ксантогената калия и дитиофосфата натрия

Для более детального изучения влияния природы собирателя на флотуемость сфалерита флотационной крупности были выполнены исследования кинетики флотации сфалерита двумя исследуемыми собирателями.

Влияние типа собирателя нашло свое отражение в кинетике флотации сфалерита ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия. На рисунках 4.4 – 4.6 изображена кинетика флотации сфалерита двумя исследуемыми собирателями при рН = 8, 10 и 12.

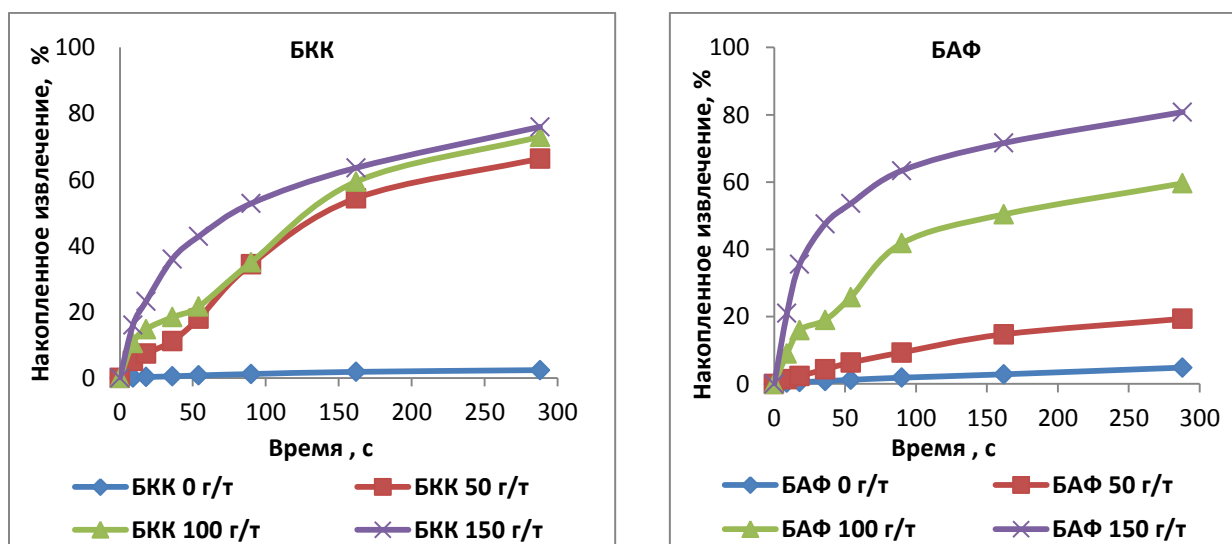


Рис.4.4 – Кинетика флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия (БКК) и дибутилдитиофосфатом натрия (БАФ) при рН=8

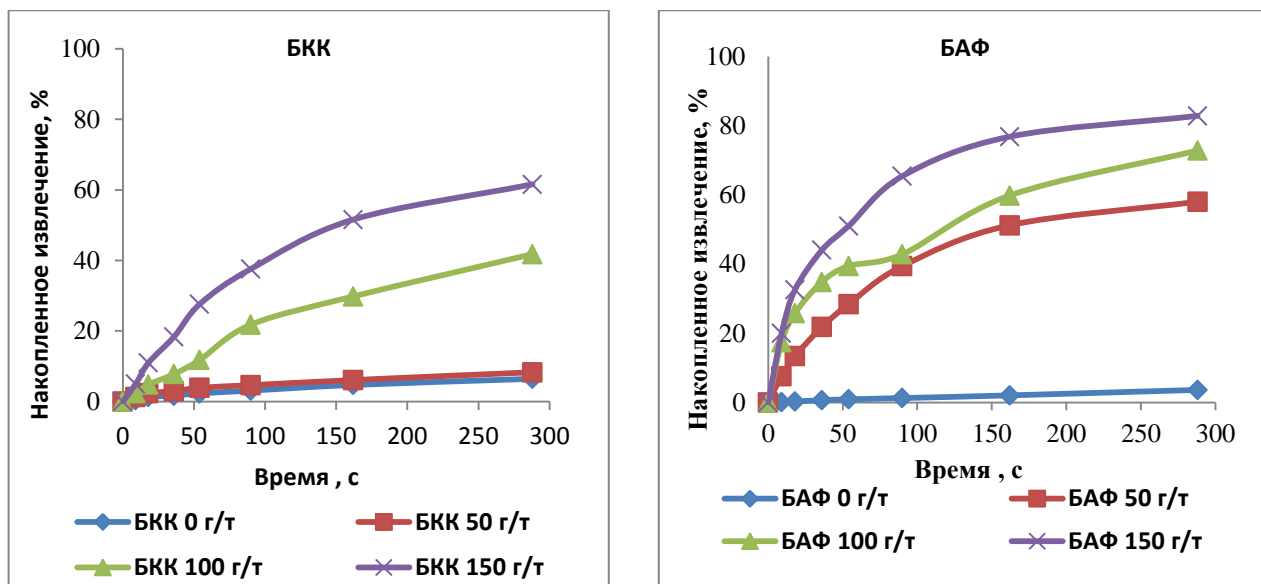


Рис.4.5 – Кинетика флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия (БКК) и дибутилдитиофатом натрия (БАФ) при рН=10

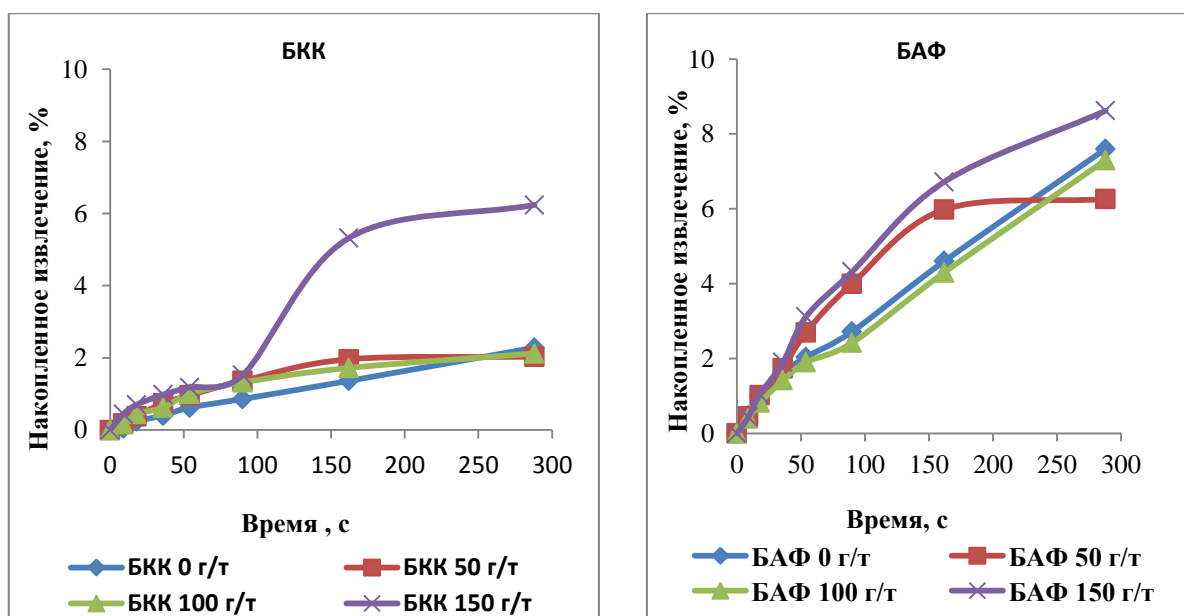


Рис.4.6 – Кинетика флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия (БКК) и дибутилдитиофатом натрия (БАФ) при рН=12

Анализ кинетических кривых показал, что с увеличением времени и расхода собирателя извлечение сфалерита в пенный продукт закономерно повышалось. В зависимости от типа собирателя разным было, как абсолютное извлечение, так и скорость его изменения во времени.

В отсутствии собирателя сфалерит не флотировался при всех рН.

Кинетика флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия при $pH=8$ показала, что его расходах 50, 100 и 150 г/т с увеличением времени флотации с 9 до 288 с извлечение минерала в пенный продукт возрастало с 5,2 до 66,4%, с 10,6 до 73,0% и с 16,0 до 76,0%. Кинетические кривые были достаточно близкими, особенно при расходах собирателя 50 и 100 г/т.

Другим был вид кинетических кривых при использовании в дибутилдитиофосфата натрия. При том же изменении времени флотации извлечение сфалерита увеличивалось с 1,4 до 19,3%, с 9,0 до 59,6% и с 21,0 до 80,8% при соответствующих расходах 50, 100 и 150 г/т. То есть влияние расхода дибутилдитиофосфата натрия было более динамичным по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия.

При $pH=10$ кинетика флотации была другой, чем при $pH=8$. Так, при расходах 50, 100 и 150 г/т с увеличением продолжительности флотации с 9 до 288 с извлечение сфалерита повышалось с 1,28 до 8,3%, с 2,4 до 41,8% и с 5,0 до 61,6% при его флотации бутиловым ксантогенатом калия. Лучшая кинетика наблюдалась при флотации сфалерита дибутилдитиофосфатом натрия. Так, при том же времени флотации и расходах указанного собирателя, извлечение было выше и изменялось с 7,6 до 58,0%, с 17,4 до 72,8% и с 20,0 до 82,8%. То есть, дибутилдитиофосфат натрия при $pH=10$ явился более эффективным собирателем чем ксантогенат, что выразилось не только в абсолютных извлечениях сфалерита, но и в его кинетике флотации.

В сильно щелочной среде ($pH=12$) кинетика флотации сфалерита была близкой к линейной, а уровень извлечения минерала, как отмечалось ранее, был крайне низким.

Как следует из рисунка 4.3, сопоставимая химическая активность собирателей проявляется при расходе бутилового ксантогената калия 100 г/т (0.53 г-м/т) и дибутилдитиофосфата натрия – 150 г/т (0.57 г-м/т). Поэтому на рис.4.7 представлены кинетики флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия при их эквивалентных мольных расходах при $pH = 8$ и 10.

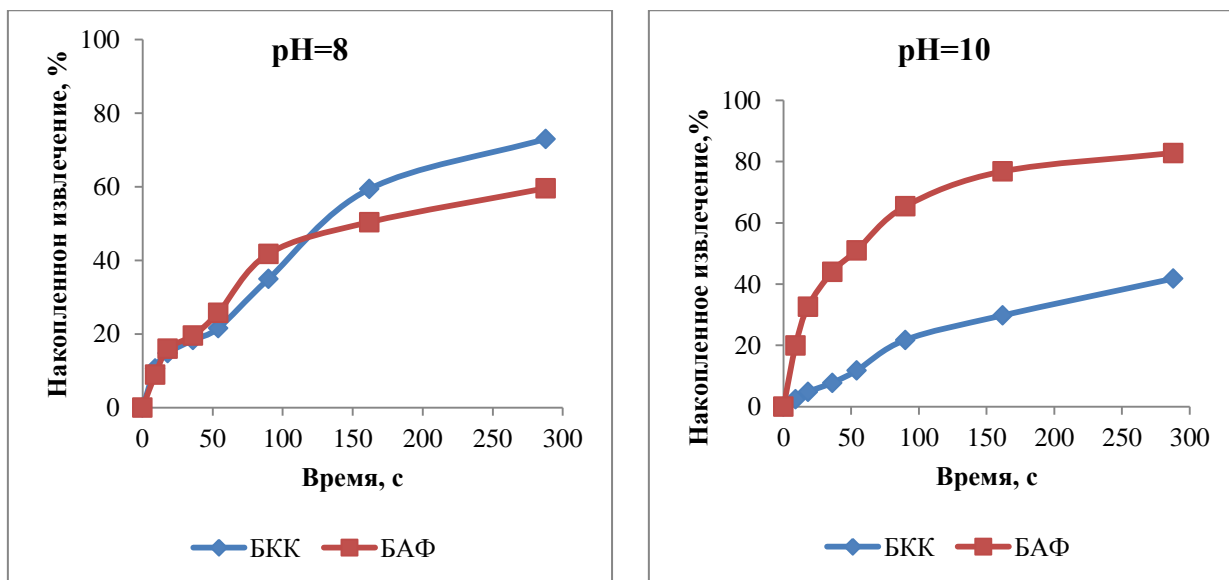


Рис. 4.7 Кинетика флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия при их сопоставимых мольных расходах при $\text{pH} = 8$ и 10.

Сравнение кривых кинетики флотации сфалерита, полученных при сопоставимых мольных расходах собирателей, показало, что при pH минеральной суспензии равной восьми начальные участки кинетических кривых флотации сфалерита, полученные как с использованием ксантогената, так и дитиофосфата близки друг к другу и только участки, полученные при времени флотации больше 150 с начинают проявлять свое различие. К концу времени флотации такое различие в накопленном извлечении сфалерита в пенный продукт достигло 13,4%. Это характеризует бутиловый ксантогенат калия как более сильный собиратель, по сравнению с дибутилдитиофосфатом натрия при флотации сфалерита в известковой среде при $\text{pH} = 8$.

При переходе к $\text{pH} = 10$ наблюдается обратная картина. В этих условиях флотации сфалерита в более щелочной известковой среде дибутилдитиофосфат натрия проявил себя как более сильный собиратель по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия.

Таким образом, результаты исследования кинетики флотации двумя использованными в работе тиольными собирателями подтвердили зависимость силы собирателя от pH минеральной суспензии, выбор значений которого определялся режимами проведения отдельных операций флотации в коллективно-селективной схеме флотации колчеданной медно-цинковой руды.

Анализ вида кинетических кривых, полученных при различных значениях pH, показал, что такие кривые далеки от кривых, в случае, если кинетика флотации сфалерита подчинялась бы кинетике Белоглазова [116]. Это свидетельствует о том, что во флотируемых навесках сфалерита после их обработки растворами и ксантогената и дитиофосфата образуются коллективы зерен минерала (фракции), обладающие различной флотируемостью, проявляющейся в различных скоростях флотации каждой фракции минералов, характеризующейся узким диапазоном значений константы скорости флотации [121, 122].

Для дальнейшего анализа кинетики флотации сфалерита была использована программа «Spectr», (НИТУ «МИСиС», Шехирев Д.В), позволившая рассчитать спектры флотируемости сфалерита, при использовании в качестве собирателя либо ксантогената калия, либо дитиофосфата натрия при разных значениях pH минеральной суспензии [172, 173].

Влияние типа собирателя, его расхода и pH нашло отражение в распределении сфалерита по фракциям флотируемости, изображенной на рисунке 4.8 – 4.10.

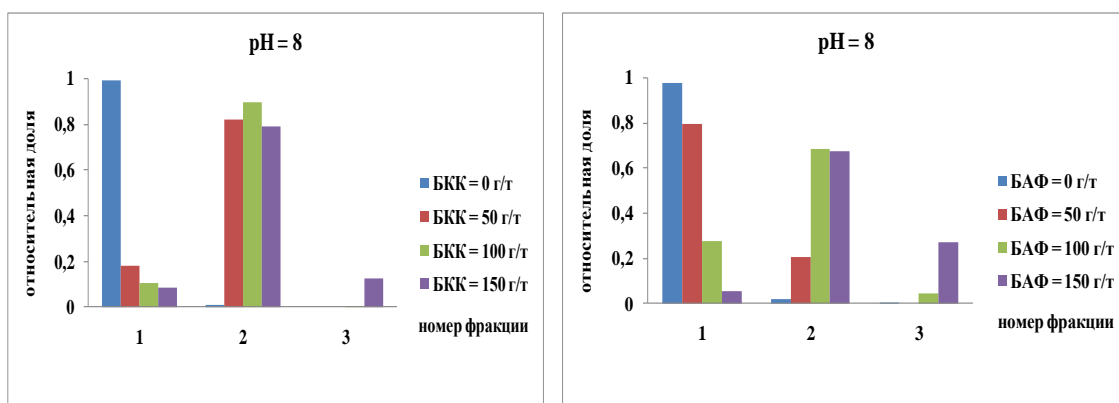


Рис. 4.8 Гистограмма спектров флотируемости сфалерита бутиловым ксантогенатом калия (БКК) и дибутилдитиофосфатом натрия (БАФ) при pH = 8.

Под условным номером фракции понимается диапазон значения константы скорости флотации. Для трудно флотируемых фракций 1 – $K = 0,0001-0,01 \text{ мин}^{-1}$, средне флотируемых фракций 2 – $K = 0,01-1 \text{ мин}^{-1}$ и легко флотируемых фракций 3 – $K = 1-100 \text{ мин}^{-1}$

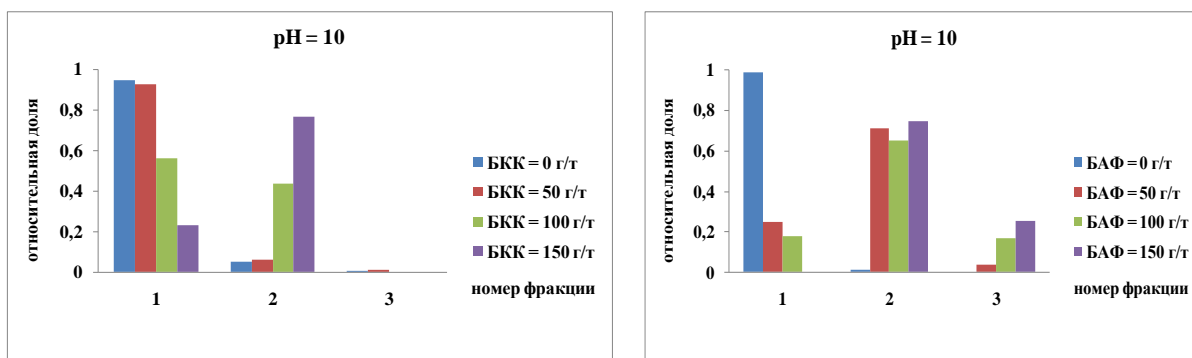


Рис. 4.9 Гистограмма спектров флотуемости сфалерита бутиловым ксантогенатом калия (БКК) и дибутилдитиофосфатом натрия (БАФ) при рН = 10.

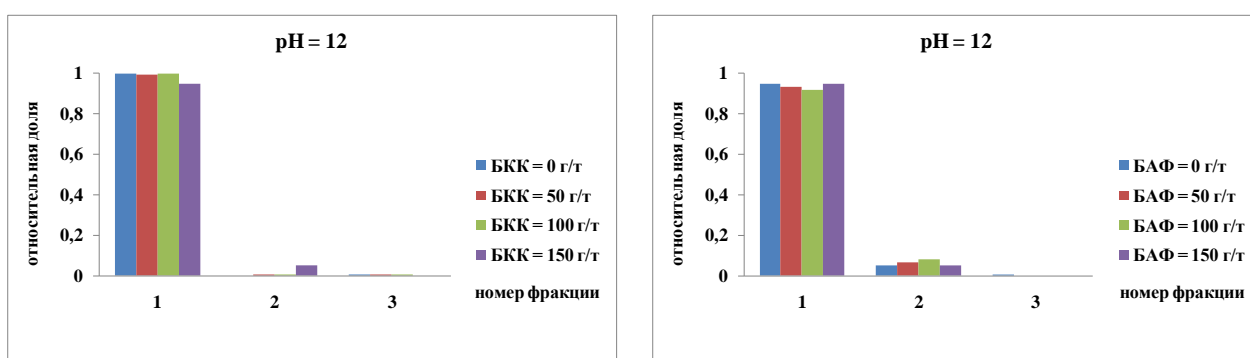


Рис. 4.10 Гистограмма спектров флотуемости сфалерита бутиловым ксантогенатом калия (БКК) и дибутилдитиофосфатом натрия (БАФ) при рН = 12.

Анализ рисунков показал, что при естественной флотации сфалерита без собирателя было выявлено, что его основная масса сосредоточена в трудно флотуемых фракциях (доля 0,98) с константой скорости флотации $K = 0,0001 - 0,01 \text{ мин}^{-1}$, именно этим можно объяснить низкое извлечение сфалерита в отсутствии собирателей

Другой вид спектра был получен (рис. 4.8), когда вели флотацию с использованием сульфидрильных собирателей. Так, при флотации бутиловым ксантогенатом калия в слабощелочной среде при $\text{pH} = 8$ основное количество сфалерита была сосредоточено в среднефлотуемых фракциях 2 с константой скорости флотации $K = 0,01 - 1 \text{ мин}^{-1}$.

В отличие от предыдущего случая, спектр флотуемости неактивированного сфалерита бутиловым дитиофосфатом натрия при том же значении рН зависел от расхода собирателя. С увеличением расхода дибутилдитиофосфата натрия с 50 до 150 г/т доля трудно флотуемых фракций уменьшалась с 0,8 до 0,05 при соответствующем повышении доли средне и легко флотуемых фракций.

В целом, при $\text{pH}=8$ доля средне флотуемых фракций при флотации сфалерита

дибутилдитиофосфатом была ниже, а легко флотируемых фракций выше по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия. Доля легко флотируемых фракций была ничтожно мала.

Несколько иной была кинетика флотации сфалерита при $pH=10$ (рис. 4.9). При флотации бутиловым ксантогенатом калия, доля трудно флотируемых фракций сфалерита была значительно выше по сравнению с соответствующей долей при его флотации в слабощелочной среде при $pH = 8$ за счет чего произошло закономерное сокращение доли средне флотируемых фракций минерала. Данная закономерность проявлялась в меньшей степени с увеличением расхода собирателя.

Флотация сфалерита дибутилдитиофосфатом натрия, в отличие от бутилового ксантогената калия, наоборот привела к тому, что доля трудно флотируемых фракций снизилась по сравнению с $pH = 8$, а кинетика извлечения минерала определялась средне флотируемыми фракциями 2 с константой скорости флотации $K = 0,01-1 \text{ мин}^{-1}$, доля которых находилась на уровне 0,7–0,8. Повышение расхода дибутилдитиофосфата натрия не сказывалось на изменении доли этих фракций и приводило к повышению доли легко флотируемых фракций.

Как было отмечено ранее, в сильно щелочной среде ($pH = 12$) наблюдалась депрессия флотации сфалерита. Поэтому кинетика флотации сфалерита обоими собирателями была схожей и полностью определялась трудно флотируемыми фракциями, доля которых составляла 0,9–0,99. Отличием между собирателями было присутствие некоторого количества средне флотируемых фракций сфалерита при его флотации дибутилдитиофосфатом натрия, что также согласуется с вышеописанными данными по его извлечению при данном значении pH .

Сравнение фракционного состава сфалерита, сфлотируемого при сопоставимых г-мольных расходах исследованных собирателей (100 г/т или 0,53 г-м/т БКК и 150 г/т или 0,57 г-м/т БАФ) показало, что при $pH = 8$ (рис. 4.8), при флотации ксантогенатом весь минерал сосредоточен в средне флотируемых фракциях. При переходе к дитиофосфату в спектре появляется легко флотируемая фракция, которая практически отсутствует при флотации с ксантогенатом. При $pH = 10$ указанное различие в спектрах флотируемости сфалерита проявилось еще сильнее. В спектре флотируемости минерала ксантогенатом появилась заметная доля трудно флотируемых фракций, а дитиофосфатом – легко флотируемых.

Таким образом, выполненные исследования флотируемости сфалерита, характеристики которого приведены в главе 2, тиоловыми собирателями двух типов – бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия при разных значениях pH в известковой среде показали, что сила указанных собирателей при флотации сфалерита по разному проявляется в зависимости от pH жидкой фазы минеральной суспензии в известковой среде. Наиболее сильно это проявляется при флотации сфалерита при $pH = 10$, где наблюдается более высокая

флотируемость сфалерита дибутилдитиофосфатом натрия по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия.

При флотации бутиловым ксантогенатом калия в слабощелочной среде при $\text{pH} = 8$ основное количество сфалерита была сосредоточено в среднефлотируемых фракциях 2 с константой скорости флотации $K = 0,01\text{--}1 \text{ мин}^{-1}$. В целом, при $\text{pH}=8$, доля средне флотируемых фракций при флотации сфалерита дибутилдитиофосфатом была ниже, а легко флотируемых фракций выше по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия, доля легко флотируемых фракций была ничтожно мала.

Наибольшее различие спектров флотируемости сфалерита первым и вторым собирателем наблюдалось при pH жидкой фазы минеральной суспензии, равной $\text{pH} = 10$.

4.2 Флотируемость сфалерита ксантогенатами и дитиофосфатами в присутствии сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в щелочной известковой среде

Практикой обогащения медно-цинковых руд (глава 2) установлено, что получение качественных цинковых концентратов невозможно без добавления в различные операции флотации реагентов модификаторов флотации сфалерита и пирита. В качестве таких реагентов выступают сульфаты меди(II), цинка и железа(II) в щелочной известковой среде [88,89]. Поэтому были выполнены исследования флотируемости сфалерита в щелочной известковой среде с добавлением в операцию флотации минерала одного из указанных сульфатов металлов.

В предыдущем параграфе показано, что при флотации сфалерита, в зависимости от pH минеральной суспензии, по разному проявляются собирательные свойства бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия. Поэтому влияние каждого из сульфатов меди(II), цинка и железа(II) на флотируемость сфалерита было изучено при флотации минерала и ксантогенатом и дитиофосфатом при $\text{pH} = 8, 10$ и 12 .

Данные исследования проводились по следующей методике.

Пробу сфалерита измельчали в фарфоровой шаровой мельнице без добавления воды и отсеивали на наборе сит с целью выделения класса крупности $-0,074+0,044 \text{ мм}$, который направляли на флотацию. Пенную флотацию вели в лабораторной флотационной машине ФЛ-189 с объемом камеры 100 см^3 .

Сфалерит (5 г) загружали в камеру флотационной машины, перемешивали с водой заданного $\text{pH} = 8, 10, 12$ (известь), затем добавляли один из сульфатов железа(II), меди(II) или цинка, собиратель, пенообразователь и вели флотацию. В качестве собирателя использовали

бутиловый ксантогенат калия или бутиловый дитиофосфат натрия, пенообразователя – метилизобутилкарбинол. Время флотации 288 с или 4.8 минуты.

Ниже представлены результаты исследований.

На рисунках 4.11, 4.12 и 4.13 изображены зависимости извлечения сфалерита от расходов указанных сульфатов металлов при pH минеральной суспензии 8, 10 и 12 при флотации минерала бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия. Расход собирателей составлял 100 г/т.

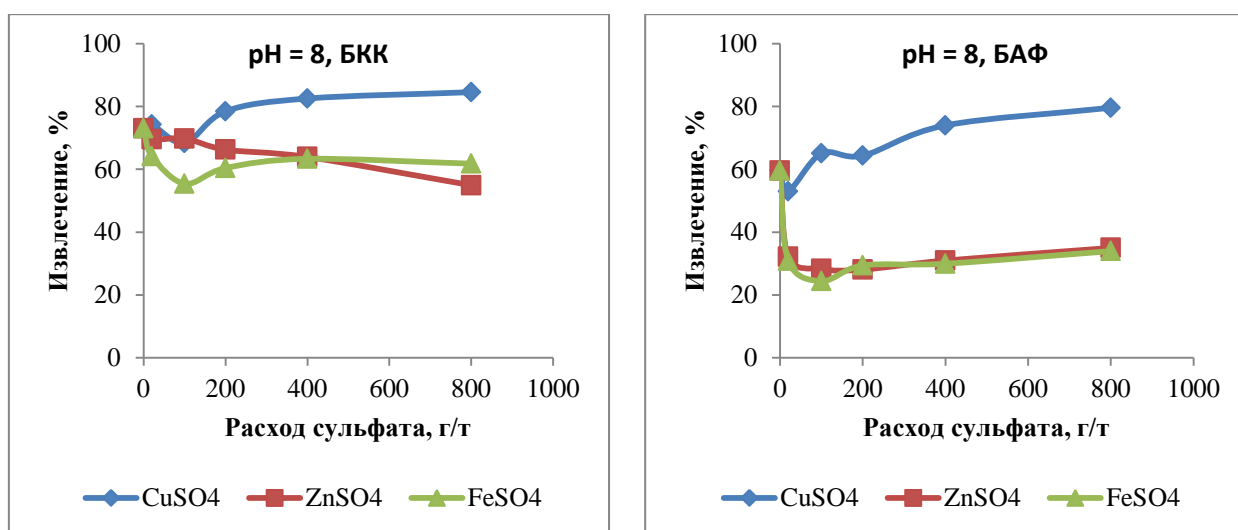


Рис. 4.11 Флотируемость сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расходов сульфата меди(II), цинка и железа(II) при pH = 8.

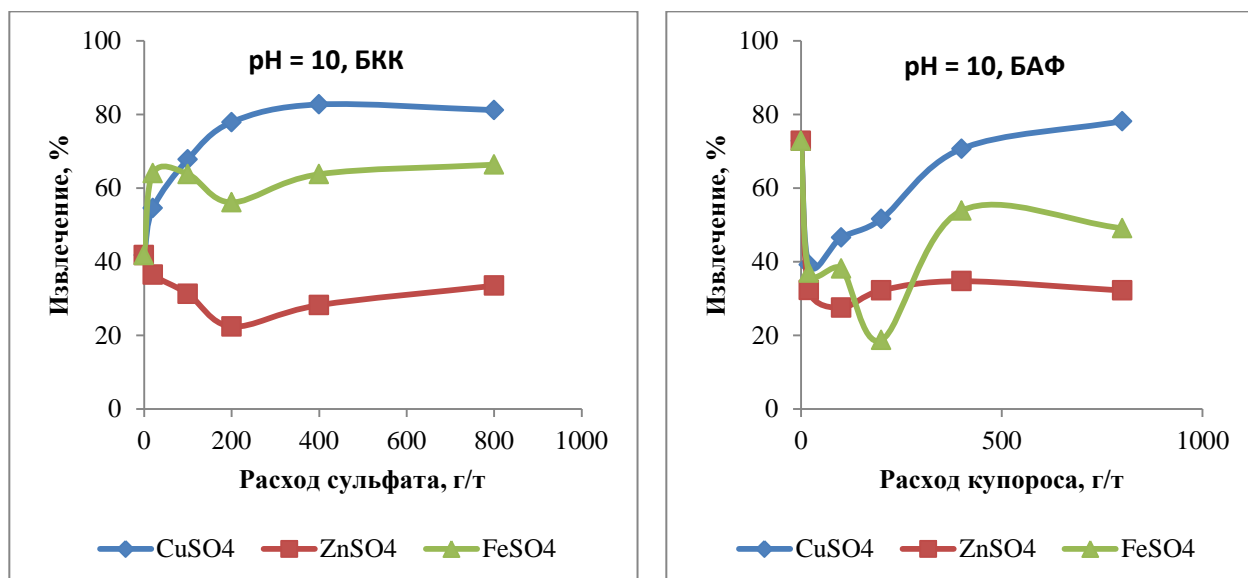


Рис. 4.12 Флотуруемость сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расходов сульфата меди(II), цинка и железа(II) при pH = 10.

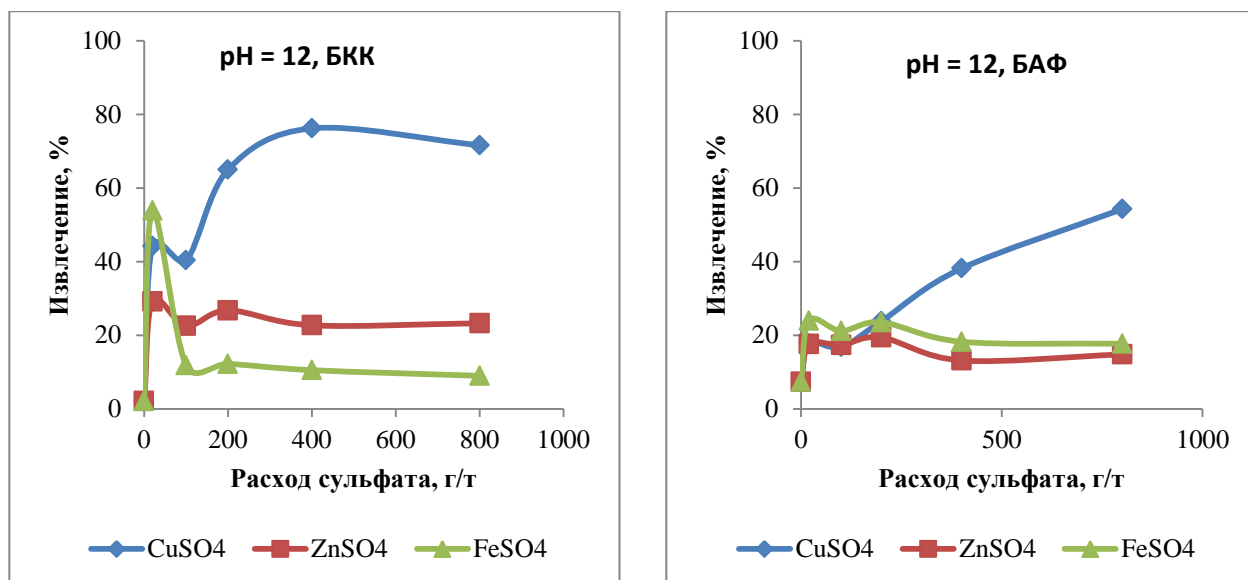


Рис. 4.13 Флотуруемость сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и бутиловым дитиофосфатом натрия в зависимости от расходов сульфата меди(II), цинка и железа(II) при pH = 12.

Совокупный анализ рисунков показывает, что на флотуруемость сфалерита оказывает действие как природа собирателя, так и природа применяемого в экспериментах сульфата металла. При этом, исследованные сульфаты меди(II), цинка и железа(II), в зависимости от pH минеральной суспензии, могут как активировать, так и депрессировать флотацию сфалерита.

Результаты исследований с сульфатом меди(II) согласуются с литературными данными [4,16,17,20]. Говоря о действии сульфата меди(II) на флотацию сфалерита следует отметить, что данные эксперименты полностью подтвердили установленный факт активирующего действие медного купороса на флотуруемость сфалерита [55,56].

Как следует из рис. 4.11, с повышением расхода сульфата меди(II) во флотационной пульпе с 20 г/т до 800 г/т при флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия наблюдалась активация его флотации при всех исследуемых значениях pH. При этом, максимальное извлечение сфалерита (82,5%) достигалось при расходе сульфата меди(II) 400 г/т как при pH=8, так и pH=10 (рис.4.11, 4.12). При том же расходе сульфата меди(II), но при pH = 12 извлечение сфалерита было меньше (76,2%, рис.). Дальнейшее повышение расхода сульфата меди(II) не приводило к повышению извлечения сфалерита при всех значениях pH. Сравнивая

активирующее действие сульфата меди(II) при изученных значениях pH можно сказать, что наиболее сильно оно проявляется при $\text{pH} = 12$. Дозирование данного активатора во флотацию приводит к росту флотируемости цинка с 2% до 76%.

При замене бутилового ксантогената калия на дибутилдитиофосфат натрия активирующее действие сульфата меди(II) проявлялось слабее при всех исследованных значениях pH жидкой фазы. Так, максимальное извлечение сфалерита (79,6%) было получено при расходе сульфата меди(II) 800 г/т и $\text{pH}=8$ (Рис. 4.11). Практически такое же извлечение сфалерита наблюдалось и при $\text{pH} = 10$ (рис. 4.12). Однако, при том же расходе активатора, но при $\text{pH} = 12$ извлечение сфалерита не превышало 54,2%. Необходимо отметить, что при данном значении pH, но при малых расходах сульфата меди(II) 20 г/т наблюдается его резкое депрессирующее действие.

Как следует из рисунков, наиболее сильное активирующее действие сульфата меди(II) на флотацию сфалерита проявлялось при $\text{pH} = 12$ при использовании любого из собирателей.

Таким образом, из сравнения флотируемости сфалерита с указанными собирателями в присутствии сульфата меди(II) в жидкой фазе минеральной суспензии при всех изученных значениях ее pH следует, что при необходимости предотвращения активации флотации сфалерита катионами меди при $\text{pH} = 10$ (медно-цинковая флотация) и $\text{pH} = 12$ (цинковая флотация) следует отдавать предпочтение бутиловому дитиофосфату натрия. При проведении коллективной флотации сульфидов при $\text{pH} = 8$ необходимо отдавать предпочтение бутиловому ксантогенату калия.

Действие сульфата цинка. Из анализа рисунков 4.11 – 4.13 следует, что добавление сульфата цинка во флотационную камеру с суспензией сфалерита перед внесением туда бутилового ксантогената калия при $\text{pH} = 8$ оказывает определенное депрессирующее действие на флотацию минерала.

При замене бутилового ксантогената калия на дибутилдитиофосфат натрия при $\text{pH} = 8$, введение сульфата цинка во флотацию при расходах до 100 г/т оказывает сильное депрессирующее действие на флотируемость сфалерита. Его извлечение в пенный продукт снижается с 59.6% до 24.4%. Дальнейшее повышение расхода реагента не приводит к увеличению депрессии флотации сфалерита.

При переходе к $\text{pH} = 10$ (рис. 4.12) сульфат цинка проявляет большее депрессирующее действие на флотируемость сфалерита, чем при $\text{pH} = 8$, особенно при использовании в качестве собирателя дибутилдитиофосфата натрия. В данном случае депрессирующее действие сульфата цинка наиболее сильно проявляется при его расходе 100 г/т, что приводит к снижению извлечения сфалерита с 73% (флотация без сульфата) до 27.5% (флотация с сульфатом) или на более чем на 45%.

В отличие от первых двух случаев, при $pH = 12$ (рис. 4.13), наблюдается не депрессирующее, а активирующее действие сульфата цинка, наиболее проявляющееся при использовании бутилового ксантогената калия в качестве собирателя.

Таким образом, выполненные исследования действия сульфата цинка на флотируемость сфалерита в известковой среде показали, что наибольшее депрессирующее действие он оказывает при $pH = 10$ независимо от природы используемого собирателя. При $pH = 12$ тот же модификатор не депрессирует, а активирует флотацию сфалерита.

Действие сульфата железа(II). Из рисунка 4.11 следует, что при $pH = 8$ введение в минеральную суспензию сфалерита сульфата железа(II) перед подачей в нее собирателя приводит к депрессии флотации сфалерита. При этом относительное депрессирующее действие реагента проявляется одинаково как при флотации бутиловым ксантогенатом калия, так и дибутилдитиофосфатом натрия. Так при расходе сульфата железа(II) 100 г/т флотируемость сфалерита с ксантогенатом снижается на 17,6%, а с дитиофосфатом – на 21,4%. Наиболее интересно проявляется действие сульфата железа(II) в щелочной ($pH = 10$) и сильно щелочной ($pH = 12$) известковых средах. При $pH = 10$, при флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия введение в минеральную суспензию сфалерита сульфата железа(II) активирует флотацию минерала с 42% до 64%. Наоборот, при флотации с дибутилдитиофосфатом натрия добавка того же реагента приводит к глубокой депрессии сфалерита более чем на 54%.

Еще более неоднозначно действие данного реагента при $pH = 12$. При флотации сфалерита с ксантогенатом, малые расходы реагента сильно активируют сфалерит с 2% до 54%. Дальнейший рост расхода сульфата железа(II) с 20 г/т до 800 г/т устойчиво депрессирует флотацию сфалерита на уровне 10%.

Переход от флотации ксантогенатом к флотации дитиофосфатом при данном значении $pH = 12$ приводит, как и добавление сульфата цинка, к активации флотации сфалерита сульфатом железа(II).

Таким образом, результаты выполненных исследований показали, что, как и ожидалось, природа применяемых при флотации сульфатов меди(II), цинка и железа(II) сказывается на результатах флотации сфалерита как бутиловым ксантогенатом калия, так и дибутилдитиофосфатом натрия. Наиболее неоднозначным является действие сульфата железа(II), которое, в зависимости от его расхода, применяемого собирателя и pH приводит как к активирующему, так и к депрессирующему действию на флотацию сфалерита.

4.2.1 Кинетика флотации сфалерита при различных pH и расходах сульфата меди(II), цинка и железа(II) бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия в щелочной известковой среде

Для объяснения полученных результатов была исследована кинетика флотации сфалерита с использованием примененных сульфатов металлов, собирателей при различных pH среды. На рисунках 4.14 – 4.16 представлены результаты исследования кинетики флотации сфалерита, соответствующие условиям характерных точек кривых флотируемости минерала при pH = 8 (100 г/т каждого сульфата и 100 г/т каждого собирателя), pH = 10 (соответственно 200 г/т и 100 г/т) и pH = 12 (соответственно 20 г/т и 100 г/т).

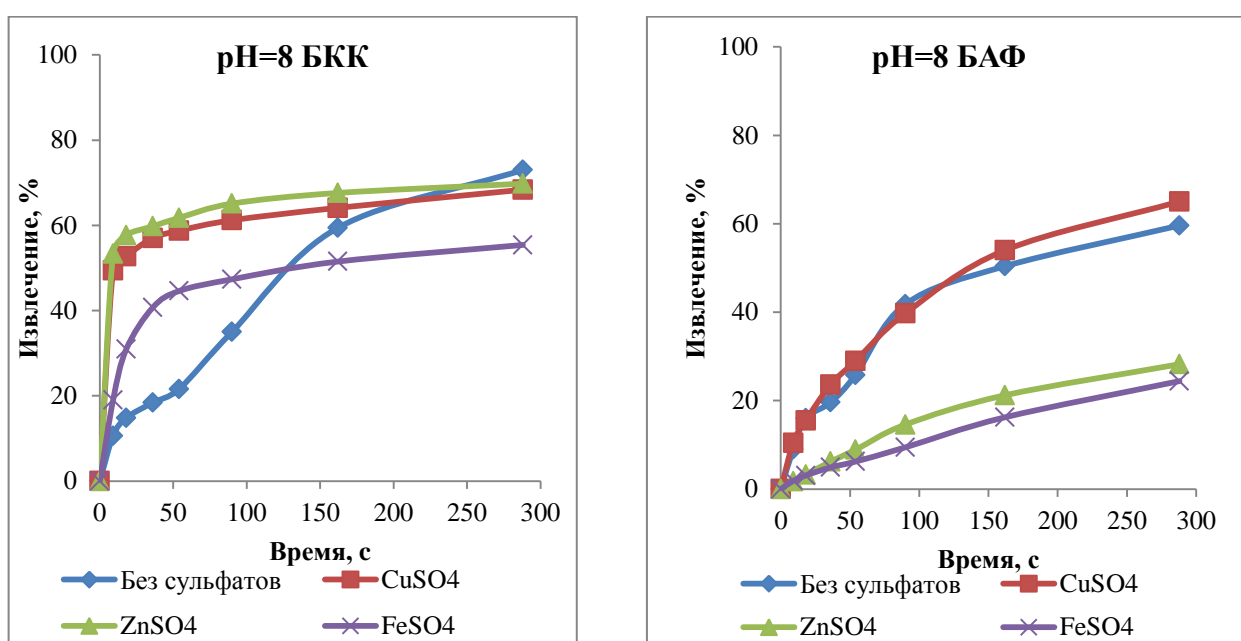


Рис. 4.14 Кинетика флотации сфалерита при расходах сульфатов металлов 100 г/т, бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия 100 г/т при pH = 8

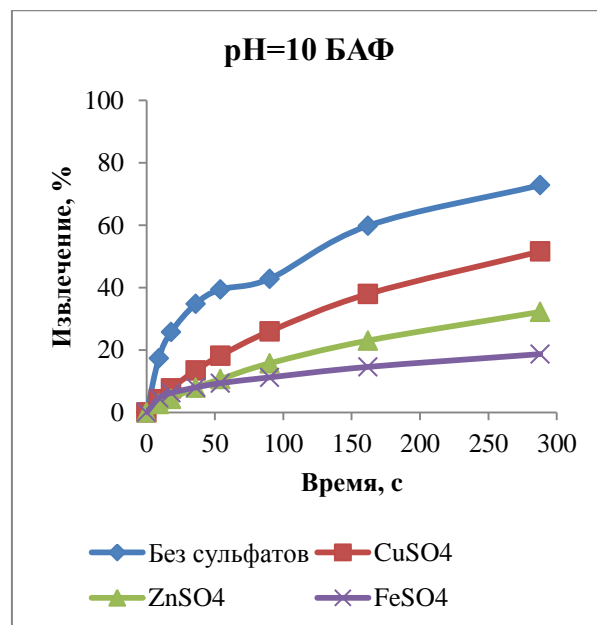
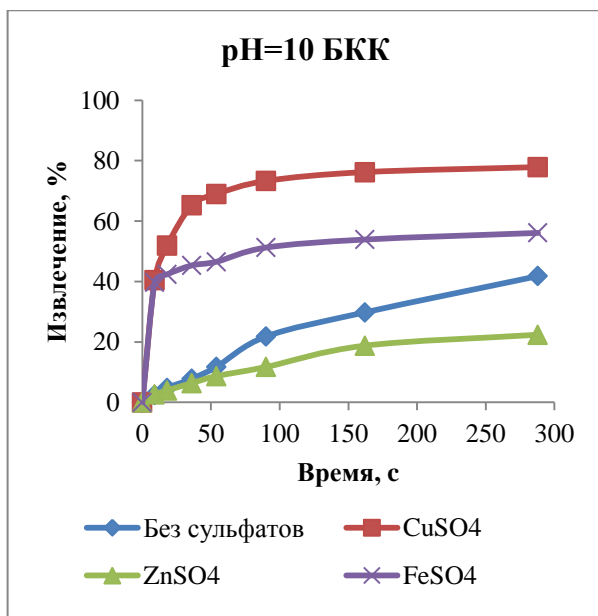


Рис. 4.15 Кинетика флотации сфалерита при расходах сульфатов металлов 200 г/т, бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия 100 г/т при pH = 10

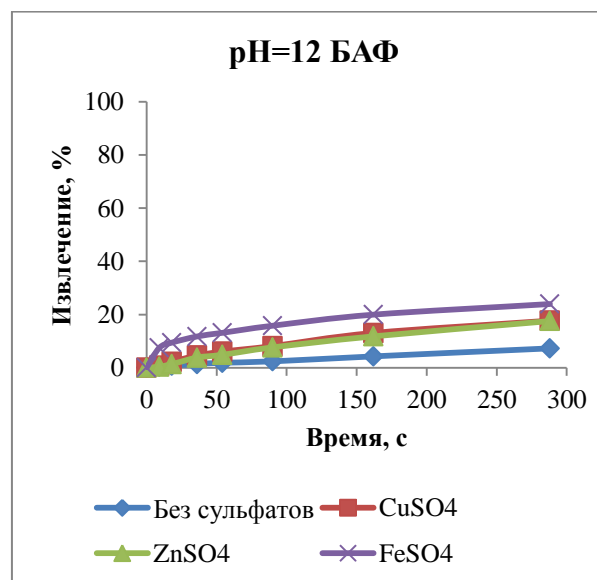
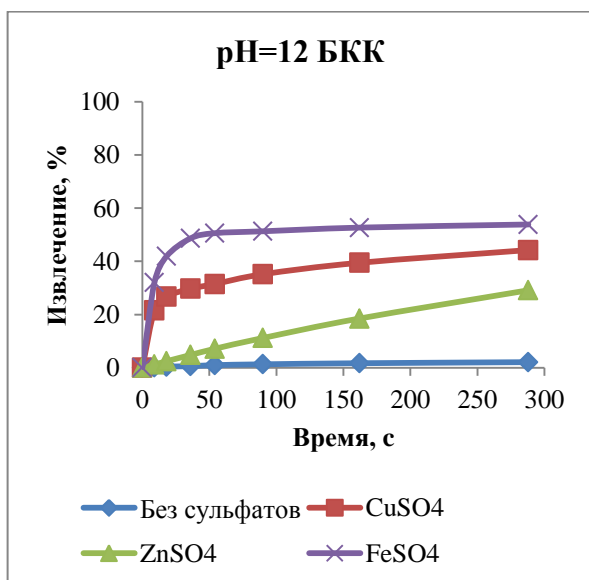


Рис. 4.16 Кинетика флотации сфалерита при расходах сульфатов металлов 20 г/т, бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия 100 г/т при pH = 12

Анализ рисунков 4.14 – 4.16 показывает, что характер кинетических кривых флотуемости сфалерита определяется природой применяемых в экспериментах сульфатов металлов и тиоловых собирателей, использованных в работе.

При применении бутилового ксантогената калия при $pH = 8$ при расходе любого сульфата 100 г/т сфалерита основная его масса флотируется в течение шестидесяти секунд, или одной минуты (рис. 4.14). Так, при использовании сульфата меди(II) извлечение сфалерита за указанное время флотации составило 57,8% при полном извлечении минерала в концентрат за 288 с - 68,4%; для сульфата цинка – соответственно 61.7% и 69.8% и сульфата железа – 44.6% и 55.4%. То есть, за последующие 228 секунд флотировалось не более 10% минерала. Аналогичная кинетика флотации сфалерита наблюдалась и при $pH = 10$ (рис. 4.15) и 12 (рис.4.16) при флотации сфалерита с сульфатами меди(II) и железа(II). И только при явном депрессирующем действии сульфата цинка на флотацию сфалерита кинетика его флотации близка к линейной.

Принципиально другое действие сульфатов металлов наблюдается при флотации сфалерита дибутилдитиофосфатом натрия. Так, при том же значении $pH = 8$, за первые 60 секунд флотации сфалерита с сульфатом меди(II), сфлотировалось всего 29% минерала, а за полное время флотации 288 секунд извлечение минерала составило 65%. Для сульфата цинка – соответственно 8.9% и 28.3% и сульфата железа(II) – 6.2% и 24.4%. Еще более равномерна кинетика флотации с данным собирателем при $pH = 10$ (рис. 4.15) и 12 (рис.4.16)

Такой вид кинетических кривых флотации сфалерита ксантогенатом и дитиофосфатом позволяет предположить наличие во флотируемом сфалерите кинетических фракций разной флотируемости.

Для дальнейшего анализа кинетики флотации сфалерита вновь была использована программа «Spectr», позволяющая рассчитать спектры флотируемости сфалерита флотационного класса крупности при использовании примененных в работе собирателей и сульфатов меди(II), цинка и железа(II).

На рисунках 4.17 – 4.19 приведены гистограммы спектров флотируемости сфалерита, соответствующие кинетикам его флотации, изображенным на рисунках 4.14 – 4.16.

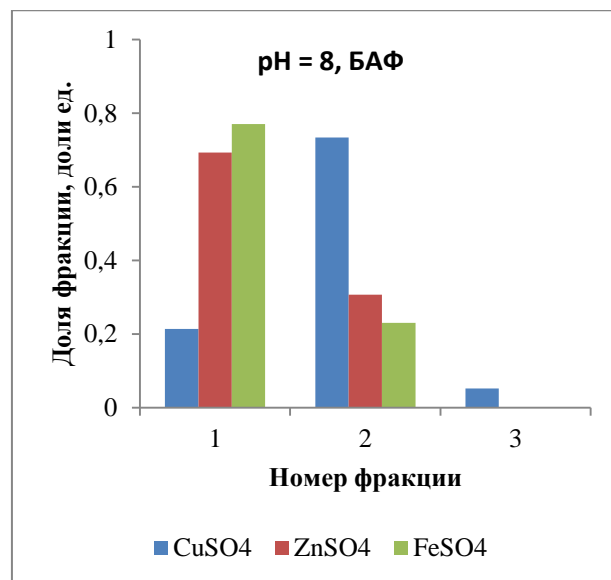
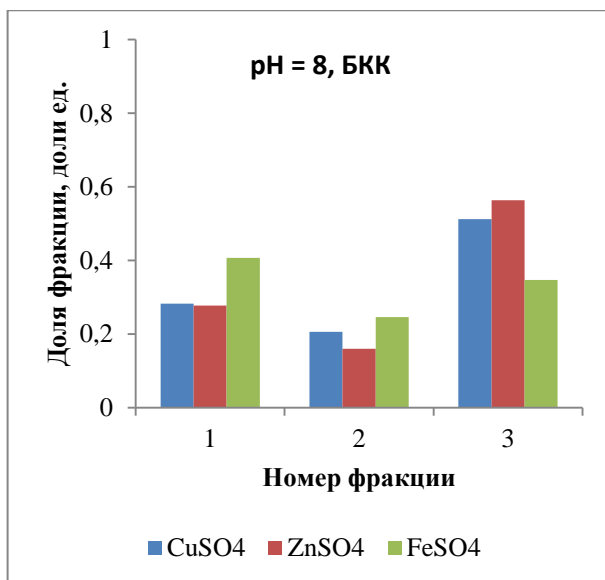


Рис. 4.17 Гистограмма спектров флотуемости сфалерита при pH = 8 и равных расходах сульфатов меди(II), цинка и железа(II) 100 г/т и бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия 100 г/т. 1- ($K = 0,0001-0,01 \text{ мин}^{-1}$), 2- ($K = 0,01-1 \text{ мин}^{-1}$), 3 - ($K = 1-100 \text{ мин}^{-1}$).

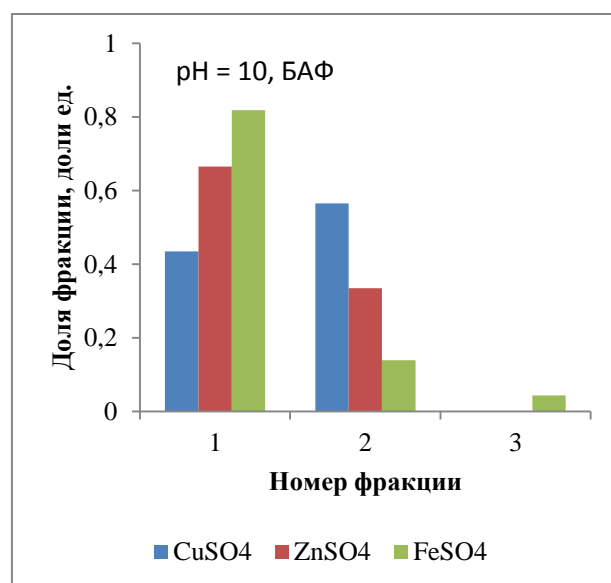
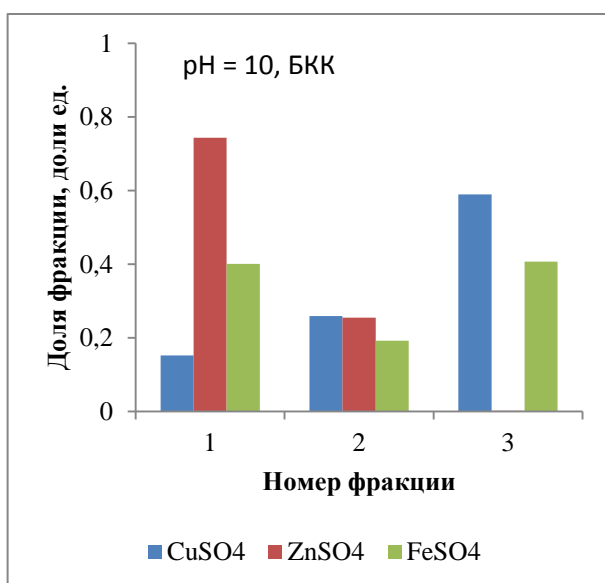


Рис. 4.18 Гистограмма спектров флотуемости сфалерита при pH = 10 и равных расходах сульфатов меди(II), цинка и железа(II) 200 г/т и бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия 100 г/т. 1- ($K = 0,0001-0,01 \text{ мин}^{-1}$), 2- ($K = 0,01-1 \text{ мин}^{-1}$), 3 - ($K = 1-100 \text{ мин}^{-1}$).

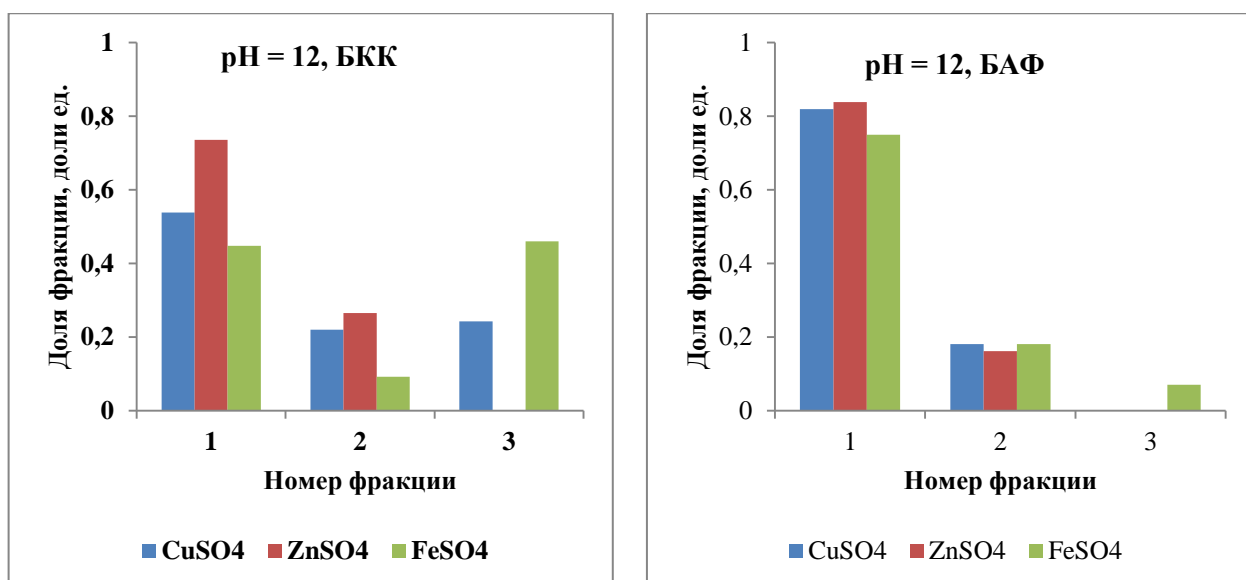


Рис. 4.19 Гистограмма спектров флотуемости сфалерита при рН = 12 и равных расходах сульфатов меди(II), цинка и железа(II) 20 г/т и бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия 100 г/т. 1- ($K = 0,0001-0,01 \text{ мин}^{-1}$), 2- ($K = 0,01-1 \text{ мин}^{-1}$), 3 - ($K = 1-100 \text{ мин}^{-1}$).

Анализ спектров флотуемости сфалерита с использованием бутилового ксантогената калия при рН = 8 показал, что при дозировании во флотацию сфалерита 100 г/т сульфата меди(II) или цинка в спектре, при 100 г/т ксантогената, более половины минерала представлено быстро флотуемыми фракциями, характеризующимися константами скорости флотации $K = 1 - 100 \text{ мин}^{-1}$ доля которых составляет 0.51 и 0.56 относительных единиц. Другим образом проявляет себя сульфат железа(II). При его введении во флотацию доля быстро флотуемых фракций составила всего 0.35 относительных единиц. При этом доля трудно флотуемых фракций ($K = 0.001 - 0.001 \text{ мин}^{-1}$) в первом случае не превышала 0.3 относительных единицы, а во втором – более 0.4.

Перевод от флотации ксантогенатом к флотации дитиофосфатом, при тех же расходах собирателя и сульфатов приводит к качественному изменению спектра флотуемости. В спектрах флотуемости сфалерита практически отсутствуют быстро флотуемые фракции и только введение во флотацию сульфата меди приводит к тому, что основная масса сфалерита представлена его средне флотуемыми фракциями (0.73 относительных единицы). Дозирование во флотацию сульфатов цинка и железа приводит к сосредоточению 0.7 и 0.8 относительных единицы массы всего сфалерита в трудно флотуемых фракциях, то есть обеспечивает депрессию флотации минерала.

Наиболее полно природа сульфата металла проявляется при флотации сфалерита при $pH = 10$. Активирующее действие сульфата меди(II) при его расходе 200 г/т подтверждается тем, что при флотации с ксантогенатом (100 г/т) доля быстрофлотируемых фракций составляет 0.6 относительных единиц, а доля трудно флотируемых – 0.15. Сульфат железа(II) так же оказывает определенное активирующее действие на флотацию сфалерита. В отличие от первых двух, при данных условиях, депрессирующее действие проявляется у сульфата цинка (доля тех же фракций – 0 и 0.74 относительные единицы).

Переход от ксантогената к дитиофосфату при флотации сфалерита при $pH = 10$ приводит к активирующему действию сульфата меди и депрессирующему – сульфата цинка и при данных расходах сульфатов 200 г/т особенно сульфата железа(II). При применении данного модификатора доля трудно флотируемых фракций достигает 0.82 относительных единицы.

Наиболее неоднозначно проявляется действие сульфата железа(II) при $pH = 12$ при ксантогенатной флотации сфалерита. Как показано выше, при малых его расходах данный модификатор активирует флотацию сфалерита. При его расходе 20 г/т доля его быстро флотируемых фракций достигает 0.46 относительных единицы. Повышение расхода до 100 г/т приводит к тому, что весь сфалерит сосредоточен в трудно флотируемых фракциях, доля которых составила 0.88 относительных единицы.

Таким образом, выполненные исследования активирующего и депрессирующего действия медного, цинкового и железного купоросов при флотации сфалерита в известковой щелочной среде бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия позволяют сделать следующие выводы:

- Модифицирующее действие купоросов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита определяется величиной pH создаваемой известью и типом тиольного собирателя – бутиловым ксантогенатом калия или дибутилдитиофосфатом натрия;
- При флотации сфалерита с бутиловым ксантогенатом калия действие купоросов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита меньше всего проявляется при $pH = 8$, при переходе к pH флотации, равном 10 подача во флотацию медного и железного купоросов активирует, а цинкового – депрессирует флотацию сфалерита.
- Активирующее действие железного купороса на флотацию сфалерита наиболее сильно проявляется в сильно щелочной известковой среде при его малых (20 г/т) расходах.
- Наиболее контрастно действие исследованных купоросов меди, цинка и железа проявляется при флотации сфалерита с дибутилдитиофосфатом натрия при $pH = 10$, когда наблюдается активация флотации сфалерита медным, а депрессия – цинковым и железным купоросами.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Флотируемость неактивированного сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия зависит от природы тиолового собирателя и значением pH жидкой фазы минеральной суспензии, создающимся известью. Наиболее сильно это проявляется при флотации сфалерита при $\text{pH} = 10$, где наблюдается более высокая флотируемость сфалерита дибутилдитиофосфатом натрия по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия.
2. Результатами фракционного анализа кинетики флотации неактивированного сфалерита показано, что при флотации бутиловым ксантогенатом калия в слабощелочной среде при $\text{pH} = 8$ основное количество сфалерита сосредоточено в среднефлотируемых фракциях с константой скорости флотации $K = 0,01\text{--}1 \text{ мин}^{-1}$; при флотации дибутилдитиофосфатом доля средне флотируемых фракций минерала была ниже, а легко флотируемых фракций выше по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия. Наибольшее различие спектров флотируемости сфалерита первым и вторым собирателем наблюдалось при pH жидкой фазы минеральной суспензии, равной $\text{pH} = 10$.
3. Модифицирующее действие купоросов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита определяется величиной pH создаваемой известью и типом тиольного собирателя – бутиловым ксантогенатом калия или дибутилдитиофосфатом натрия;
4. При флотации сфалерита с бутиловым ксантогенатом калия действие купоросов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита меньше всего проявляется при $\text{pH} = 8$, при переходе к pH флотации, равном 10 подача во флотацию медного и железного купоросов активирует, а цинкового – депрессирует флотацию сфалерита.
5. Активирующее действие железного купороса на флотацию сфалерита наиболее сильно проявляется в сильно щелочной известковой среде при его малых (20 г/т) расходах.
6. Наиболее контрастно действие исследованных купоросов меди, цинка и железа проявляется при флотации сфалерита с дибутилдитиофосфатом натрия при $\text{pH} = 10$, когда наблюдается активация флотации сфалерита медным, а депрессия – цинковым и железным купоросами.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРООКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

5.1 Описание объекта исследований

Укрупненные лабораторные исследования действия катионов меди(II), цинка и железа(II) в щелочной среде и смесей сульфатов тех же металлов с сернистым натрием выполнялись на

рядовой пробе медно-цинковой колчеданной руды подземной добычи одного из месторождений Урала.

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

Таблица 5.1 – Усредненные характеристики руды.

Наименование руды	Коэффициент крепости по Протодюкову	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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



а)



б)

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

Подготовка пробы к исследованиям проводилась по стандартной методике усреднения и сокращения и дробления валовой пробы массой 250 кг [103] до частных проб массой 1 кг.

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

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

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

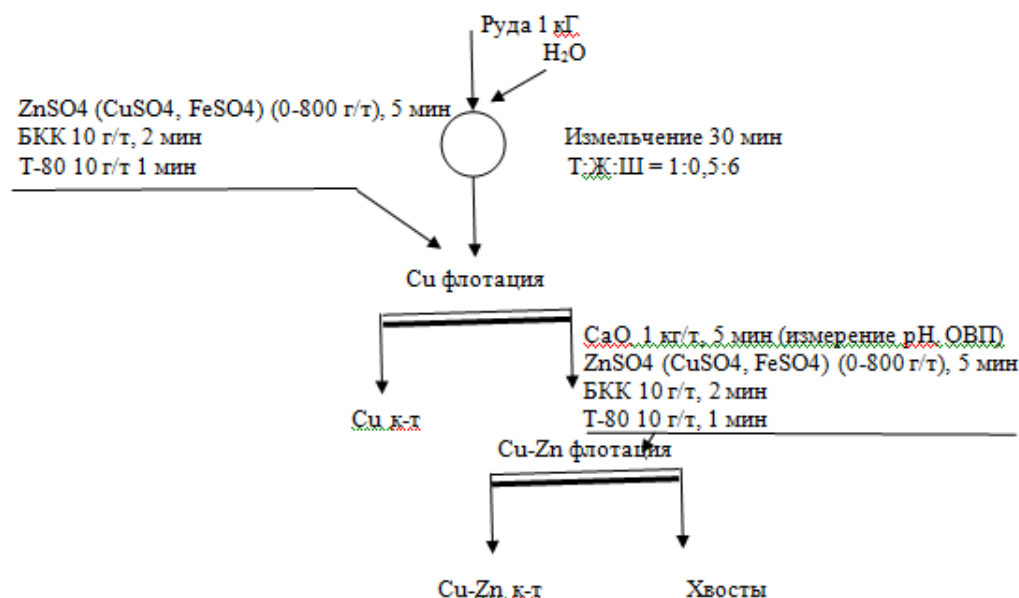


Рисунок 5.2 – Схема и реагентный режим проведения укрупненных лабораторных исследований флотации медно-цинковой руды

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

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

5.2 Исследование влияния катионов цинка(II) на флотацию медно-цинковой колчеданной руды

Как показано в главе 1, основным депрессором флотации сфалерита является смесь цинкового купороса с сернистым натрием в щелочной среде. Поэтому, прежде всего, было изучено действие цинкового купороса и его смеси с сернистым натрием как в операции медной флотации, так и медно-цинковой флотации.

Стандартный режим флотации. В данном случае под «стандартным» режимом флотации проб руды понимается седная и медно-цинковая флотации, в которые не подавались исследованные в работе один из купоросов цинка, меди и железа или их смеси с сернистым натрием. Обе флотации проводились в «голодном режиме» с подачей бутилового ксантогената калия и Т-80 в каждую из флотаций при их расходах 10 г/т руды. В медно-цинковую флотацию подавалась негашеная известь с расходом 1 кг/т руды (рис. 5.2).

В таблицах 5.2 и 5.3 приведены обобщенные результаты флотации медно-цинковой руды в «стандартном режиме». В таблице 5.2 приведены технологические показатели медной флотации, а в таблице 5.3 – медно-цинковой флотации. Извлечение в концентраты посчитаны от питания каждой операции флотации. Количество проб руды, на которых ставились флотационные опыты в «стандартном» режиме – 28 проб.

Таблица 5.2 – Технологические показатели медной флотации

Содержание в руде, %			Выход кон-та, %	Содержание в концентрате медной флотации, %			Извлечение в концентрат медной флотации, %		
Cu	Fe	Zn		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Среднее арифметическое значение									
1,30	22,75	0,76	3,33	8,94	29,28	2,60	27,41	4,62	13,09
Дисперсия									
0,760	6,163	0,114	3,699	20,114	6,618	2,484	314,783	9,573	98,149
Стандартное отклонение									
0,872	2,483	0,337	1,923	4,485	2,572	1,576	17,742	3,094	9,907
Левая граница доверительного интервала среднего арифметического									
0,98	21,83	0,64	2,62	7,28	28,33	2,58	27,20	4,58	12,97
Правая граница доверительного интервала среднего арифметического									
1,62	23,67	0,885	4,05	10,60	30,23	2,62	27,62	4,65	13,21

Из таблицы следует, что среднее содержание меди в пробах руды примерно в два раза выше содержания цинка с превалированием в пробах пирита. По однородности содержания меди и цинка в пробах близки. Об этом свидетельствуют значения дисперсий содержания меди и цинка в пробах ($S^2_{Cu} = 0,760$, $S^2_{Zn} = 0,114$). Наиболее неоднородно содержание железа в пробах ($S^2_{Fe} = 6,163$). Несмотря на то, что целью данной операции в существующих схемах флотации колчеданных медно-цинковых руд является извлечение флотоактивных минералов меди в голову процесса [43], из анализа таблицы следует неустойчивость ведения данной операции в «стандартном» режиме флотации меди. Об этом свидетельствует наибольшее значение дисперсии извлечения меди в концентрат флотации ($S^2_{Cu} = 314,783$).

Тем не менее, при ведении медной флотации в «стандартном» режиме среднее значение извлечения меди от руды составило 27,41% при качестве концентрата по меди 8,94%, по пиритному железу 29,28% и цинку – 2,60%.

На рисунке 5.3 изображены кривые обогатимости меди, цинка и железа в концентрат медной флотации, построенные в координатах «извлечение – выход» (рис. 5.3.а) и «степень концентрации – выход» (рис. 5.3.б). Применение второй системы координат обусловлено определенным различием содержания металлов во флотируемых пробах руды.

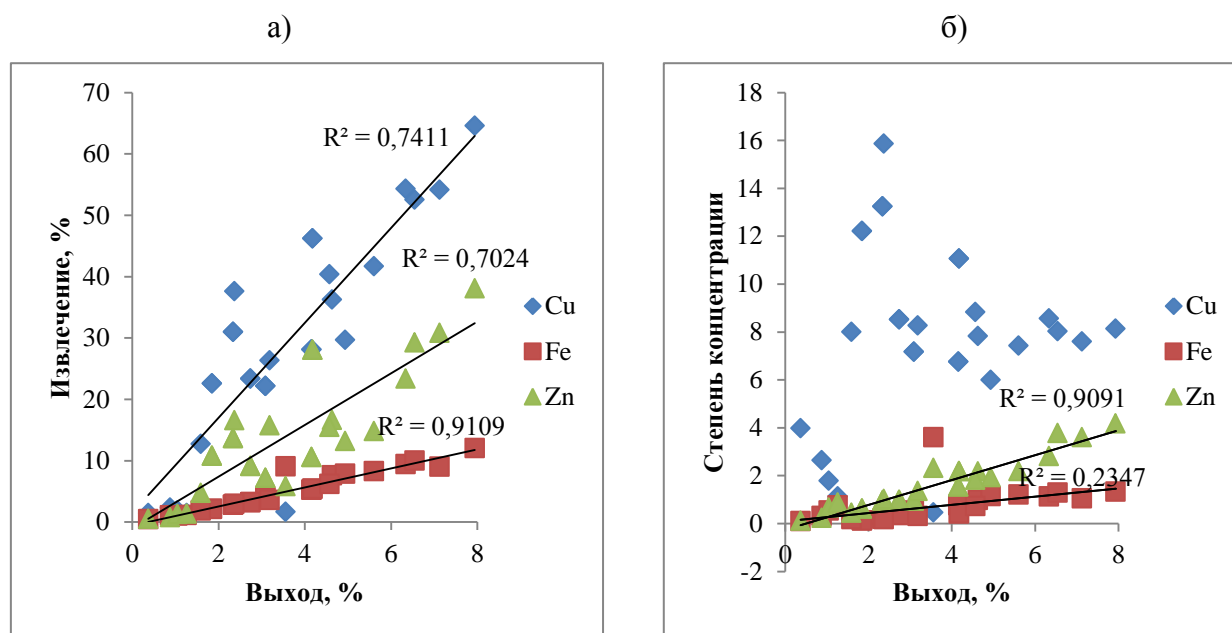


Рис. 5.3 Кривые обогатимости меди, цинка и железа в концентрат медной флотации

Как и следовало ожидать (рис. 5.3.а), в данной операции наибольшей обогатимостью обладают минералы меди, минералы цинка менее обогатимы минералов меди. Наименьшей обогатимостью характеризуется пирит. При этом наблюдается практически функциональная зависимость между извлечением пирита и выходом концентрата флотации.

Из зависимости степени концентрации от выхода концентрата (рис. 5.3.б) следует, что обогатимость минералов в данной операции обусловлена разными причинами: для минералов меди с ростом выхода концентрата сначала наблюдается увеличение степени концентрации меди в концентрат медной флотации до 16 при росте выхода концентрата до 3%, а затем, с ростом выхода происходит снижение степени концентрации меди. Для минералов цинка и с ростом выхода степень концентрации постоянно растет. Первое может быть объяснено разубоживанием медного концентрата минералами железа и цинка, второе –

отсутствием подачи депрессоров флотации цинка и наличием в руде высоко флотоактивного пирита.

Таким образом, при флотации данных проб руды в операции медной флотации без подачи модификаторов флотации типа купоросов меди, цинка и железа наибольшей флотируемостью обладают минералы меди, а наименьшей – пирит. Минералы цинка занимают промежуточное положение. Об этом свидетельствуют как кривые обогатимости меди, цинка и железа, так и доверительные интервалы среднего значения извлечения меди, цинка и железа в концентрат, которые соответственно равны 27,20% - 27,62%, 12,97% - 13,21% и 4,58% - 4,65%. При этом, доверительные интервалы среднего содержания тех же металлов в концентрате составили 7,28% - 10,60% (Cu), 2,58% - 2,62% (Zn), 28,33% - 30,23% (Fe). Доверительный интервал среднего значения выхода составил 2,62% - 4,05%.

Как следует из схемы флотации (рис.5.2), питанием медно-цинковой флотации явились хвосты медной флотации, которые по своему качеству мало отличаются от руды (табл. 5.2, 5.3). Однако данные продукты должны отличаться по флотируемости минералов их составляющих.

Основным отличием реагентных режимов медной и медно-цинковой флотаций является дозировка негашеной извести в операцию медно-цинковой флотации, что приводит к росту pH флотационной пульпы (pH близкое к 7 в медной и 9.5 – в медно-цинковой флотациях).

В таблице 5.3 представлены результаты статистического анализа показателей медно-цинковой флотации отдельных проб руды, рассчитанных от питания флотации (частные выхода и извлечения).

Таблица 5.3 – Технологические показатели медно-цинковой флотации.

Содержание в руде, %			Выход кон-та, %	Содержание в концентрате медной флотации, %			Извлечение в концентрат медной флотации, %		
Cu	Fe	Zn		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Среднее арифметическое значение									
1,11	22,88	0,74	13,34	5,50	31,44	3,13	65,67	19,63	52,08
Дисперсия									
1,019	8,819	0,132	44,538	9,984	8,002	8,429	309,417	133,71	731,227
Стандартное отклонение									
1,01	2,970	0,363	6,674	3,160	2,829	2,903	17,590	11,564	27,041
Левая граница доверительного интервала среднего арифметического									

0,73	21,78	0,61	12,62	4,33	30,39	3,10	65,45	19,49	51,76
Правая граница доверительного интервала спедного арифметического									
1,42	23,98	0,87	14,05	6,67	32,49	3,17	65,87	19,77	52,40

Из таблицы следует, что среднее содержание меди в питании медно-цинковой флотации в 1,5 раза выше содержания цинка с превалированием в пробах пирита. В отличии от проб руды, питание флотации неоднородно по содержанию меди и цинка в пробах. Об этом свидетельствуют значения дисперсий содержания меди и цинка в пробах ($S^2_{Cu} = 1,019$, $S^2_{Zn} = 0,132$). Как и в пробах руды, наиболее неоднородно содержание железа в пробах ($S^2_{Fe} = 8,819$). В отличие от медной флотации, поведение минералов в медно-цинковой флотации более неустойчиво. Об этом свидетельствуют дисперсии выходов концентратов исследуемых операций флотации, равные соответственно 3,699 и 44,538 и дисперсий извлечения меди, железа и цинка в концентраты ($S^2_{Cu/cu \text{ фл}} = 314,783$, $S^2_{Cu/cu-Zn \text{ фл}} = 309,417$; $S^2_{Zn/cu \text{ фл}} = 98,149$, $S^2_{Zn/cu-Zn \text{ фл}} = 731,227$; $S^2_{Fe/cu \text{ фл}} = 9,573$, $S^2_{Fe/cu-Zn \text{ фл}} = 133,71$).

Наибольшее значение дисперсии наблюдается для извлечения цинка в концентрат медно-цинковой флотации ($S^2_{Zn/cu-Zn \text{ фл}} = 731,227$).

Из сравнения таблиц 5.2 и 5.3 следует, что ведение медно-цинковой флотации хвостов медной флотации в известковой среде при pH 9 – 9.5 приводит как к увеличению выхода концентрата до 12% - 14%, так и к росту извлечения металлов от питания флотации. Для меди среднее частное извлечение составило 65,67%, цинка – 52,08% и железа – 19,63%

На рисунке 5.4 изображены кривые обогатимости меди, цинка и железа в концентрат медно-цинковой флотации, так же построенные в координатах «извлечение – выход» (рис. 5.4.а) и «степень концентрации – выход» (рис. 5.4.б).

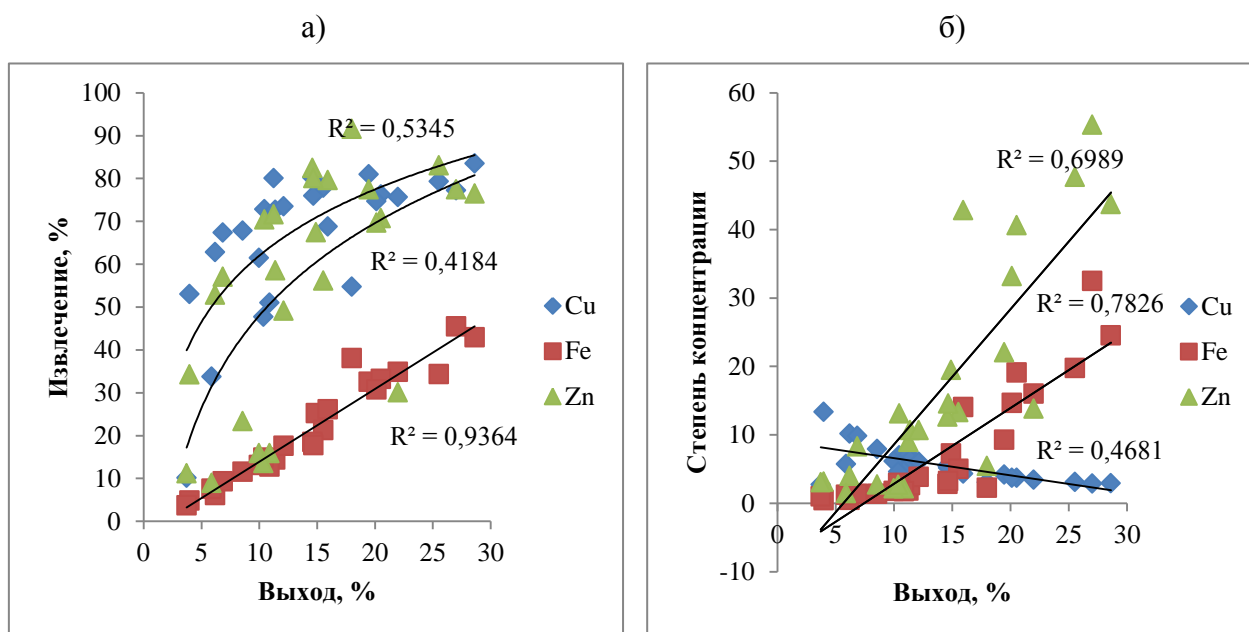


Рис. 5.4 Кривые обогатимости меди, цинка и железа в концентрат медно-цинковой флотации

В отличие от медной флотации, где флотоактивность минералов меди существенно выше минералов цинка и пирита, в медно-цинковой флотации флотоактивность минералов меди и цинка сопоставимы. Об этом свидетельствуют кривые обогатимости, представленные на рисунке 5.4.а. Несмотря на дозирование извести в медно-цинковую флотацию, флотоактивность пирита сохраняется такой же, как и в медной флотации. Это следует из сравнения извлечения пирита о обеих операциях флотации при близких значениях выходов концентратов (рис. 5.3.а и рис. 5.4.а).

Второе отличие флотационного поведения минералов меди и цинка и пирита вытекает из анализа кривых обогатимости, построенных в координатах «степень концентрации – выход». В исследуемой операции наибольшей степенью концентрации обладают минералы цинка. При этом, как и в операции медной флотации, степень концентрации цинка растет с выходом медно-цинкового концентрата. Аналогично, но с меньшей степенью концентрации ведет себя пирит. Главное отличие данных операции заключается во флотируемости минералов меди. Если в медной флотации зависимость степени концентрации меди от выхода концентрата носит экстремальный характер (рис. 5.3.б), то в медно цинковой флотации степень концентрации меди в медно цинковый концентрат от выхода медно-цинкового концентрата монотонно убывает (рис. 5.4.б).

Таким образом, выполненные укрупненные лабораторные исследования флотации медно-цинковой колчеданной руды в операциях медной и медно-цинковой флотации без

подачи в операции эффективно действующих модификаторов флотации минералов цинка и пирита показали на необходимость не только активировать флотацию минералов цинка в медно-цинковой флотации, но и недостаточность действия традиционного депрессора сфалерита – гашеной извести. Поэтому дальнейшие исследования флотации руды в операциях медной и медно-цинковой флотаций (рис. 5.2) были выполнены при подаче в указанные операции одного из купоросов меди, цинка и железа, эффективность действия которых показано при флотации чистых минералов цинка (глава 4, [172, 173], и пирита [61, 62, 64].

Действие катионов, гидроксокомплексов и гидроксида цинка на медную и медно-цинковую флотации колчеданной медно-цинковой руды.

В главе 1 показано, что цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ является эффективным депрессором сфалерита в щелочной среде и часто дозируется во в различные операции флотации колчеданных медно-цинковых руд в смеси с сернистым натрием [Технология].

Различное действие цинкового купороса на флотируемость сфалерита исследовано в главе 4.

Результаты исследований действия цинкового купороса на флотацию меди, цинка и пирита в медно флотации представлены на рисунках 5.5 и 5.6. Схема проведения флотационных опытов изображена на рисунке 5.2.

Последовательность подачи реагентов во флотацию была следующей: первым подавался цинковый купорос с переменными расходами 0 – 800 г/т при времени кондиционирования с пульпой 5 минут, затем бутиловый ксантогенат калия с расходом 10 г/т и временем кондиционирования 1 минута, и затем – Т-80 с расходом 10 г/т и временем кондиционирования 1 минута. Т.е. к условиям проведения медной флотации в «стандартном» режиме добавлялась операция кондиционирования руды с цинковым купоросом, подаваемым во флотацию в виде раствора с пересчетом на безводный сульфат цинка.

На рисунке 5.5.а изображена зависимость извлечения меди, цинка и железа в концентрат медной флотации от расхода сульфата цинка.

Для оценки селективности действия сульфата цинка на флотируемость минералов меди цинка и пирита кроме извлечения металлов в концентрат флотации использован «индекс селективности Е» который рассчитывается по следующей формуле (5.1)

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe} \quad (5.1).$$

Выбор такого параметра обусловлен исходя из цели проведения данной операции флотации в технологических схемах обогащения колчеданных медно-цинковых руд [119]. В данном случае основной целью включения операции медной флотации (или «медной головки»)

является извлечение флотоактивных минералов меди в «голодном» режиме флотации до введения в процесс основного количества собирателя. Это приводит к более эффективной флотации минералов меди при селекции либо медно-цинковых, либо медно-цинково-пиритных концентратов. Зависимость «индекса селективности» от расхода сульфата цинка представлена на рисунке 5.5.б.

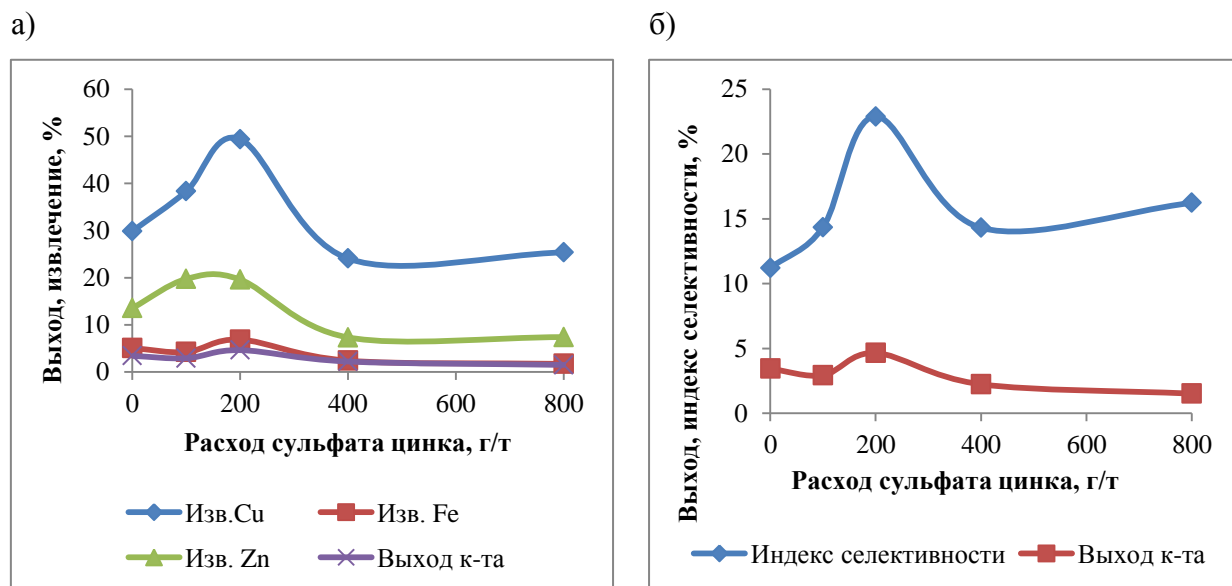


Рис. 5.5. Зависимость извлечения меди, цинка и железа в концентрат медной флотации (а) и «индекса селективности» (б) от расхода сульфата цинка.

Из рисунка 5.5 (а) следует, что введение сульфата цинка во флотационную пульпу медной флотации при малых расходах реагента (100 г/т, 200 г/т) производит активирующее действие на флотацию меди, цинка и пирита. Это проявляется в увеличении извлечения всех металлов в концентрат медной флотации. Особенно сильная активация наблюдается для флотации меди, а наименьшая – для флотации железа. Повышение расхода сульфата цинка до 400 г/т и более приводит к различной депрессии флотации минералов всех металлов.

Из зависимости «индекса селективности» флотации от расхода сульфата цинка следует, что наибольшая селективность флотации минералов меди от минералов цинка и пирита наблюдается при расходе модификатора 200 г/т (рис.5.5.б). Увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию с 200 г/т до 800 г/т не приводит к росту селективности процесса.

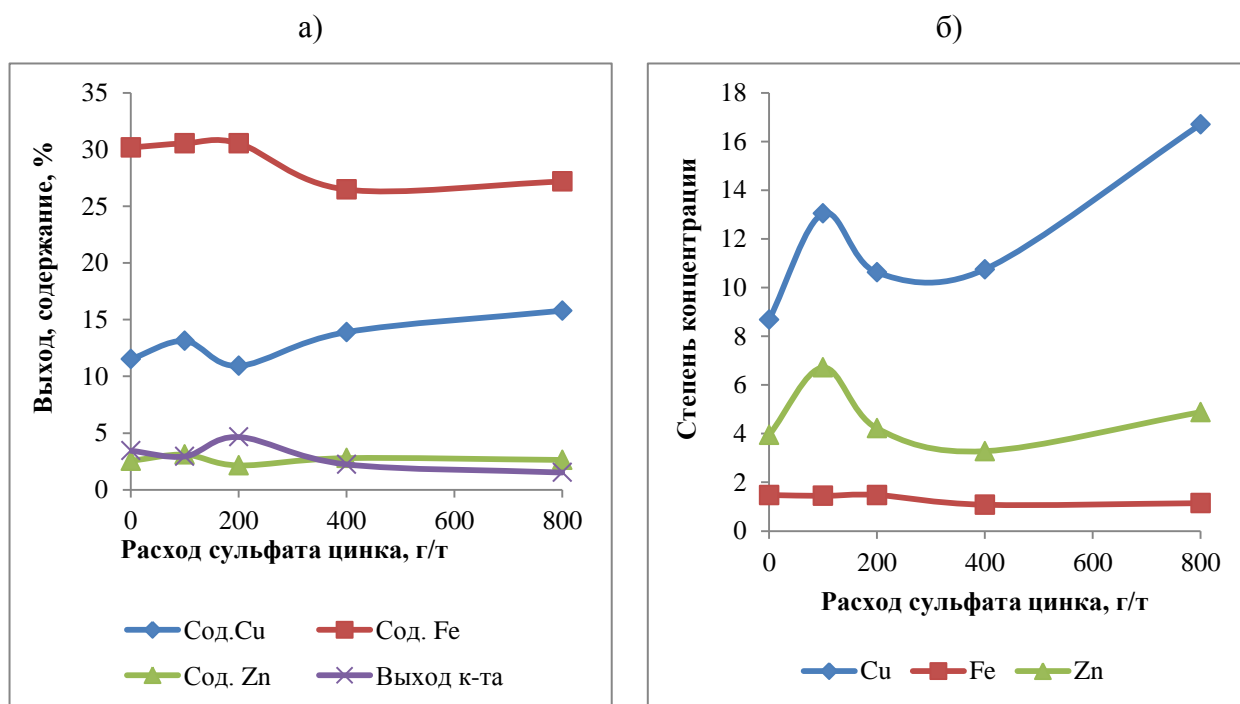


Рис. 5.6. Зависимость содержания меди, цинка и железа в концентрате медной флотации (а) и степени концентрации металлов (б) от расхода сульфата цинка.

Как следует из рисунка 5.6, введение сульфата цинка в пульпу медной флотации, наряду с извлечением, влияет на качество медного (а) концентрата и степень концентрации металлов (б). При реагентном режиме флотации, обеспечивающем максимальное извлечение меди в концентрат медной флотации и максимальную селективность, содержание меди и железа в медном концентрате практически сохраняется на уровне «стандартного» режима (10,93% и 11,52%; 30,18% и 30,54%) с некоторым снижением содержания цинка (2,15% и 3,44%). Увеличение расхода сульфата цинка во флотацию с 400 г/т до 800 г/т приводит к росту содержания и особенно степени концентрации меди в концентрат медной флотации при незначительном росте степени концентрации цинка и уменьшении степени концентрации железа в медный концентрат.

Таким образом, введение во флотационную пульпу медной флотации сульфата цинка приводит к активации флотации минералов меди, цинка и пирита при малых расходах цинкового купороса до 200 г/т. При этом наблюдается максимальная селективность флотации минералов меди по отношению к флотации минералов цинка и железа. Последовательное увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию до 800 г/т приводит к падению извлечения всех металлов в медный концентрат при одновременном росте качества концентрата по меди.

Результаты исследований действия сульфата цинка на флотацию меди, цинка и пирита в медно-цинковой флотации представлены на рисунках 5.7 и 5.8. Схема проведения флотационных опытов изображена на рисунке 5.2.

Последовательность подачи реагентов во флотацию была следующей: первым подавался оксид кальция при его расходе 1 кг/т и кондиционировался с пульпой 5 минут, затем подавался сульфат цинка с переменными расходами 0 – 800 г/т при времени кондиционирования 5 минут, затем бутиловый ксантогенат калия с расходом 10 г/т и временем кондиционирования 1 минута, и последним – Т-80 с расходом 10 г/т и временем кондиционирования 1 минута. Т.е. к условиям проведения медно-цинковой флотации в «стандартном» режиме добавлялась операция кондиционирования руды с сульфатом цинка.

Особенностью исследования данной операции флотации явилась различная подача сульфата цинка в схеме флотации. Так как медно-цинковая флотация проводилась на хвостах медной флотации (рис. 5.2), то в первой серии опытов реагентный режим медно-цинковой флотации не отличался от «стандартного реагентного режима. Т.е. сульфат цинка, подаваемый в медную флотацию переходил с ее хвостами в пульпу медно-цинковой флотации, в то время, как в саму операцию медно-цинковой флотации дополнительно не подавался. Во второй серии опытов, дополнительно к имеющемуся сульфату цинка в хвостах медной флотации, он дозировался в медно-цинковую флотацию, как описано выше.

На рисунке 5.7.а изображена зависимость извлечения меди, цинка и железа в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфата цинка, полученная в первой серии опытов, на рисунке 5.7.б – во второй. Для построения графиков во второй серии использовался суммарный расход сульфата цинка в первую и вторую флотации.

Для оценки селективности действия сульфата цинка на флотируемость минералов меди цинка и пирита кроме извлечения металлов в концентрат флотации использован «индекс селективности Е» который рассчитывается по формуле (5.2)

$$E = \varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe} \quad (5.2).$$

Выбор такого вида параметра обусловлен целью проведения данной операции флотации в технологических схемах обогащения колчеданных медно-цинковых руд [25,40,42]. В данном случае основной целью операции медно-цинковой флотации является получение медно-цинкового концентрата из хвостов медной флотации. Зависимость «индекса селективности» от расхода сульфата цинка представлена на рисунке 5.8.

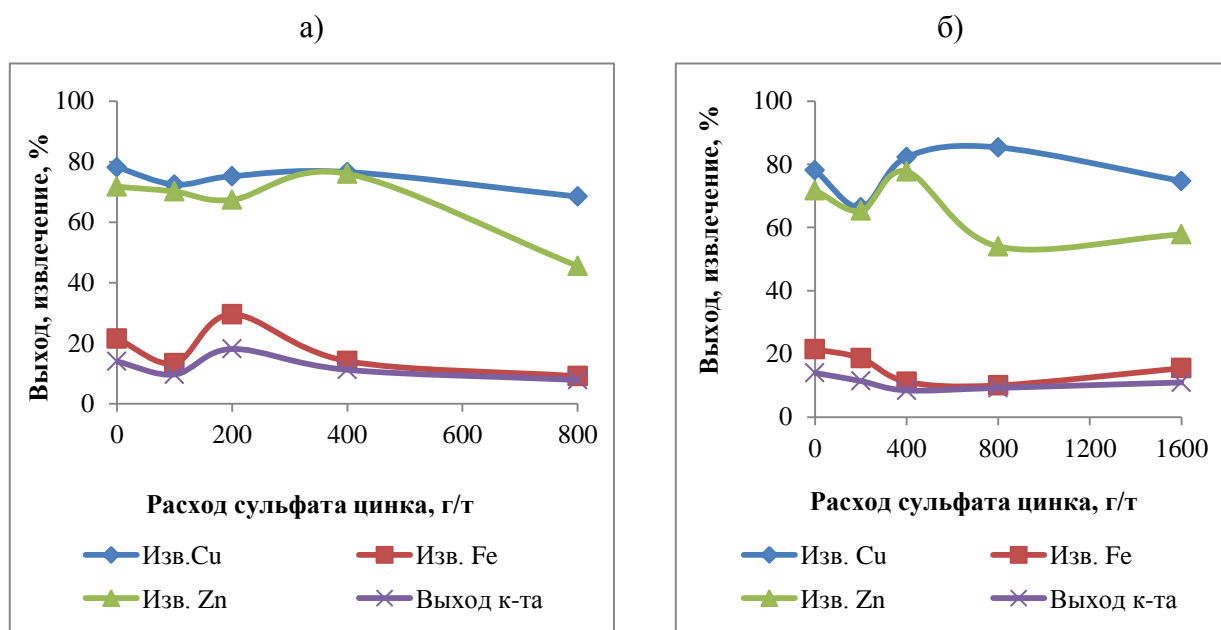


Рис. 5.7. Зависимость извлечения меди, цинка и железа в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфата цинка только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б)

Анализ рисунков показал, что подача извести в операцию медно-цинковой флотации и ее ведение при рН равном 9 – 9.5 при дозировании сульфата цинка как в медную, так и в медно-цинковую флотации, существенно влияет на флотируемость всех минералов меди цинка и железа (рис.5.5, рис. 5.7). В медно-цинковой флотации частные извлечения меди и цинка существенно выше, чем в медной флотации и составляют 75% - 85%. При этом извлечение пирита в медно-цинковый концентрат не превышает 30%.

Из рисунка 5.7.б следует, что подача сульфата цинка в операции флотации при его расходах, больших 400 г/т, приводит к снижению частного извлечения цинка в медно-цинковый концентрат на 25% - 30%. То есть, при этих расходах в слабо щелочной известковой среде, проявляется депрессирующее действие сульфата цинка на флотацию минералов цинка.

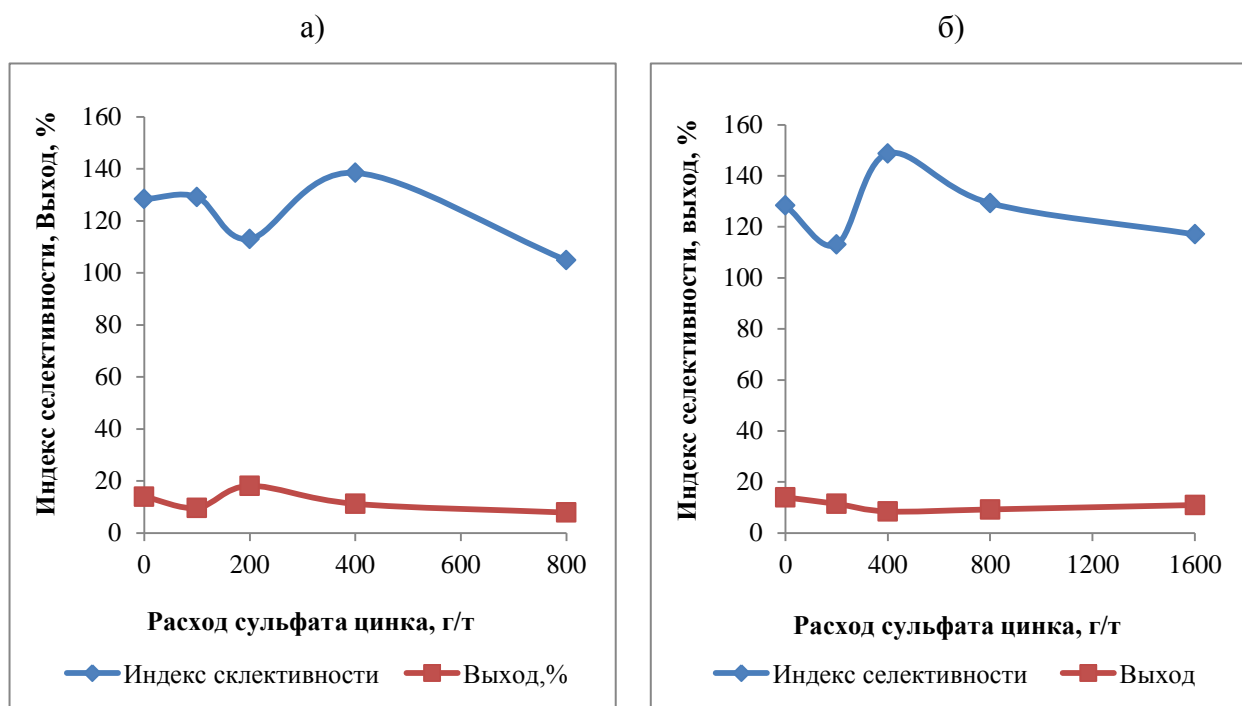


Рис. 5.8. Зависимость «индекса селективности» флотации при дозировании цинкового купороса только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода сульфата цинка.

Из зависимости «индекса селективности» флотации от расхода сульфата цинка следует, что наибольшая селективность флотации минералов меди и цинка от пирита наблюдается при расходе модификатора 400 г/т (рис.5.5.б). Причем, более селективен процесс флотации при подаче сульфата цинка как в первую, так и во вторую операции с его суммарным расходом 400 г/т (200 г/т + 200 г/т).

Увеличение расхода сульфата цинка во флотацию с 200 г/т до 800 г/т не приводит к росту селективности процесса.

На рисунке 5.9 изображены зависимости содержания меди, цинка и железа в концентрате медно-цинковой флотации от расхода сульфата цинка, дозированного только в медную флотацию (а) и как в медную, так и в медно-цинковую флотации (б). На рисунке 5.10 изображены зависимости степени концентрации металлов от расхода сульфата цинка, при его дозировании только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б).

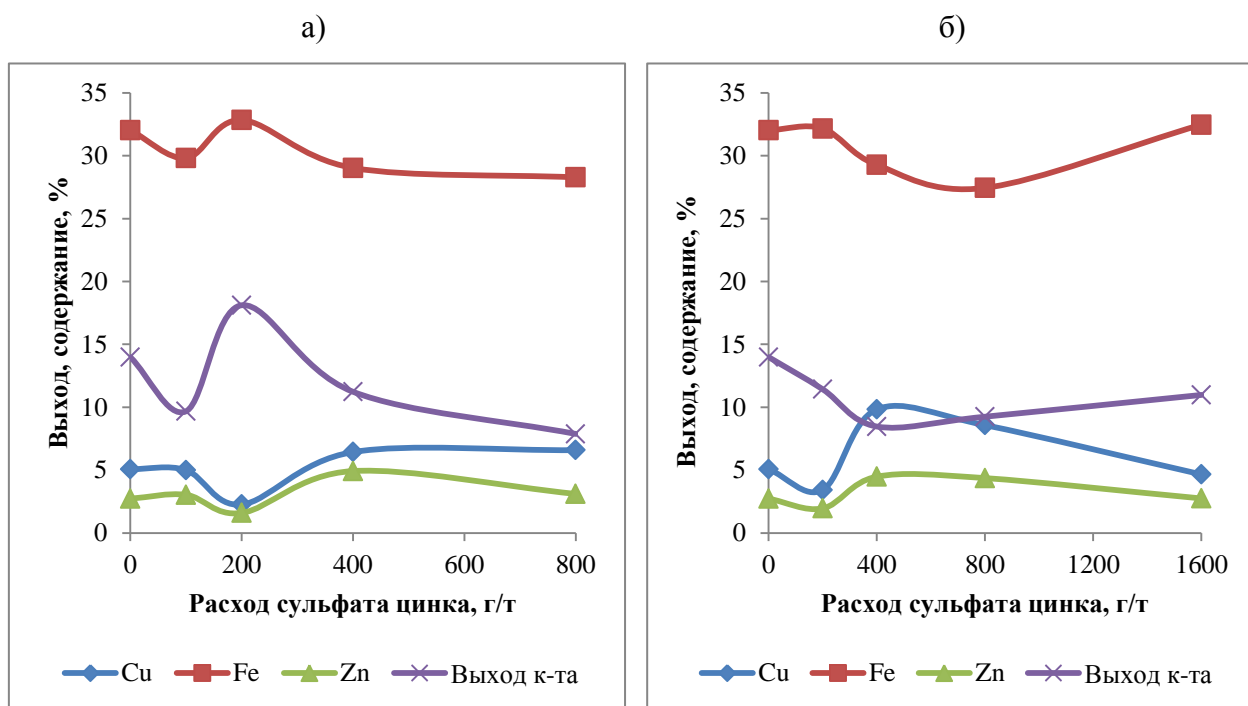


Рис. 5.9. Зависимость содержания меди, цинка и железа в медно-цинковом концентрате от расхода сульфата цинка при его дозировании только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б).

Из сопоставления рисунков 5.8 и 5.9 следует, что максимальная селективность флотации минералов меди от минералов цинка и пирита в медно-цинковой флотации при расходе сульфата цинка 400 г/т сопровождается и наилучшим качеством медного концентрата по меди и цинку.

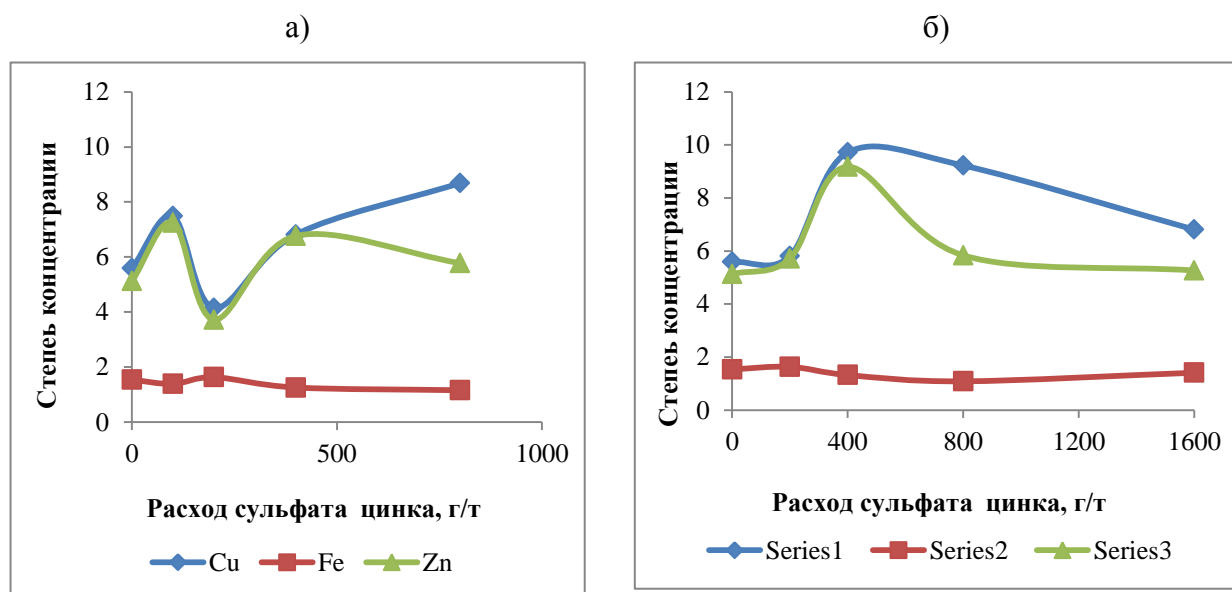


Рис. 5.10. Зависимость степени концентрации меди, цинка и железа в медно-цинковом концентрате при дозировании цинкового купороса только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода сульфата цинка.

Еще более резко это проявляется в зависимости степени концентрации металлов от расхода сульфата цинка (рис. 5.10). При суммарном расходе модификатора в обе операции 400 г/т (200 г/т + 200 г/т) степени концентрации по меди и цинку достигают своих максимальных значений, близких к 10 (рис.10.б).

Таким образом, результаты выполненных укрупненных исследований действия сульфата цинка в операции медно-цинковой флотации показали разнонаправленность действия данного модификатора флотации сульфидных минералов. При относительно малых расходах цинкового купороса 400 г/т наблюдается активация флотации минералов меди и цинка. При этом расходе модификатора обеспечивается максимальная селективность флотации минералов меди и цинка от пирита. Повышение расхода с до 800 г/т и более приводит к депрессии флотации минералов меди и цинка. Проведение медно-цинковой флотации при дозировании сульфата цинка в обе исследуемые операции с его расходом 200 г/т + 200 г/т создает условия не только для максимальной селективности процесса, но и обеспечивает наибольшую концентрацию меди и цинка в медно-цинковом концентрате.

5.3 Исследование влияния смеси сульфата цинка и сернистого натрия на флотацию медно-цинковой колчеданной руды

Ниже представлены результаты исследований действия смеси сульфата цинка и сернистого натрия на флотацию минералов меди, цинка и пирита в медной и медно-цинковой флотации. Исследования проводились согласно схеме флотации, представленной на рисунке 5.2.

Особенностью реагентных режимов медной и медно-цинковой флотаций явилась одновременная подача во флотационную пульпу растворов сульфата цинка и сернистого натрия с соблюдением соотношения их расходов 1:1. Например, если расход смеси реагентов в медную флотацию составлял 200 г/т, то в пульпу подавались сульфат цинка и сернистый натрий с расходами 100 г/т каждый.

Медная флотация колчеданной медно-цинковой руды с применением смеси сульфата цинка и сернистого натрия.

На рисунке 5.11 изображены зависимости извлечения меди, цинка и железа (рис.5.11.а) и индекса селективности, рассчитанного по формуле 5.1 (рис. 5.11.б) от расхода смеси сульфата цинка и сернистого натрия.

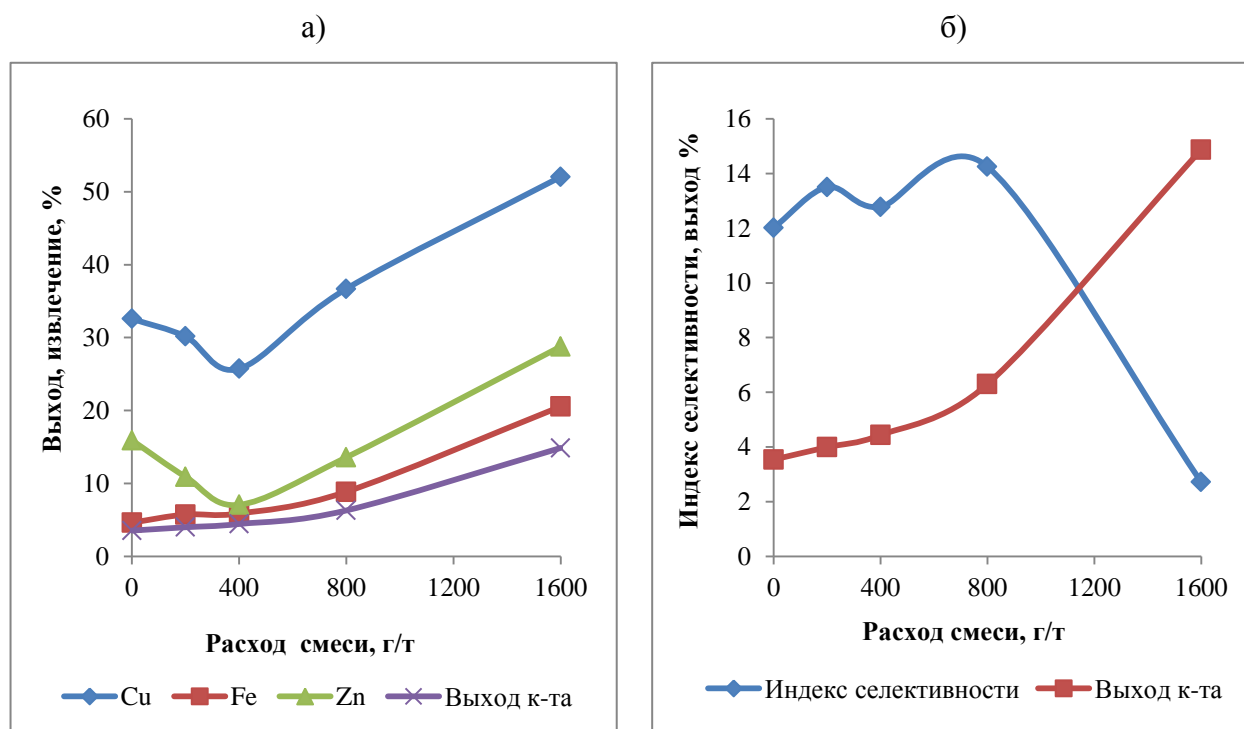


Рис. 5.11. Зависимость извлечения меди, цинка и железа в концентрат медной флотации (а) и «индекса селективности» (б) от расхода смеси сульфата цинка и сернистого натрия

Сравнение представленных зависимостей с аналогичными зависимостями, полученными при добавлении в пульпу только сульфата цинка (ри. 5.5) показывает на кординальную разницу действия одного сульфата цинка и его смеси с сернистым натрием на флотируемость минералов меди, цинка и железа в операции медной флотации. Так при расходе сульфата цинка 200 г/т в первом случае наблюдается активация флотации минералов всех металлов и прежде всего минералов меди (извлечение меди в медный концентрат достигает 50%). Добавление к 200 г/т сульфата цинка 200 г/т сернистого натрия (400 г/т смеси) приводит к депрессии флотации минералов меди и ее извлечение в медный концентрат составляет 25%. То же самое происходит с флотируемостью минералов цинка (извлечение цинка в медный концентрат соответственно 20% и 7%). Дальнейший анализ рисунка 5.11 показывает, что добавление к сульфату цинка

сернистого натрия в рецептуру реагентов, дозируемых в медную флотацию приводит к ухудшению селекции минералов меди от минералов цинка и пирита (рис. 5.11.б).

Необходимо отметить, что введение смеси сульфата цинка с сернистым натрием в исследуемую операцию флотации не повышает качества медного концентрата по меди, а только снижает его (рис. 5.12). Напротив, как показано выше, введение в медную флотацию только сульфата цинка приводит к росту содержания меди в медном концентрате (рис. 5.6).

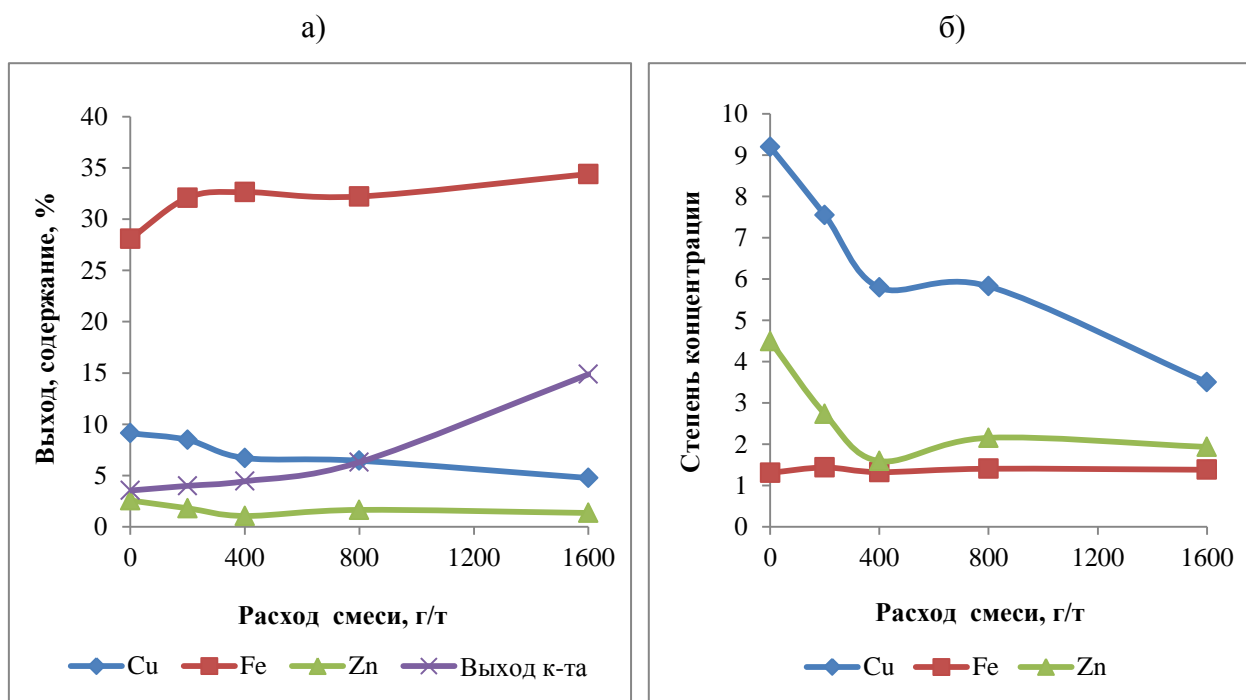


Рис. 5.12 Зависимость содержания меди, цинка и железа в концентрате медной флотации (а) и степени концентрации металлов (б) от расхода смеси сульфата цинка и сернистого натрия

Таким образом, выполненные исследования операции медной флотации колчеданной медно-цинковой руды с применением смеси сульфата цинка и сернистого натрия показали, что добавление к сульфату цинка сернистого натрия не улучшает показателей медной флотации, в отличие от случая дозирования одного сульфата цинка в данную операцию флотации.

Медно-цинковая флотация колчеданной медно-цинковой руды с применением смеси сульфата цинка и сернистого натрия.

Совместное действие сульфата цинка и сернистого натрия исследовалось и в операции медно-цинковой флотации. Как и в случае с изучением действия сульфата цинка в данной операции, были проведены две серии опытов. В первой серии смесь реагентов подавалась только в медную флотацию, хвосты которой явились питанием медно-цинковой флотации. То есть в медно-цинковую флотацию смесь сульфата цинка и сернистого натрия дополнительно не дозировалась. Во второй серии опытов данная смесь реагентов дозировалась как в медную, так и в медно-цинковую флотации. Результаты исследований представлены на рисунках 5.13 – 5.16.

На рисунке 5.13 изображены зависимости извлечения меди, цинка и железа от расхода смеси сульфата цинка и сернистого натрия в медную флотацию (рис. 5.13.а) и суммарного расхода тех же реагентов в медную и медно-цинковую флотации (рис. 5.13.б).

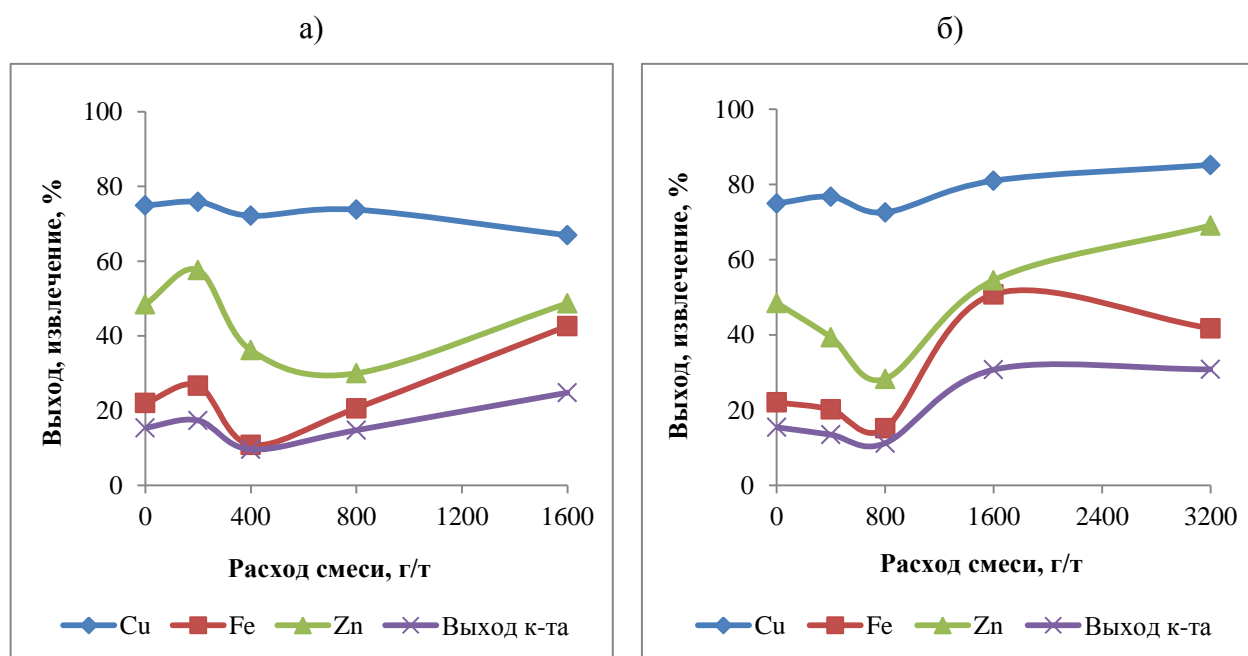


Рис. 5.13. Зависимость извлечения меди, цинка и железа в концентрат медно-цинковой флотации от расхода смеси сульфата цинка и сернистого натрия в медную флотацию (а) и ее суммарного расхода в медную и медно-цинковую флотации (б)

Как следует из рисунков, одна и та же смесь реагентов, но дозируемая по разному, в первом случае практически не влияет на извлечение меди в медно-цинковый концентрат, а во втором, при суммарном расходе смеси более 800 г/т – частично активирует флотацию меди. Еще более контрастно место подачи смеси в операции флотации сказывается на извлечении цинка. В первом случае малые расходы смеси (100 г/т $ZnSO_4$ + 100 г/т Na_2S) приводят к активации флотации минералов цинка (рост извлечения цинка с 48,5% до 57,6%), а во втором –

к депрессии его флотации, которая особенно проявилась при дозировании смеси реагентов в обе операции с расходом 800 г/т (48,5% и 28,3%).

При дозировании смеси реагентов только в операцию медной флотации, наряду с активацией флотации цинка, наблюдается и наибольшая селективность флотации минералов меди и цинка от пирита. (рис. 5.14.а).

При этих же условиях дозирования смеси сульфата цинка и сернистого натрия, при расходе смеси 400 г/т (200 г/т + 200 г/т) наблюдается наилучшее качество медно-цинкового концентрата. Содержание меди в концентрате составляет 10%, и цинка – 5%. То есть качество концентрата по этим металлам в два раза выше, чем в стандартном опыте (рис.5.15.а).

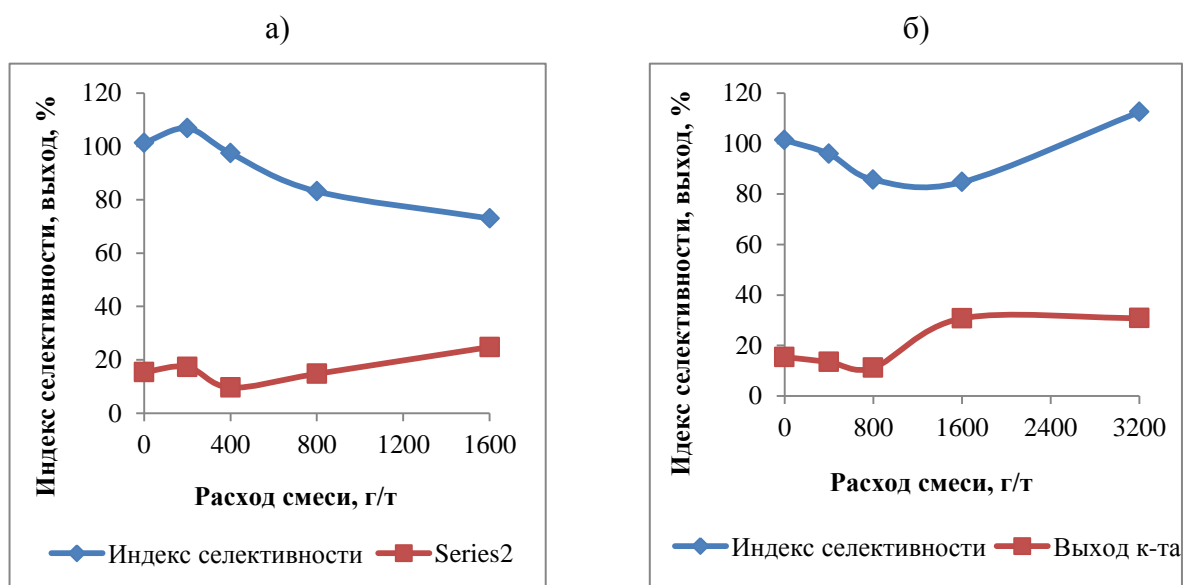


Рис. 5.14. Зависимость «индекса селективности» медно-цинковой флотации при дозировании смеси цинкового купороса и сернистого натрия только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода смеси.

а)

б)

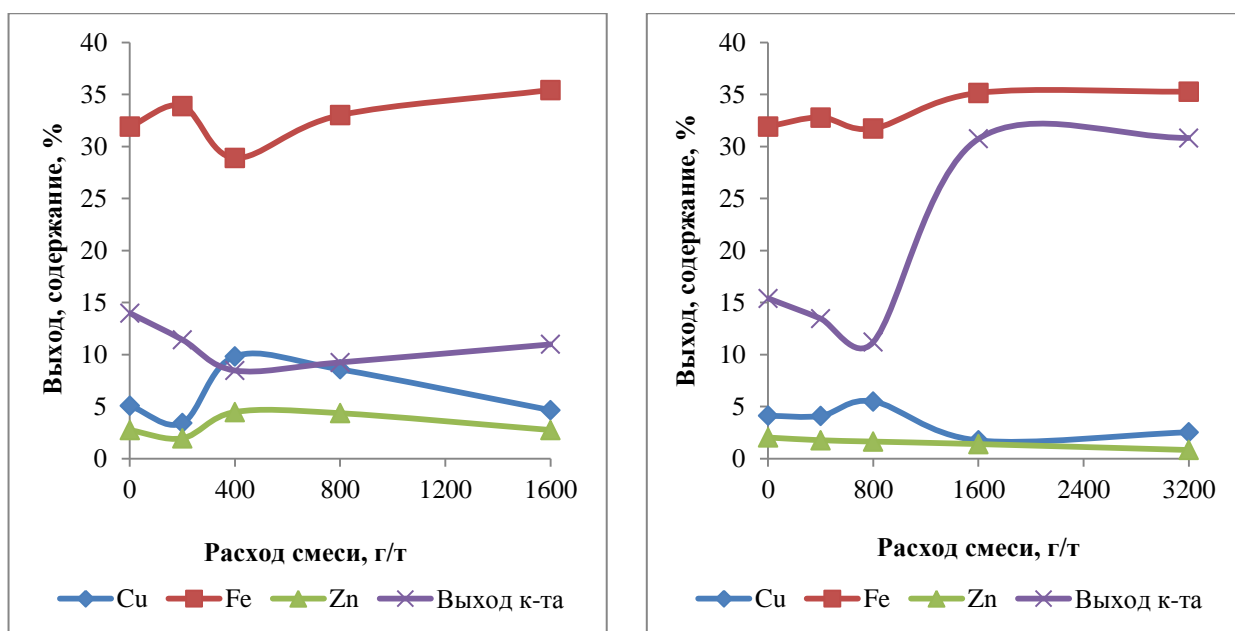


Рис. 5.15. Зависимость содержания меди, цинка и железа в медно-цинковом концентрате от расхода смеси сульфата цинка и сернистого натрия при ее дозировании только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б).

Кроме того, применение данного реагентного режима в медной флотации (200 г/т ZnSO_4 + 200 г/т Na_2S + 10 г/т БКК + 10 г/т Т-80) и медно-цинковой флотации (1 кг/т CaO + 10 г/т БКК + 10 г/т Т-80) обеспечивает максимальную степень концентрации меди и цинка в медно-цинковом концентрате (рис. 5.16.а).

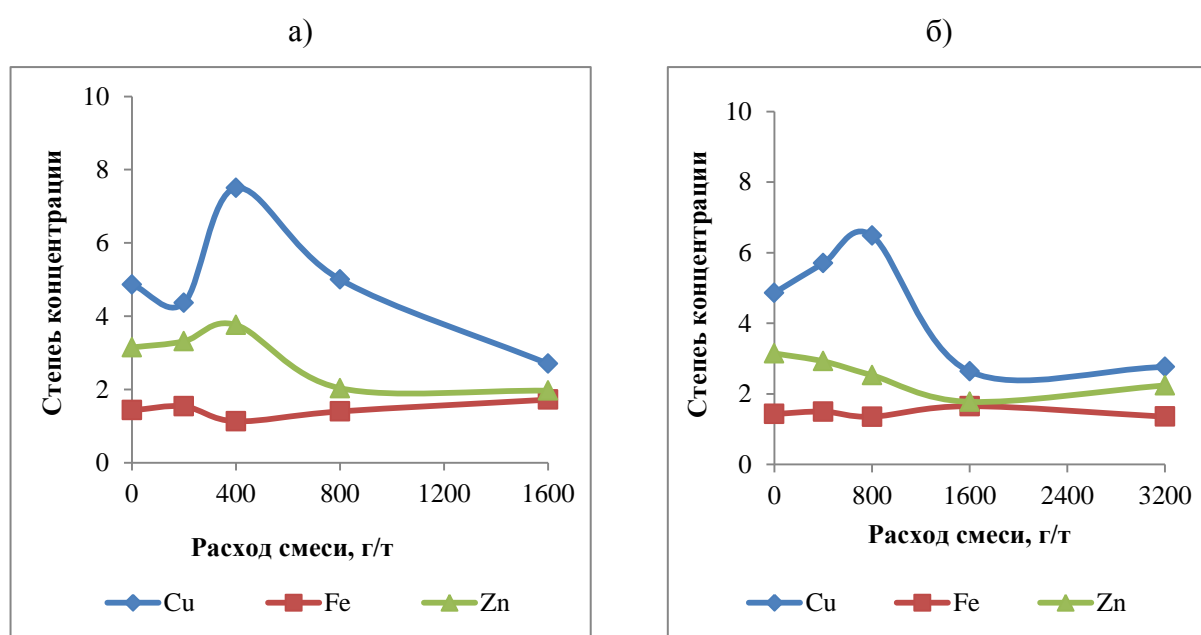


Рис. 5.16. Зависимость степени концентрации меди, цинка и железа в медно-цинковом

концентрате при дозировании смеси цинкового купороса и сернистого натрия только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода смеси.

Таким образом, выполненные исследования действия смеси сульфата цинка и сернистого натрия на флотацию минералов меди, цинка и железа в операции медно-цинковой флотации показали положительное действие смеси реагентов при ее малых расходах на флотацию минералов меди и цинка. Об этом свидетельствует рост извлечений меди и цинка в медно-цинковый концентрат и наблюдается максимальная селективность флотации минералов меди и цинка от пирита. Такое действие смеси на флотацию меди и цинка наиболее проявляется в случае ее дозирования в операию медной флотации с расходом 200 г/т смеси (100 г/т ZnSO_4 + 100 г/т Na_2S). Увеличение расхода смеси в медную флотацию до 400 г/т несколько снижает извлечение меди и цинка в медно-цинковый концентрат, но повышает качество концентрата по этим металлам.

В таблицах 5.4 – 5.9 представлены балансы металлов меди, цинка и железа в медной и медно-цинковой флотациях как от питания каждой операции, так и от руды. В таблицах 5.4, 5.5 и 5.6 представлены суммарные показатели флотации при использовании сульфата цинка с расходом 400 г/т при его дозировании только в медную флотацию.

Таблица 5.4 Баланс металлов в операции медной флотации

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
08.09.2014 г. Опыт №7 Стандартный режим флотации							
Си концентрат	2,34	14,30	26,92	3,67	30,99	2,80	13,63
Хвосты Си флотации	97,66	0,76	22,41	0,56	69,01	97,20	86,27
Исходная руда	100,00	1,08	22,52	0,63	100,00	100,00	100,00
08.09.2014 г. Опыт №8 Дозировано сульфата цинка 400 г/т в медную флотацию							
Си концентрат	1,86	18,44	26,66	4,01	26,94	2,14	9,42
Хвосты Си флотации	98,4	0,95	23,10	0,73	73,06	96,86	90,58
Исходная руда	100,00	1,27	23,17	0,79	100,00	100,00	100,00

Таблица 5.5 Баланс металлов в операции медно-цинковой флотации

Наименование	Выход,	Содержание, %	Извлечение, %
--------------	--------	---------------	---------------

продукта	%						
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
08.09.2014 г. Опыт №7 Стандартный режим флотации							
Cu-Zn концентрат	10,35	5,37	29,43	3,79	72,82	13,59	70,40
Хвосты Cu-Zn флотации	89,65	0,23	21,60	0,18	27,18	86,41	29,60
Хвосты Cu флотации	100	0,76	22,44	0,56	100,00	100,00	100,00
08.09.2014 г. Опыт №8 Дозировано сульфата цинка 400 г/т в медную флотацию							
Cu-Zn концентрат	11,24	6,44	29,03	4,93	76,57	14,12	76,00
Хвосты Cu-Zn флотации	88,76	0,25	22,35	0,20	23,43	85,88	24,00
Хвосты Cu флотации	100,00	0,95	23,10	0,73	100,00	100,00	100,00

Таблица 5.6 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
08.09.2014 г. Опыт №7 Стандартный режим флотации							
Cu концентрат	2,34	14,3	26,92	3,67	31,02	2,80	13,71
Cu-Zn концентрат	10,11	5,37	29,43	3,79	50,31	13,21	61,14
Хвосты	87,55	0,23	21,60	0,18	18,67	83,99	25,15
Руда	100,00	1,08	22,52	0,63	100,00	100,00	100,00
08.09.2014 г. Опыт №8 Дозировано сульфата цинка 400 г/т в медную флотацию							
Cu концентрат	1,86	18,44	26,66	4,01	26,94	2,14	9,39
Cu-Zn концентратна	11,03	6,44	29,03	4,93	55,92	13,82	68,62
Хвосты	87,11	0,25	22,35	0,20	17,14	84,04	21,99
Руда	100,00	1,27	23,17	0,79	100,00	100,00	100,00

Из анализа таблиц следует, что данный реагентный режим флотации с дозированием сульфата цинка при его расходе 400 г/т в медную флотацию обеспечивает общий прирост извлечения меди на 1,5% и извлечение цинка в медно-цинковый концентрат на 7,5%.

Данные результаты иллюстрируют активирующее действие сульфата цинка на флотацию сфалерита в слабо щелочной известковой среде при его небольших расходах.

В таблицах 5.7, 5.8 и 5.9 представлены суммарные показатели флотации при использовании смеси сульфата цинка и сернистого натрия, когда в медную флотацию к расходу сульфата цинка 400 г/т добавлен сернистый натрий с тем же расходом 400 г/т.

Таблица 5.7 Баланс металлов в операции медной флотации

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
12.09.2014 г. Опыт №22 Стандартный режим флотации							
Си концентрат	4,18	12,82	29,43	6,17	46,24	5,42	28,06
Хвосты Си флотации	95,82	0,65	22,45	0,69	53,75	94,58	71,94
Исходная руда	100,00	1,16	22,74	0,92	100,00	100,00	100,00
12.09.2014 г. Опыт №23 Дозировано смеси 800 г/т в медную флотацию							
Си концентрат	13,81	4,88	34,45	1,82	55,26	21,14	26,74
Хвосты Си флотации	86,19	0,63	20,60	0,80	44,74	78,16	73,26
Исходная руда	100,00	1,22	22,51	0,94	100,00	100,00	100,00

Таблица 5.8 Баланс металлов в операции медно-цинковой флотации

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
12.09.2014 г. Опыт №22 Стандартный режим флотации							
Cu-Zn концентрат	22,60	2,18	34,65	0,92	75,69	34,88	30,10
Хвосты Cu-Zn флотации	77,40	0,20	18,89	0,62	24,31	65,12	69,90
Хвосты Cu флотации	100	0,65	22,45	0,69	100,00	100,00	100,00
12.09.2014 г. Опыт №23 Дозировано смеси 800 г/т в медную флотацию							
Cu-Zn концентрат	24,79	1,71	35,43	1,57	66,93	42,65	48,72
Хвосты Cu-Zn флотации	75,21	0,28	15,71	0,54	33,07	57,35	51,28
Хвосты Cu флотации	100,00	0,63	20,60	0,80	100,00	100,00	100,00

Таблица 5.9 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
12.09.2014 г. Опыт №22 Стандартный режим флотации							
Си концентрат	4,18	12,82	29,43	6,17	46,07	5,41	28,15
Cu-Zn концентрат	21,65	2,18	34,65	2,46	40,55	33,00	58,09
Хвосты	74,16	0,21	18,88	0,17	13,38	61,59	13,75
Руда	100,00	1,16	22,74	0,92	100,00	100,00	100,00
12.09.2014 г. Опыт №23 Дозировано смеси 800 г/т в медную флотацию							
Си концентрат	14,02	4,88	34,45	1,82	55,87	21,45	27,19
Cu-Zn концентратна	24,79	1,71	35,43	1,57	34,63	39,02	41,49
Хвосты	64,19	0,19	14,54	0,48	9,50	39,53	31,31
Руда	100,00	1,22	22,51	0,94	100,00	100,00	100,00

Из анализа таблиц следует, что данный реагентный режим флотации с дозированием смеси сульфата цинка при его расходе 400 г/т с сернистым натрием при том же расходе 400 г/т в медную флотацию по сравнению с действием одного сульфата цинка, приводит к резкому увеличению выхода медного концентрата с 4, 18% до 14,02% и, как следствие, понижению качества медного концентрата с 12,82% до 4,88%. Именно повышением выхода медного концентрата и его разубоживанием пиритом объясняется рост извлечения меди в медный концентрат. Как и ожидалось, данная смесь реагентов оказывает депрессирующее действие на флотацию минералов цинка, что проявилось в падении извлечения цинка в медно-цинковый концентрат с 58, 1% до 41,2%.

5.4 Контроль жидкой фазы пульпы при флотации колчеданной медно цинковой руды в операциях медной и медно-цинковой флотации

В период проведения укрупненных лабораторных исследований проводился контроль pH и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) жидкой фазы пульпы в обеих операциях флотации.

Контролировались pH и окислительно-восстановительный потенциал пульпы:

1. исходной пульпы в операции медной флотации,

2. после подачи сульфата цинка или его смеси с сернистым натрием через две минуты агитации с пульпой,
3. конечные значения pH и ОВП медной флотации,
4. после подачи извести в медно-цинковую флотацию через 2 минуты агитации пульпы с известью,
5. после подачи сульфата цинка или его смеси с сернистым натрием в операцию медно-цинковой флотации через 2 минуты агитации с пульпой,
6. конечные значения pH и ОВП медно-цинковой флотации.

Результаты статистической обработки результатов измерений в стандартном режиме флотации представлены в таблицах 5.10 и 5.11. Значения E_h приведены относительно AgC электрода сравнения в мВ. Результаты измерений при подаче сульфата цинка или его смеси в медную и медно-цинковую флотации приведены на рисунках 5.17 – 5.22

Таблица 5.10 Результаты статистической обработки характеристик ионного состава жидкой фазы пульпы в различных точках его контроля в схеме флотации колчеданной медно-цинковой руды (операция медной флотации)

Статистический параметр	Точки контроля pH и ОВП жидкой фазы пульпы					
	1 точка		2 точка		3 точка	
	pH	ОВП, мВ	pH	ОВП, мВ	pH	ОВП, мВ
Среднее арифметическое значение	7,06	68			7,33	122
Дисперсия	0,0141	4263,7			0,0059	122,63
Стандартное отклонение	0,1189	69,81			0,0823	15,44
Доверительный интервал ср. арифметического	6,98 – 7,14	19,9 – 116,6			7,27 – 7,38	111,9 – 133, 3

Как следует из таблицы, поставленные опыты медной флотации колчеданной медно-цинковой руды, до подачи в пульпу собирателя и вспенивателя (точка 1), характеризуются стабильным нейтральным значением pH жидкой фазы. Об этом свидетельствует доверительный интервал среднего арифметического значения pH, равный 6,98 – 7,14, и величина дисперсии pH, составляющая 0,014. В отличие от pH, та же пульпа характеризуется своим нестабильным окислительно-восстановительным потенциалом, доверительный интервал среднего значения которого лежит в пределах 20 – 117 при дисперсии 4264 мВ². Подача в пульпу собирателя и само проведение медной флотации (точка 3) стабилизирует как ее pH, несколько повышая среднее значение pH с 7,06 до 7,33, так и величину окислительно-восстановительного потенциала (доверительный интервал среднего значения ОВП жидкой фазы пульпы лежит в пределах 112 – 133 мВ, при дисперсии 123 мВ²). Именно при таких характеристиках ионного состава пульпы в медной флотации при стандартном реагентном режиме получены технологические показатели флотации, представленные в таблице 5.4.

Как следует из схемы проведения укрупненных лабораторных исследований (рис. 5.2), исходным питанием медно-цинковой флотации являются хвосты медной флотации (точка 3), в которые добавляется известь (точка 4). Конечные параметры жидкой фазы медно-цинковой флотации представлены в графе «6 точка» таблицы 5.11.

Таблица 5.11 Результаты статистической обработки характеристик ионного состава жидкой фазы пульпы в различных точках его контроля в схеме флотации колчеданной медно-цинковой руды (операция медно-цинковой флотации)

Статистический параметр	Точки контроля pH и ОВП жидкой фазы пульпы							
	3 точка		4 точка		5 точка		6 точка	
	pH	ОВП, мВ	pH	ОВП, мВ	pH	ОВП, мВ	pH	ОВП, мВ
Среднее арифметическое значение	7,33	122	9,65	74			8,62	112
Дисперсия	0,0059	122,63	0,0442	1268,5			0,0467	753,9

Стандартное отклонение	0,0823	15,44	9,49	47,1			0,160 0	20,34
Доверительный интервал ср. арифметического	7,27 – 7,38	111,9 – 133,3	9,49 – 9,80	47,1 – 99,9			8,46 – 8,78	91,9 – 132,6

Как следует из таблицы, добавление извести в питание медно-цинковой флотации закономерно повышает значение его рН с 7,27 – 7,38 до 9,50 – 9,80. При этом, рН жидкой фазы как питания флотации, так и после добавления в него извести достаточно стабильно (дисперсии рН 0,0059 и 0,05). Введение извести в питание флотации закономерно снижает значение ОВП ее жидкой фазы с 112 – 133 мВ до 47 – 100 мВ. В процессе протекания медно-цинковой флотации происходит снижение рН до 8,5 – 8,8 и повышение ОВП до 92 – 133 мВ.

Таким образом, из анализа таблиц 5.10 – 5.11 следует, что в стандартных условиях медная флотация протекает в нейтральной, а медно-цинковая – в слабо щелочной средах при относительно нестабильных окислительно-восстановительных параметрах жидкой фазы пульпы.

На рисунке 5.17 показаны гистограммы значений рН (рис. 5.17.а) и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы флотационной пульпы в медной флотации, измеренные при различных расходах сульфата цинка.

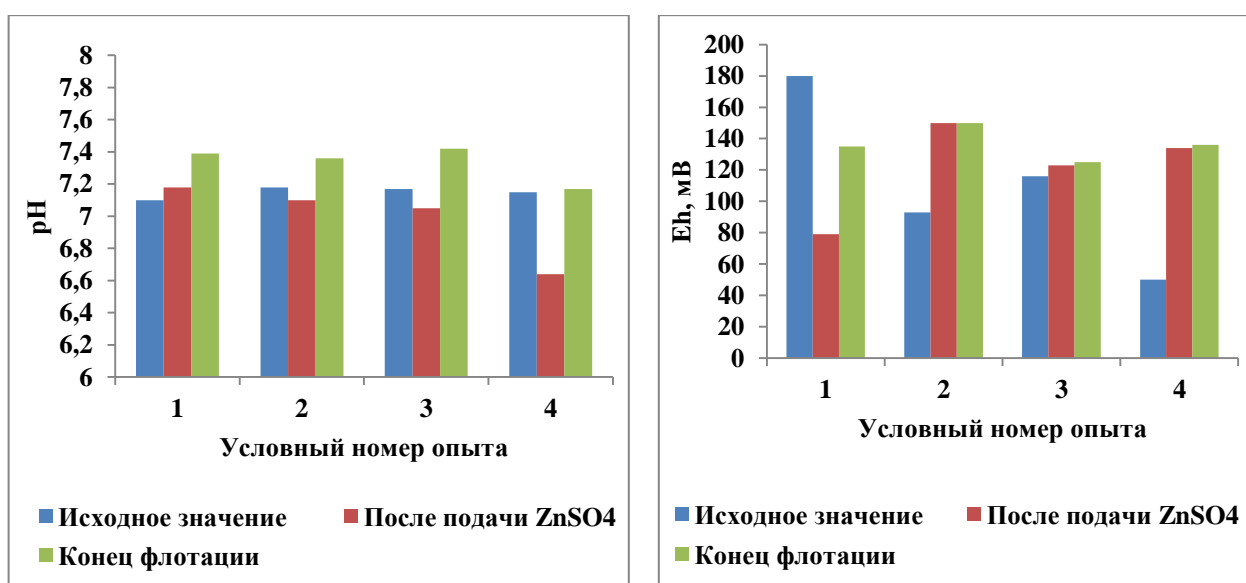


Рис. 5.17 Характеристики жидкой фазы пульпы медной флотации при дозировании

сульфата цинка в медную флотацию при его расходе: 1 – 100 г/т, 2 – 200 г/т, 3 – 400 г/т, 4 – 800 г/т

Как следует из рисунка, введение в пульпу сульфата цинка при его расходах более 200 г/т приводит к уменьшению рН жидкой фазы пульпы по сравнению с исходным значением рН пульпы. Наиболее заметно это происходит при расходе сульфата цинка 800 г/т, когда исходное рН равно 7,15, а рН после введения в пульпу сульфата цинка снизилось до 6,6. Такое снижение рН можно объяснить гидролизом катионов цинка в воде, протекающей по реакции (5.1)



Как следует из распределительных диаграмм гидроксокомплексов цинка (глава 3), при данных значениях рН в жидкой фазе флотационной пульпы должны преобладать катионы Zn^{2+} и ZnOH^+ . Тогда можно предположить, что именно эти катионы оказывают действие на флотацию минералов меди и цинка (рис. 5.5).

Из анализа взаимосвязи между расходом сульфата цинка и окислительно-восстановительным потенциалом пульпы (правая часть рисунка) следует, что введение реагента в пульпу в целом повышает значение окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы.

На рисунке 5.18 представлены гистограммы распределения рН и ОВП жидкой фазы флотационной пульпы той же медной флотации, при переходе от дозирования в нее сульфата цинка на его смесь с сернистым натрием.

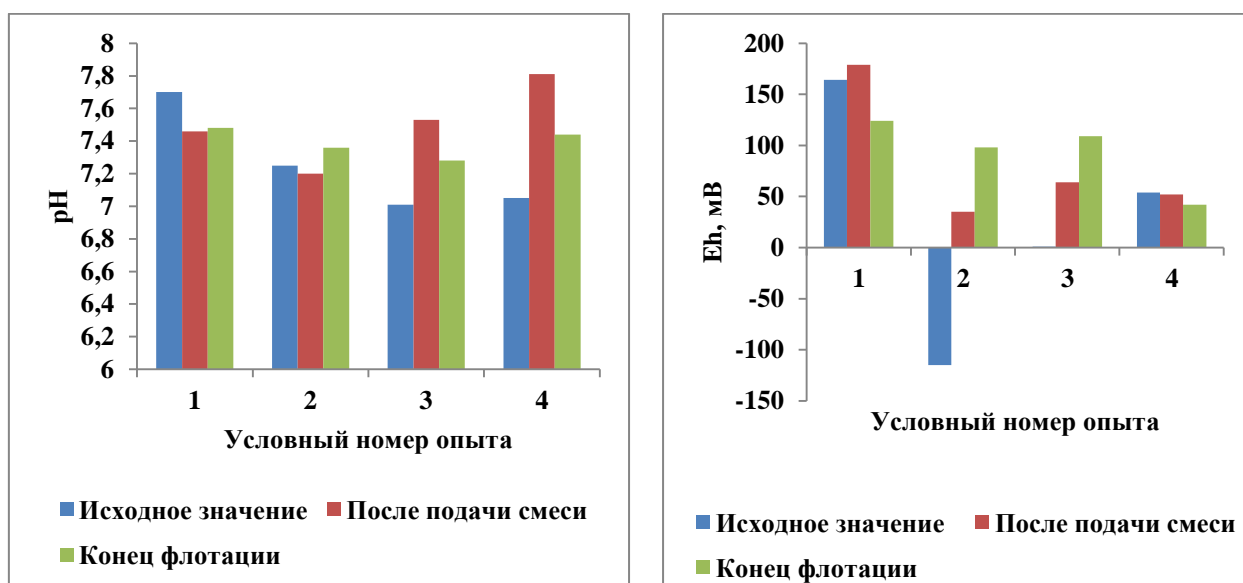
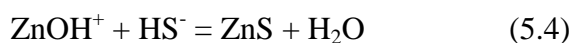
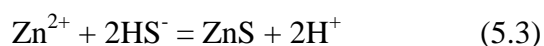


Рис. 5.18 Характеристики жидкой фазы пульпы медной флотации при дозировании смеси сульфата цинка и сернистого натрия в медную флотацию при расходе смеси: 1 – 100 г/т, 2

– 200 г/т, 3 – 400 г/т, 4 – 800 г/т

Анализ рисунка показал, что при малых расходах смеси сульфата цинка и сернистого натрия 100 г/т – 200 г/т не происходит заметного изменения pH жидкой фазы пульпы в медной флотации. Увеличение расхода смеси до 400 г/т и более (200 г/т ZnSO_4 + 200 Na_2S ; 400 г/т ZnSO_4 + 400 Na_2S) не снижает pH жидкой фазы пульпы, как в случае с сульфатом цинка (рис. 5.17), а наоборот повышает его значение с pH = 7 до pH = 8. Такое повышение pH может быть связано с гидролизом сульфид-ионов при введении сернистого натрия в пульпу по реакции (5.2) при возможном взаимодействии ионов Zn^{2+} или ZnOH^+ с гидросульфид-ионами HS^- по реакциям (5.3) или (5.4), что может приводить к образованию осадка сульфида цинка.



Измерение окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы при дозировании смеси сульфата цинка и сернистого натрия не показало явного закономерного влияния смеси реагентов на ОВП жидкой фазы (правая часть рисунка).

Как следует из схемы флотации руды, изображенной на рисунке 5.2, медно-цинковая флотация проводилась при двух реагентных режимах: 1 – без подачи реагентов-модификаторов в операцию медно-цинковой флотации и 2 – с подачей таких реагентов в указанную операцию флотации. И в том и в другом случае исходным питанием медно-цинковой флотации являлись хвосты медной флотации, с которыми часть реагентов, подаваемых в медную флотацию, поступала в медно-цинковую флотацию. Поэтому, сначала был проанализирован ионный состав жидкой фазы хвостов медной флотации (точка 3). Затем, после подачи в них извести (точка 4) и, наконец, жидкой фазы хвостов медно-цинковой флотации (точка 6). Результаты измерения pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы в этих условиях изображены на рисунках 5.19 и 5.20.

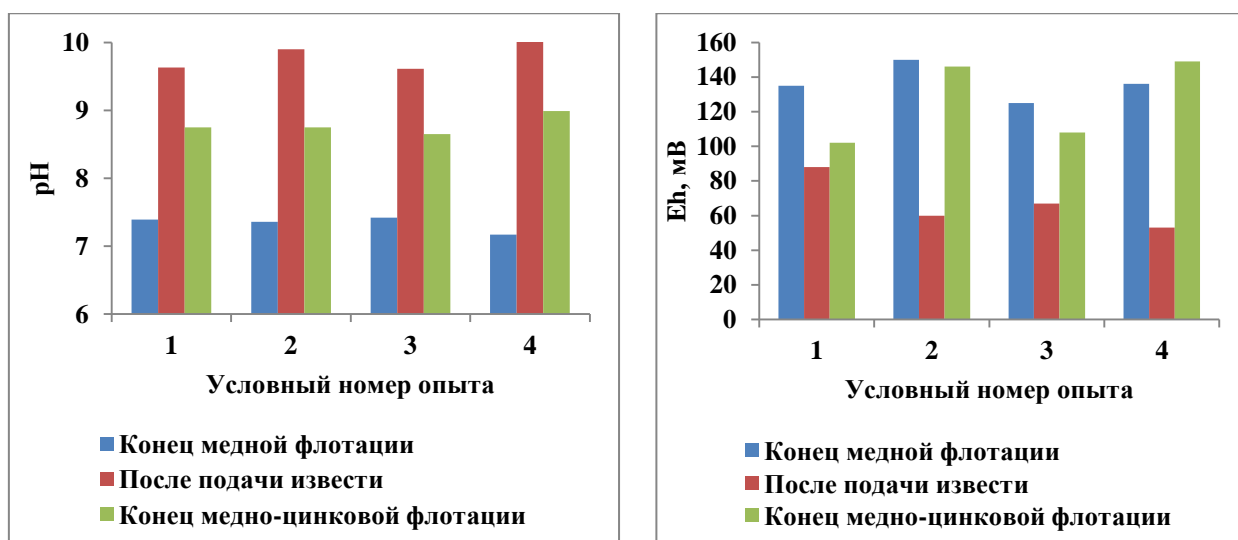
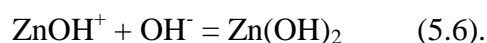


Рис. 5.19 Характеристики жидкой фазы пульпы медно-цинковой флотации при дозировании сульфата цинка в медную флотацию при его расходе: 1 – 100 г/т, 2 – 200 г/т, 3 – 400 г/т, 4 – 800 г/т

Из рисунка 5.19 следует, что в этой серии опытов жидкая фаза хвостов медной флотации характеризуется значениями pH жидкой фазы, лежащей в пределах 7,2 – 7,4. При этом, увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию практически не влияло на pH ее хвостов. И только при максимальном расходе сульфата цинка, равном 800 г/т наблюдалось некоторое снижение pH. Аналогичная картина наблюдалась и в случае дозирования извести в медно-цинковую флотацию, когда pH жидкой фазы питания медно-цинковой флотации повышалось до 9,6 – 10,15.

Тогда, рассматривая процессы образования гидроксидсодержащих соединений цинка в жидкой фазе питания медно-цинковой флотации можно предположить, что находящиеся в жидкой фазе хвостов медной флотации катионы Zn^{2+} и $ZnOH^{+}$, при $pH = 7,2 - 7,4$ взаимодействуя с OH^{-} ионами, в кальций содержащей щелочной жидкой фазе ($pH = 9,6 - 10,15$), образуют гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ (глава 3), который может выпадать в осадок из жидкой фазы. (реакции 5.5 – 5.6)



На рисунке 5.20 представлены измерения pH и ОВП жидкой фазы пульпы в медно-цинковой флотации, при замене сульфата цинка, дозируемого в медную флотацию на его смесь с сернистым натрием.

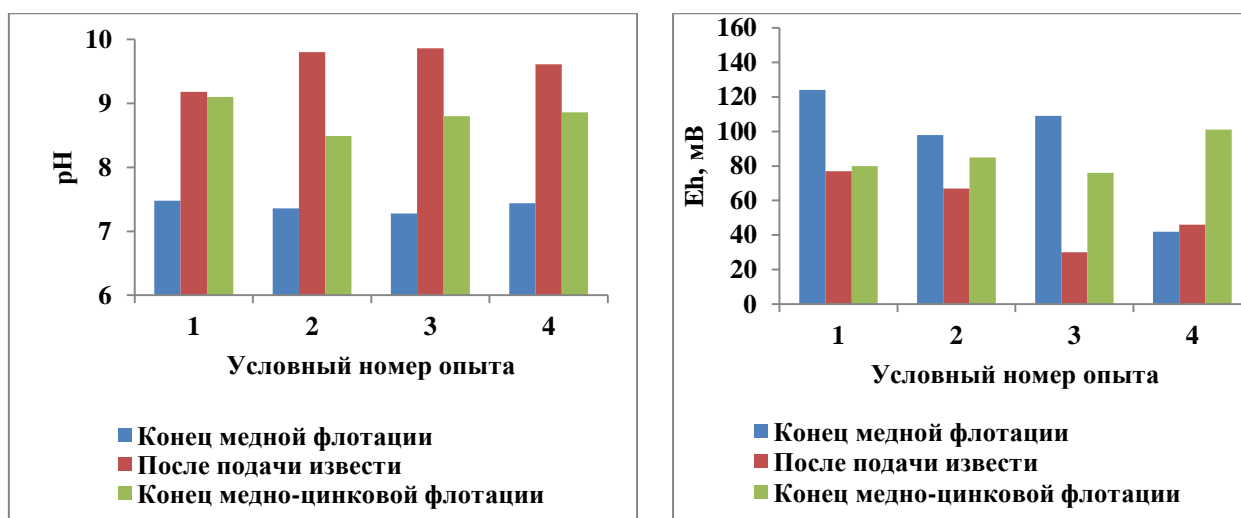


Рис. 5.20 Характеристики жидкой фазы пульпы медно-цинковой флотации при дозировании смеси сульфата цинка и сернистого натрия в медную флотацию с расходом смеси: 1 – 100 г/т, 2 – 200 г/т, 3 – 400 г/т, 4 – 800 г/т

Из измерений pH жидкой фазы хвостов медной флотации, лежащей в пределах 7,3 – 7,5 следует, что замена сульфида цинка на его смесь с сернистым натрием в медной флотации руды не приводит к заметному увеличению pH (рис. 5.19, рис. 5.20). То же самое можно сказать и о различиях pH жидкой фазы питания медно-цинковой флотации при дозировании извести. В первом случае pH лежит в пределах 9,6 – 10,15, а во втором – 9,2 – 9,8.

По другому реагирует окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы питания медно-цинковой флотации на замену сульфата цинка в питании медной флотации. Если в первом случае ОВП жидкой фазы хвостов медной флотации практически не зависит от расхода сульфата цинка (125 – 150 мВ, рис. 5.19), то переход от сульфата цинка к его смеси с сернистым натрием уменьшает величину ОВП с увеличением расхода смеси со 124 мВ до 42 мВ, (рис. 5.20). Такая же закономерность прослеживается после подачи в питание медно-цинковой флотации извести.

Это может сказаться на соотношении окисленной и восстановленной форм собирателя при разных расходах смеси, и как следствие, на разные результаты флотации руды.

В заключение был произведен анализ жидкой фазы питания медно-цинковой флотации при одновременной подаче реагентов модификаторов флотации в медную, и в медно-цинковую флотации (рис. 5.21 и рис. 5.22).

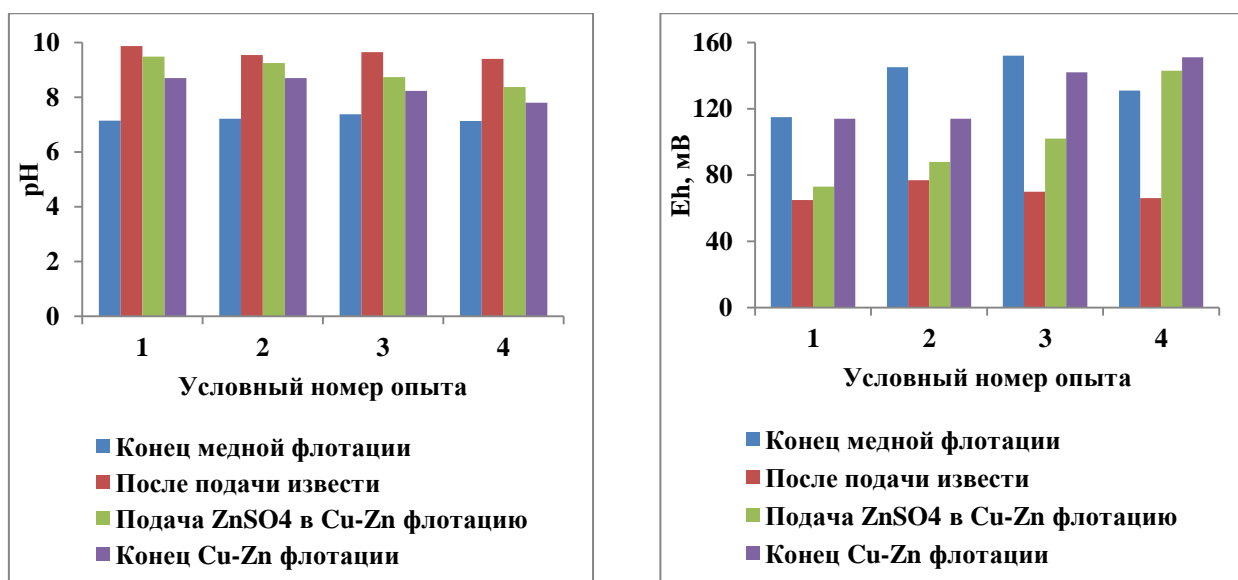


Рис. 5.21 Характеристики жидкой фазы пульпы медно-цинковой флотации при дозировании сульфата цинка в медную и медно-цинковую флотации с расходом смеси: 1 – 100 г/т, 2 – 200 г/т, 3 – 400 г/т, 4 – 800 г/т.

На рисунке 5.21 показана гистограмма распределения pH жидкой фазы в операции медно-цинковой флотации. Из рисунка следует, что дозирование в операцию сульфата цинка, при его увеличивающемся расходе снижает значение pH жидкой фазы пульпы по сравнению с pH жидкой фазы при дозировании в питание медно-цинковой флотации извести. Особенно заметно такое снижение pH при расходах сульфата цинка 400 г/т и 800 г/т. В первом случае pH снижается со своего значения 9,64 до 8,73 (на 0,9 единицы pH), а во втором – с 9,4 до 8,3 (на 1,1 единицы pH).

Такое снижение pH жидкой фазы свидетельствует о связывании катионов цинка, поступающих в жидкую фазу пульпы, гидроксид-ионами с образованием гидроксида цинка $Zn(OH)_2$ по реакциям (5.5) и (5.6).

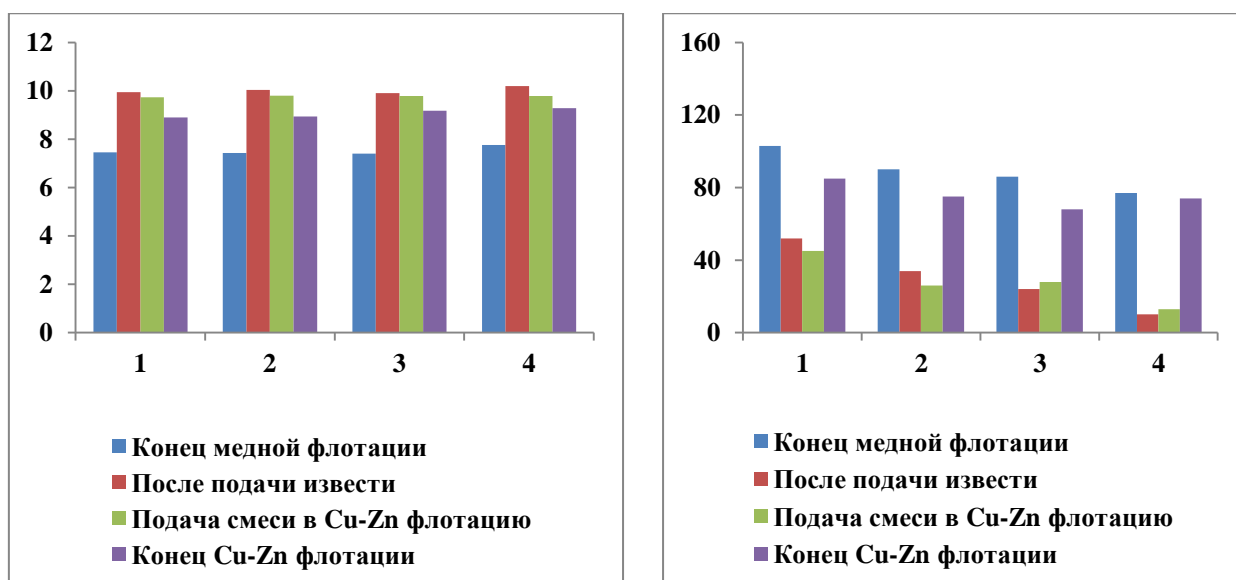


Рис. 5.22 Характеристики жидкой фазы пульпы медно-цинковой флотации при дозировании смеси сульфата цинка и сернистого натрия в медную и медно-цинковую флотации с расходом смеси: 1 – 100 г/т, 2 – 200 г/т, 3 – 400 г/т, 4 – 800 г/т.

В отличие от влияния сульфата цинка, добавляемого в питание медно-цинковой флотации, его замена на смесь сульфата цинка с сернистым натрием не приводит к снижению pH жидкой фазы по сравнению с ее pH после добавления извести. Наблюдается снижение pH не более чем на 0,2 – 0,3 единицы pH (рис. 5.22). Это свидетельствует об отсутствии гидролиза сульфид-ионов, при котором должно происходить повышение pH и малом количестве не прореагировавших с сульфид-ионами катионов Zn^{2+} или $ZnOH^+$, т.е. о полноте протекания реакций, приводящих к образованию осадка сульфида цинка.

Рассматривая окислительно-восстановительное состояние жидкой фазы питания медно-цинковой флотации при дозировании в него либо сульфата цинка, либо его смеси с сернистым натрием (правые части рисунков 5.21 и 5.22) необходимо отметить, что введение в пульпу сульфида цинка закономерно повышает величину ОВП с увеличением расхода сульфата цинка. Особенно это заметно при расходе 800 г/т, когда величина ОВП жидкой фазы повышается с 66 мВ до 143 мВ. При замене сульфата цинка на его смесь, окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы сохраняет свои значения, приобретенные при подаче извести в питание медно-цинковой флотации на уровне 10 – 50 мВ.

Таким образом, выполненные исследования изменения pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы питания медной и медно-цинковой флотации при внесении в питание либо сульфата цинка, либо смеси сульфата цинка и сернистого натрия показали следующее:

- в стандартных условиях медная флотация протекает в нейтральной, а медно-цинковая – в слабо щелочной средах при относительно нестабильных окислительно-восстановительных параметрах жидкой фазы пульпы;
- введение в питание медной флотации сульфата цинка снижает значение pH жидкой фазы по сравнению со своим исходным значением. Такое снижение pH можно объяснить гидролизом катионов цинка в воде, протекающей по реакции (5.1) с образованием первого гидроксокомплекса цинка ZnOH^+ , которые могут оказывать свое влияние на результаты медной флотации колчеданной медно-цинковой руды;
- при замене сульфата цинка на его смесь с сернистым натрием в питании медной флотации, при высоких расходах смеси, происходит повышение pH жидкой фазы питания, что может быть связано с гидролизом сульфидных ионов и образованием HS^- ионов, которые взаимодействуя с катионами цинка, дают осадок его сульфида ZnS ;
- при дозировании сульфата цинка в щелочную кальций содержащую пульпу (pH питания медно-цинковой флотации) происходит снижение pH жидкой фазы пульпы с 9.9 – 9.4 до 9.5 – 8.4, что свидетельствует о связывании катионов цинка, поступающих в жидкую фазу пульпы, гидроксид- ионами с образованием гидроксида цинка Zn(OH)_2 ;
- в отличие от влияния сульфата цинка, добавляемого в питание медно-цинковой флотации, его замена на смесь сульфата цинка с сернистым натрием не приводит к снижению pH жидкой фазы по сравнению с ее pH после добавления извести, что свидетельствует об отсутствии гидролиза сульфид- ионов, при котором должно происходить повышение pH и малом количестве не прореагировавших с сульфид-ионами катионов Zn^{2+} или ZnOH^+ , т.е. о полноте протекания реакций, приводящих к образованию осадка сульфида цинка.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

Выполненные укрупненные лабораторные исследования флотации колчеданной медно-цинковой руды с использованием в качестве модификаторов флотации сульфида цинка и его смеси с сернистым натрием при разных значениях pH в операциях медной (pH = 8) и медно-цинковой (pH = 10) флотаций позволяют сделать следующие выводы:

1. Укрупненные лабораторные исследования действия катионов цинка в щелочной среде и смеси цинкового купороса с сернистым натрием выполнялись на рядовой пробе медно-цинковой колчеданной руды подземной добычи.
2. Руда представляет собой тонкозернистый серный колчедан с прожилками и включениями халькопирита и тонким прорастанием сфалерита. Главный рудообразующий минерал

месторождения — **пирит**, содержащийся в количестве 46-78%, в виде мелких и среднекристаллических образований. **Халькопирит** составляет 10-16%, выделяется в виде прожилков и ксеноморфных выделений между зернами пирита, мелких включений в пирите. **Сфалерит** составляет до 5,5% от массы руды, он образует среднезернистые агрегаты или находится в тонком срастании с халькопиритом и пиритом. Средние значения содержаний меди цинка и железа в частных пробах составляли 1.2% меди, 1% цинка и 25% железа.

3. Укрупненные флотационные исследования проводились на частных пробах массой 1 кг, приготовленных из валовой пробы руды 250 кг. Все флотационные исследования проводились с использованием бутилового ксантогенат калия при «голодном» режиме флотации с расходом собирателя в операциях флотации 10 г/т. Выбор «голодного» режима позволил проявиться действию именно исследованных модификаторов флотации.
4. Введение во флотационную пульпу медной флотации сульфата цинка приводит к активации флотации минералов меди, цинка и пирита при малых расходах цинкового купороса до 200 г/т. При этом наблюдается максимальная селективность флотации минералов меди по отношению к флотации минералов цинка и железа. Последовательное увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию до 800 г/т приводит к падению извлечения всех металлов в медный концентрат при одновременном росте качества концентрата по меди.
5. Действие сульфата цинка на флотацию минералов меди, цинка и пирита в операции медно-цинковой флотации разнонаправлено. При относительно малых расходах сульфата цинка наблюдается активация флотации минералов меди и цинка при максимальной селективности флотации таких минералов от пирита и наибольшую степень концентрации меди и цинка в медно-цинковый концентрат.
6. Показано положительное действие малых расходов смеси сульфата цинка и сернистого натрия в операции медно-цинковой флотации на флотацию минералов меди и цинка. Данное действие смеси реагентов проявляется при ее дозировании в операцию медной флотации с расходом смеси 200 г/т.
7. Выполненные укрупненные лабораторные исследования дают основание рекомендовать использовать сульфат цинка и его смесь с сернистым натрием в аналогичных операциях флотации на одной из Уральских обогатительных фабрик, перерабатывающих колчеданные медно-цинковые руды.
8. Выполненные исследования влияния смеси цинкового купороса и сернистого натрия на pH жидкой фазы в операциях медной и медно-цинковой флотации косвенно подтверждают образование осадков сульфида цинка в операции медной флотации и смеси

осадков гидроксида и сульфида цинка. Это объясняет действие смеси указанных реагентов на флотацию минералов меди и цинка при флотации колчеданной медно-цинковой руды.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА И ОСАДКОВ ИХ ГИДРООКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ КОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

В главе 1 показано, что цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ является эффективным депрессором сфалерита в щелочной среде и часто дозируется в различные операции флотации колчеданных медно-цинковых руд в смеси с сернистым натрием [1, 24, 26, 31, 41, 119, 132].

Различное действие цинкового купороса на флотируемость сфалерита исследовано в главе 4. В главе 5 приведены результаты действия катионов цинка, его гидроксокомплексов и осадков гидроксида и сульфида цинка на флотацию сфалерита из колчеданных медно-цинковых руд одного из месторождений Урала.

В практике флотации подобных руд, кроме цинкового купороса используются медный и железный купоросы, которые при дозировании в различные операции флотации так же оказывают свое действие на флотируемость сфалерита. Действие железного купороса на флотацию пирита, минералов меди и цинка из колчеданных медно-цинковых руд было изучено в работах [61, 62, 63, 64].

Ниже приведены сравнительные результаты исследования действия сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) на флотацию меди, цинка и железа в различных операциях флотации колчеданной медно-цинковой руды, подробное описание которой приведено в главе 5.

6.1 Действие катионов, гидроксокомплексов и гидроксидов меди(II) и железа(II) на медную флотацию колчеданной медно-цинковой руды.

Результаты исследований действия сульфатов меди(II) и железа(II) на флотацию меди, цинка и пирита в медной флотации представлены на рисунках 6.1, 6.1.2 и 6.1.3.

Схема проведения флотационных опытов изображена на рисунке 5.2. Порядок подачи реагентов во флотацию их расходы и время кондиционирования с флотационной пульпой соответствует методике проведения флотационных опытов, описанной в главе 5 (параграф 5.2).

На рисунке 6.1 изображены зависимости извлечения меди и железа в концентрат медной флотации от расходов сульфата меди(II) и железа(II).

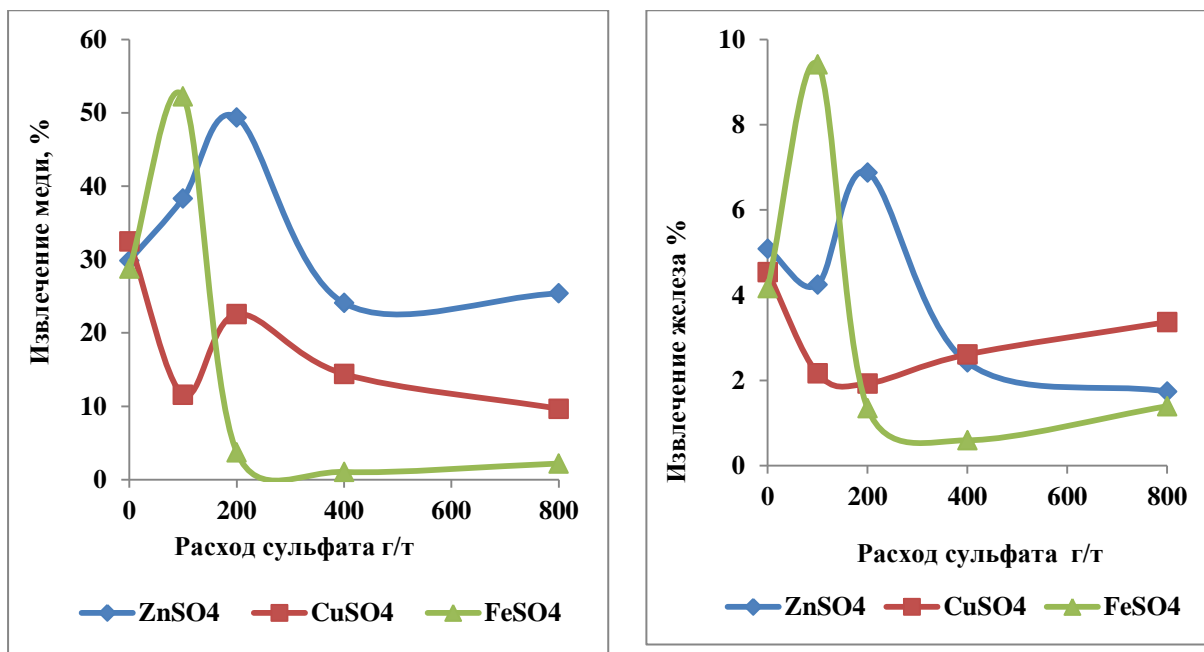


Рис. 6.1. Зависимость извлечения меди и железа в концентрат медной флотации от расходов сульфатов цинка, меди(II) и железа(II).

Кроме извлечения металлов в концентрат медной флотации, для оценки селективности действия сульфата на флотируемость минералов меди цинка и пирита, так же использован «индекс селективности «Е», который рассчитывался по формуле (5.1)

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe} \quad (5.1).$$

Зависимость извлечения цинка в концентрат медной флотации и «индекса селективности» от расхода сульфатов металлов представлена на рисунке 6.2.

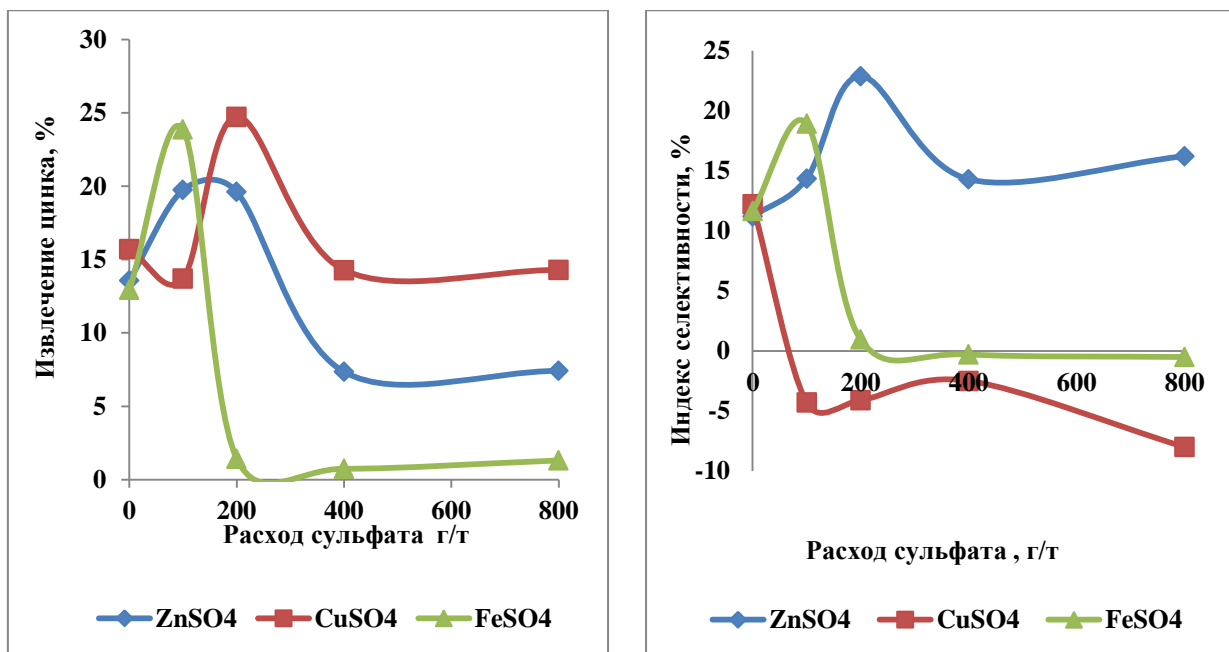


Рис. 6.2. Зависимость извлечения цинка в концентрат медной флотации и индекса селективности от расходов сульфатов цинка, меди(II) и железа(II).

Из рисунков 6.1 и 6.2 следует, что введение сульфатов цинка и железа(II) во флотационную пульпу медной флотации при малых расходах реагента (100 г/т, 200 г/т) производит активирующее действие на флотацию меди, цинка и пирита. Введение же сульфата меди в ту же операцию флотации приводит к депрессии флотации меди и железа. Необходимо отметить, что в данной операции флотации колчеданной медно-цинковой руды добавление сульфата меди при его малых расходах (100 г/т), не активирует, а частично депрессирует флотацию цинка. Увеличение расхода реагента до 200 г/т приводит к ожидаемой активации флотации сфалерита.

Из зависимости «индекса селективности» флотации от расхода сульфатов цинка и железа(II) видно, что в медной флотации наибольшая селективность флотации минералов меди от минералов цинка и пирита наблюдается при введении в пульпу сульфата цинка при его расходе 200 г/т (рис.6.2). Увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию с 200 г/т до 800 г/т не приводит к росту селективности процесса.

Замена сульфата цинка на сульфат железа(II) при его малых расходах 100 г/т сохраняет селективность медной флотации. Увеличение расхода сульфата железа(II) до 200 г/т и более нарушает селективную флотацию меди от цинка и пирита.

Наихудшая селективность в медной флотации наблюдается при дозировании в нее сульфата меди(II).

Исследование флотируемости минералов меди цинка и пирита в операции медной флотации при дозировании в нее медного, цинкового и железного купоросов проводились в

достаточно длительный период времени, на протяжении которого флотировалось большое количество частных проб руды. Данные пробы объективно несколько различались по содержанию в них меди, цинка и железа. Поэтому, в результате флотации отдельных проб руды получались различные по своему содержанию указанных металлов пенные продукты флотации, которое определялось не только реагентными режимами флотации, но и отличием содержания металлов во флотируемых частных пробах руды. Поэтому для более объективного анализа влияния расходов купоросов металлов на качественные показатели медной флотации были рассчитаны степени концентрации меди, цинка и железа в пенном продукте медной флотации. На рисунках 6.3 и 6.4 изображены графики зависимости степени концентрации меди, цинка и железа в пенный породукт (концентрат) медной флотации от расходов каждого из сульфатов меди(II), цинка и железа(II).

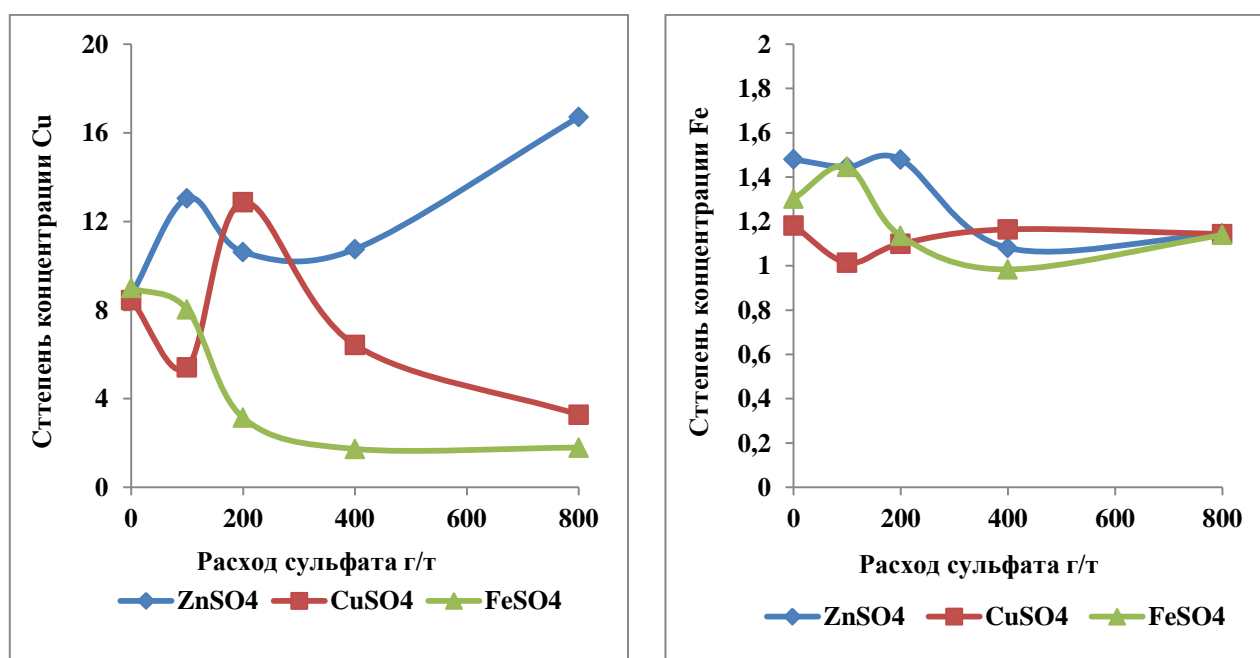


Рис. 6.3 Зависимость степени концентрации меди и железав концентрат медной флотации от расхода сульфата меди(II), цинка и железа(II).

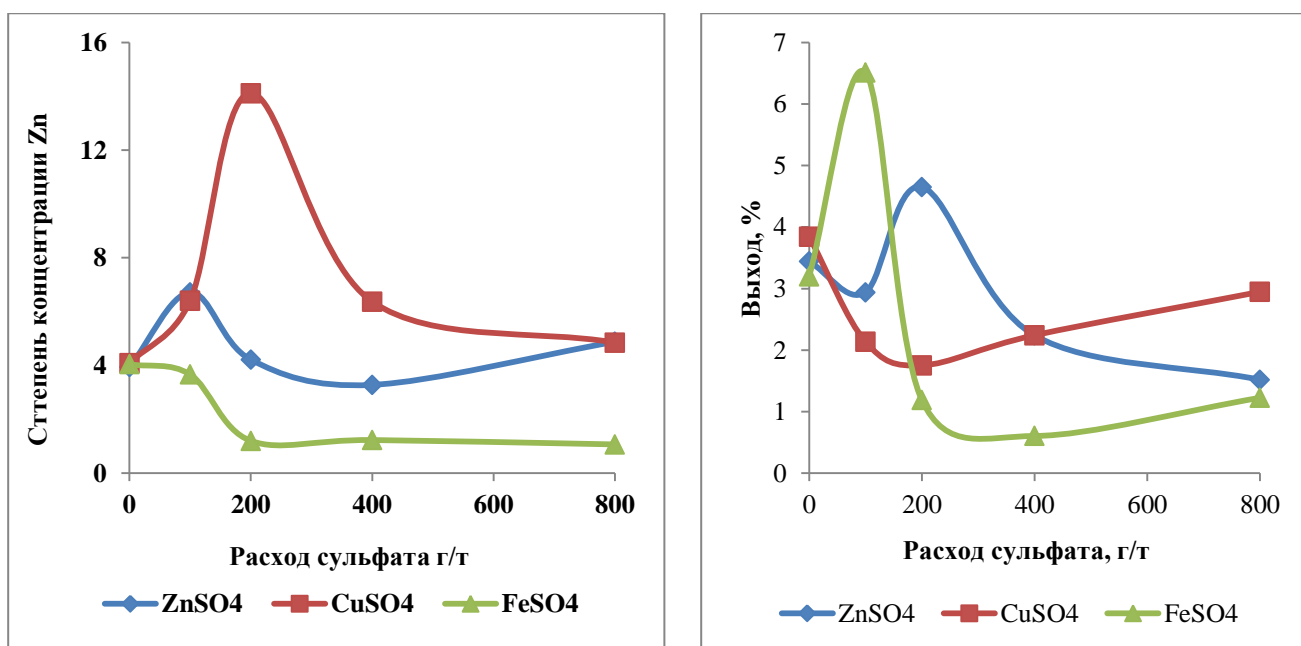


Рис. 6.4 Зависимость степени концентрации цинка в концентрат медной флотации и выхода концентрата от расхода сульфата меди(II), цинка и железа(II).

Как следует из рисунков, введение сульфата цинка в пульпу медной флотации, наряду с извлечением, влияет на качество медного концентрата. Наибольшее совокупное действие на флотацию меди оказывает добавление в медную флотацию сульфата цинка при его расходе 200 г/т. В этом случае прирост извлечения меди в медный концентрат достигает более 20%. При данном реагентном режиме флотации, обеспечивающем максимальное извлечение меди в концентрат медной флотации и максимальную селективность, содержание меди и железа в медном концентрате практически сохраняется на уровне «стандартного» режима (10,93% и 11,52%; 30,18% и 30,54%) с некоторым снижением содержания цинка (2,15% и 3,44%). Увеличение расхода сульфата цинка во флотацию с 400 г/т до 800 г/т приводит к росту содержания и особенно степени концентрации меди в концентрат медной флотации при незначительном росте степени концентрации цинка и уменьшении степени концентрации железа в медный концентрат.

Таким образом, из всех сульфатов, введение во флотационную пульпу медной флотации сульфата цинка приводит к активации флотации минералов меди, цинка и пирита при малых расходах цинкового купороса до 200 г/т. При этом наблюдается максимальная селективность флотации минералов меди по отношению к флотации минералов цинка и железа. Последовательное увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию до 800 г/т приводит

к падению извлечения всех металлов в медный концентрат при одновременном росте качества концентрата по меди.

В таблицах 6.1 и 6.2 приведены наилучшие показатели флотации колчеданной медно-цинковой руды, полученные при проведении укрупненных лабораторных исследований действия сульфатов меди(II), цинка и железа(II) на флотацию меди, цинка и железа в операциях медной и медно-цинковой флотации, проведенных по схеме, изображенной на рисунке 5.2.

Таблица 6.1 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
05.09.2014 г. Опыт №4 Стандартный режим флотации							
Си концентрат	4,94	6,84	33,61	1,31	29,63	7,84	13,11
Cu-Zn концентрат	18,51	3,51	34,35	1,78	56,94	30,03	66,72
Хвосты	76,55	0,2	17,18	0,13	13,42	62,13	20,16
Руда	100	1,14	21,17	0,49	100	100	100
04.09.2014 г. Опыт №5 Дозировано сульфата цинка 200 г/т в медную флотацию							
Си концентрат	4,65	10,93	30,54	2,15	49,59	6,89	19,36
Cu-Zn концентратна	17,27	2,27	32,83	1,6	38,22	27,48	53,46
Хвосты	78,08	0,16	17,34	0,18	12,18	65,63	27,19
Руда	100	1,03	20,63	0,52	100	100	100

Таблица 6.2 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
08.09.2014 г. Опыт №7 Стандартный режим флотации							
Cu концентрат	2,34	14,3	26,92	3,67	31,02	2,80	13,71
Cu-Zn концентрат	10,11	5,37	29,43	3,79	50,31	13,21	61,14
Хвосты	87,55	0,23	21,60	0,18	18,67	83,99	25,15
Руда	100,00	1,08	22,52	0,63	100,00	100,00	100,00
08.09.2014 г. Опыт №8 Дозировано сульфата цинка 400 г/т в медную флотацию							
Cu концентрат	1,86	18,44	26,66	4,01	26,94	2,14	9,39
Cu-Zn концентратна	11,03	6,44	29,03	4,93	55,92	13,82	68,62

Хвосты	87,11	0,25	22,35	0,20	17,14	84,04	21,99
Руда	100,00	1,27	23,17	0,79	100,00	100,00	100,00

6.2 Действие катионов, гидроксокомплексов и гидроксидов меди(II) и железа(II) на медно-цинковую флотацию колчеданной медно-цинковой руды.

Результаты исследований действия сульфата цинка, меди и железа на флотацию меди, цинка и пирита в медно-цинковой флотации представлены на рисунках 6.6 - 6.8. Схема проведения флотационных опытов изображена на рисунках 5.2.

Последовательность подачи реагентов во флотацию была следующей: первым подавался оксид кальция при его расходе 1 кг/т и кондиционировался с пульпой 5 минут, затем подавался сульфат одного из металлов с переменными расходами 0 – 800 г/т при времени кондиционирования 5 минут, затем бутиловый ксантогенат калия с расходом 10 г/т и временем кондиционирования 1 минута, и последним – Т-80 с расходом 10 г/т и временем кондиционирования 1 минута.

Особенностью исследования данной операции флотации явилась различная подача сульфата металлов в схеме флотации. Так как медно-цинковая флотация проводилась на хвостах медной флотации (рис. 5.2), то в первой серии опытов реагентный режим медно-цинковой флотации не отличался от «стандартного реагентного режима. Т.е. один из сульфатов, подаваемый в медную флотацию переходил с ее хвостами в пульпу медно-цинковой флотации, в то время, как в саму операцию медно-цинковой флотации дополнительно не подавался. Во второй серии опытов, дополнительно к имеющемуся сульфату в хвостах медной флотации, тот же сульфат дозировался в медно-цинковую флотацию, как описано выше в главе 5..

На рисунке 6.6.a изображены зависимости извлечения меди в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфата одного из металлов, полученная в первой серии опытов, на рисунке 6.6.б – во второй. Для построения графиков во второй серии использовался суммарный расход сульфата цинка в первую и вторую флотации.

На рисунке 6.6 и 6.7 изображены аналогичные зависимости для извлечения цинка и железа соответственно.

Для оценки селективности действия сульфата цинка на флотируемость минералов меди цинка и пирита кроме извлечения металлов в концентрат флотации использован «индекс селективности Е» который рассчитывается по формуле (5.2)

$$E = \varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe} \quad (5.2).$$

Выбор такого вида параметра обусловлен целью проведения данной операции флотации в технологических схемах обогащения колчеданных медно-цинковых руд. В данном случае основной целью операции медно-цинковой флотации является получение медно-цинкового концентрата из хвостов медной флотации. Зависимость «индекса селективности» от расхода сульфата цинка представлена на рисунке 6.5.

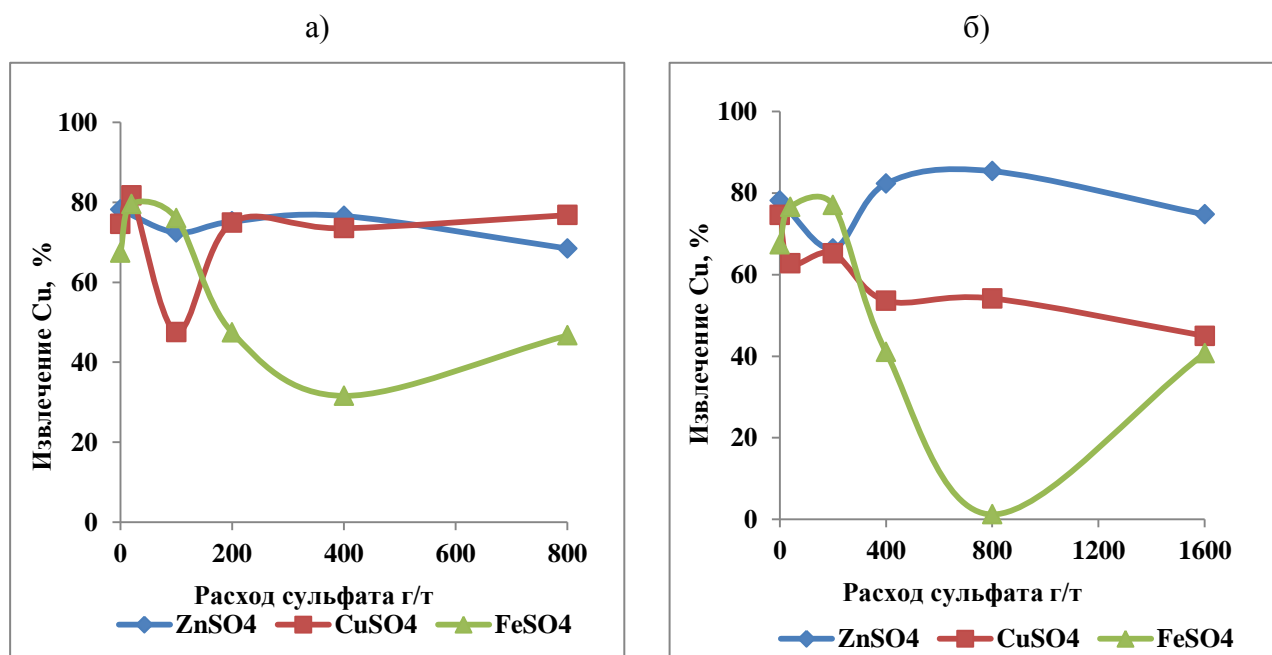


Рис. 6.5. Зависимость извлечения меди в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

а)

б)

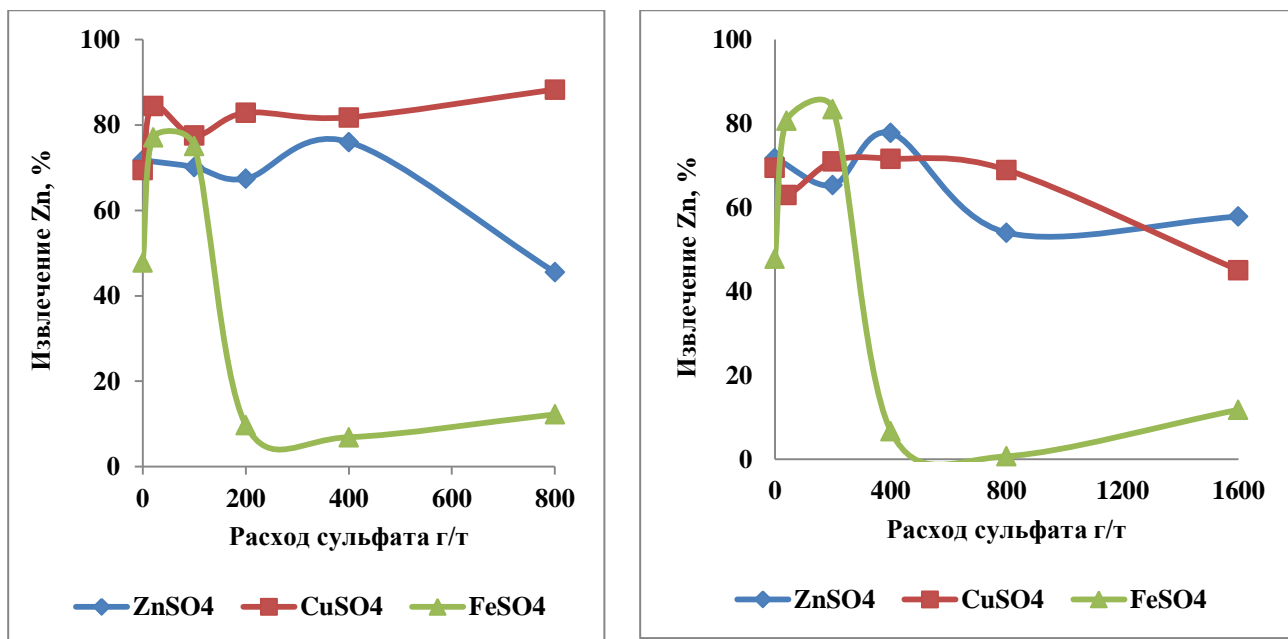


Рис. 6.6. Зависимость извлечения цинка в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

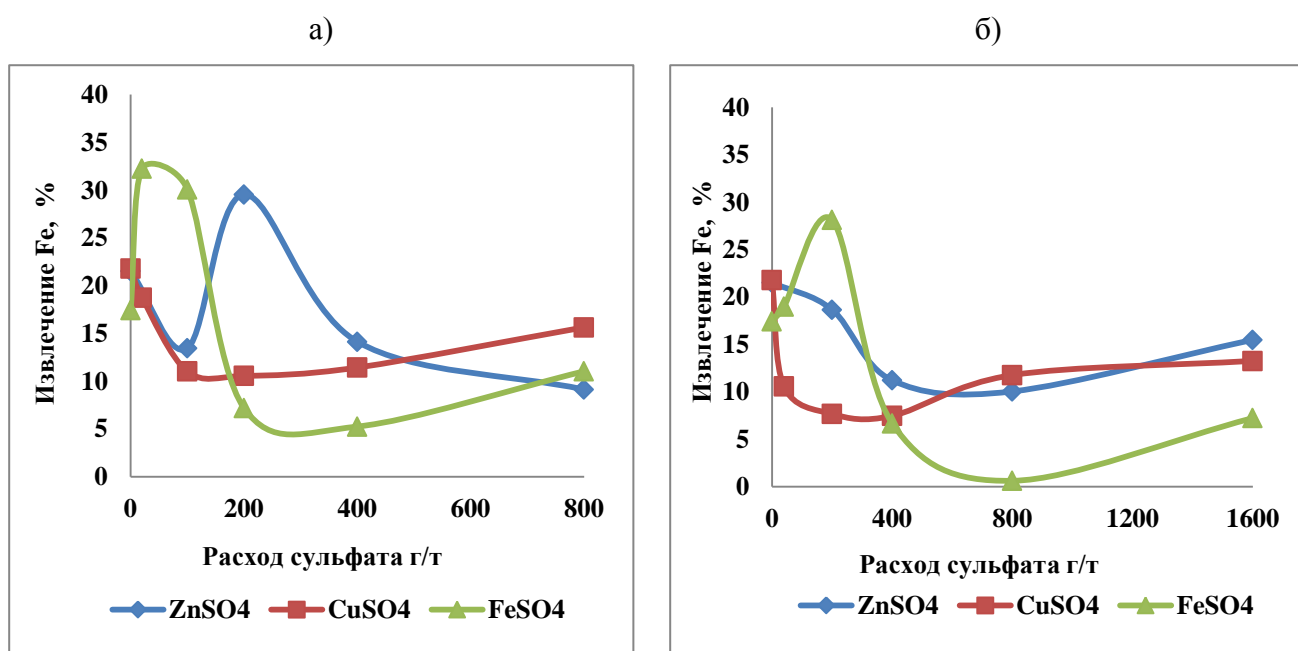


Рис. 6.7. Зависимость извлечения железа в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

Сопоставление результатов медной и медно-цинковой флотацц показало, что в медно-цинковой флотации частные извлечения меди и цинка существенно выше, чем в медной флотации и составляют 75% - 85%. При этом извлечение пирита в медно-цинковый концентрат не превышает 30%.

Анализ рисунков показал, что природа катиона в соответствующем сульфате металла влияет на характер флотируемости минералов меди, цинка и пирита в известковой среде при pH равном 9 – 9.5, характерной для ведения медно-цинковой флотации колчеданных медно-цинковых руд.

В первой серии опытов (рис. 6.6.а – 6.7.а), при введении сульфатов металлов в медно-цинковую флотацию с хвостами медной флотации наиболее сильно проявляется действие сульфата железа(II). При его малых расходах до 100 г/т наблюдается активация флотации минералов меди, цинка и пирита. Увеличение расхода сульфата железа(II) до 200 г/т и более приводит к частичной депрессии флотации меди с уменьшением ее извлечения в медно-цинковый концентрат на 36% и практически полной депрессии флотации минералов цинка и пирита.

Еще большее депрессирующее действие сульфата железа(II) в медно-цинковой флотации проявляется в случае подачи железного марного купороса и в медную и в медно-цинковую флотации. В этом случае полная депрессия флотации минералов меди наблюдается при суммарном расходе сульфата железа(II) в обе операции флотации, равном 800 г/т (400 г/т + 400 г/т, (рис. 6.6.б), а полная депрессия флотации сфалерита и пирита происходит при суммарном расходе реагента 400 г/т (200 г/т + 200 г/т, рис. 6.6.б и 6.7.б).

Исследование влияния медного купороса на флотацию минералов меди, цинка и пирита из той же руды показали, что при малых расходах сульфата меди(II), как и в случае его дозирования в медную флотацию (параграф 6.1), наблюдается снижение извлечения меди в медно-цинковый концентрат. Увеличение расхода реагента приводит к восстановлению флотации меди до уровня ее извлечения в стандартных опытах.

Как и следовало ожидать, введение во флотационную пульпу медного купороса с хвостами медной флотации приводит к активации флотации сфалерита в медно-цинковой флотации. В то же время наблюдается депрессия флотации пирита, которая при расходе сульфата меди(II), равном 100 г/т достигает своего максимума.

Как следует из рисунка 6.6.а, сульфат цинка, попадающий в медно-цинковую флотацию с хвостами медной флотации, не оказывает влияния на флотируемость медных минералов во всем исследуемом диапазоне его расхода.

Из рисунка 6.7.а видно, что сульфат цинка, перешедший в медно-цинковую флотацию с хвостами медной флотации при его расходах, больших 400 г/т, приводит к снижению частного

извлечения цинка в медно-цинковый концентрат на 25% - 30%. То есть, при этих расходах в слабо щелочной известковой среде, проявляется депрессирующее действие сульфата цинка на флотацию минералов цинка.

На рисунке 6.8 представлены зависимости индекса селективности медно-цинковой флотации от расходов сульфатов меди(II), цинка и железа(II), дозируемых в операцию медной флотации (рис. 6.8.а) и в операции медной и медно-цинковой флотации.

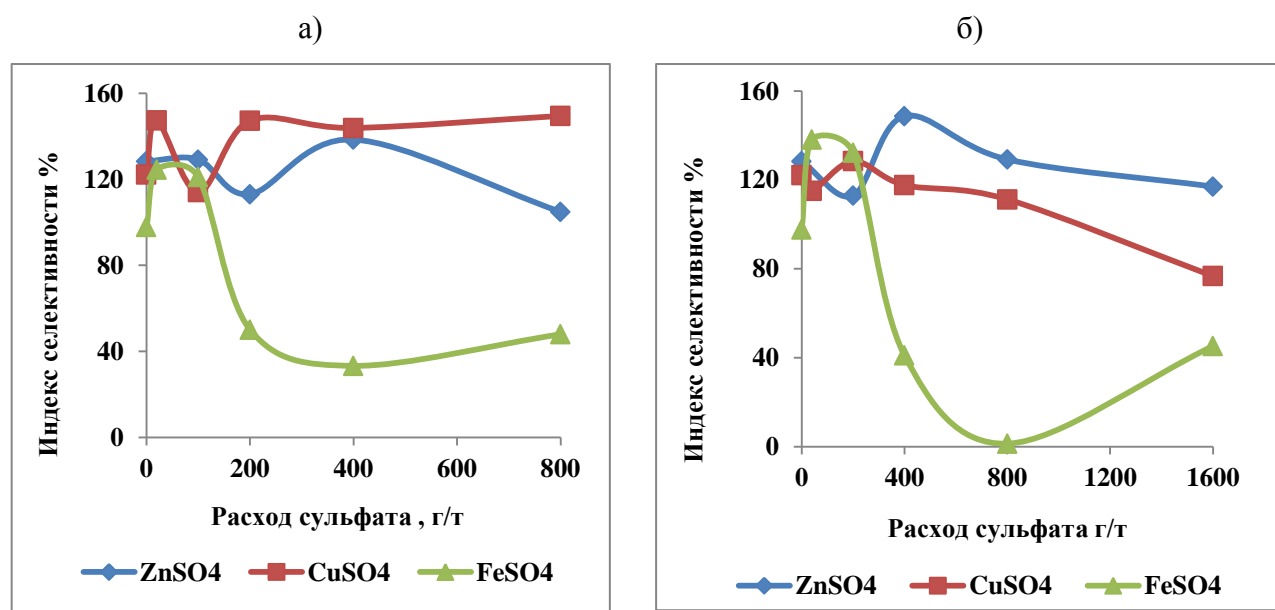


Рис. 6.8. Зависимость индекса селективности в медно-цинковой флотации от расхода сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

Из рисунка следует, что наибольшего значения индекс селективности достигает в случае использования сульфата цинка, дозированного как в медную (200 г/т), так и в медно-цинковую (200 г/т) флотации, который в данном случае равен 148,8%.

$$E = \varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe} = 82,3 + 77,7 - 11,2 = 148,8$$

Хотя, сопоставимое значение индекса селективности, равного 147,4% может быть получено при дозировании сульфата меди(II) только в медную флотацию с расходом 20 г/т.

$$E = \varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Fe} = 81,7 + 84,4 - 18,7 = 147,4\%$$

Таким образом, выполненные исследования влияния медного, цинкового и железного купоросов на результаты медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды показали, что исходя из необходимости получения в ней коллективного медно-цинкового концентрата из трех модификаторов целесообразно применять цинковый купорос при его

дозировании как в медную, так и в медно-цинковую флотации. Во втором случае дозировка реагента составила 200 г/т в медную и 200 г/т в медно-цинковую флотации. При этом, частные извлечения меди, цинка и железа составили 82,3%, 77,7% и 11,2% соответственно.

В этом случае индекс селективности «Е» в медно-цинковой флотации достигает своей максимальной величины, равной 148,8% при его значении, полученном без добавления цинкового купороса в операции флотации, 128,4%.

Помимо извлечения меди и цинка в медно-цинковый концентрат, вторым важнейшим показателем является его качество по меди, цинку и железу. Поэтому дальнейший анализ результатов исследования влияния расходов сульфатов меди(II), цинка и железа(II) включал влияние их расходов на содержание меди, цинка и железа в концентрате медно-цинковой флотации.

Как уже говорилось выше, частные пробы руды могут отличаться содержанием в них меди, цинка и железа. Поэтому для анализа влияния расходов модификаторов флотации на качество медно-цинкового концентрата использовалась степень концентрации металлов в медно-цинковый концентрат. Зависимости степени концентрации меди, цинка и железа в медно-цинковый концентрат от расхода сульфата меди(II), цинка и железа(II) представлены на рисунках 6.10 - 6.12.

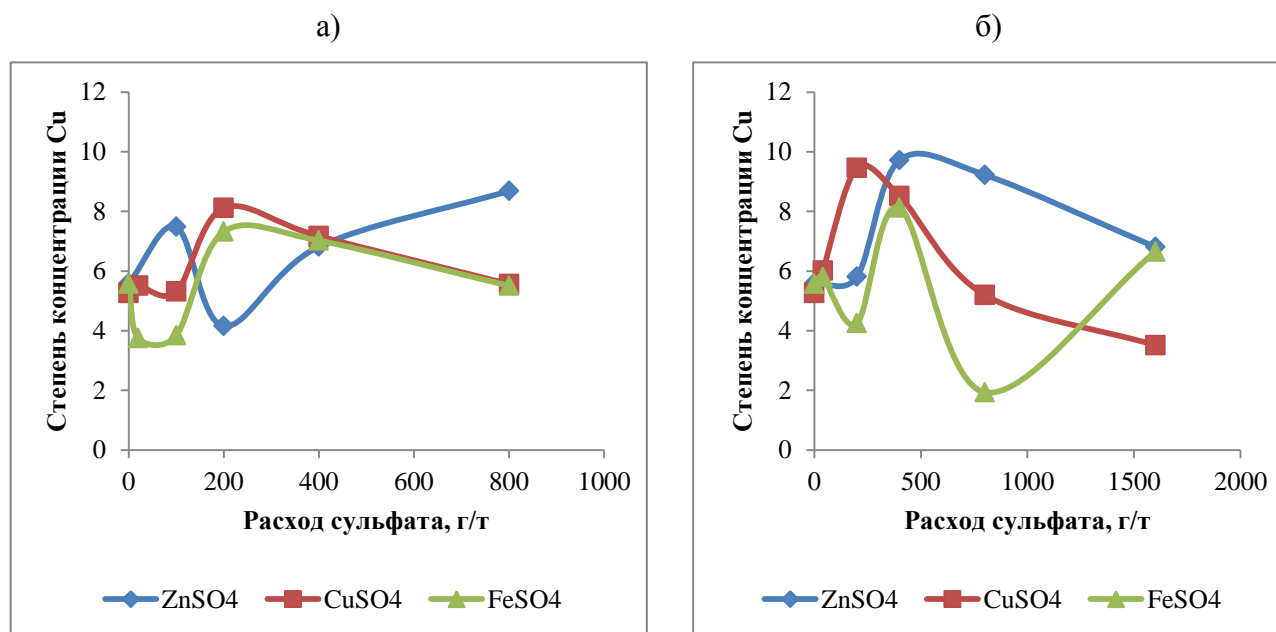


Рис. 6.9. Зависимость степени концентрации меди в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

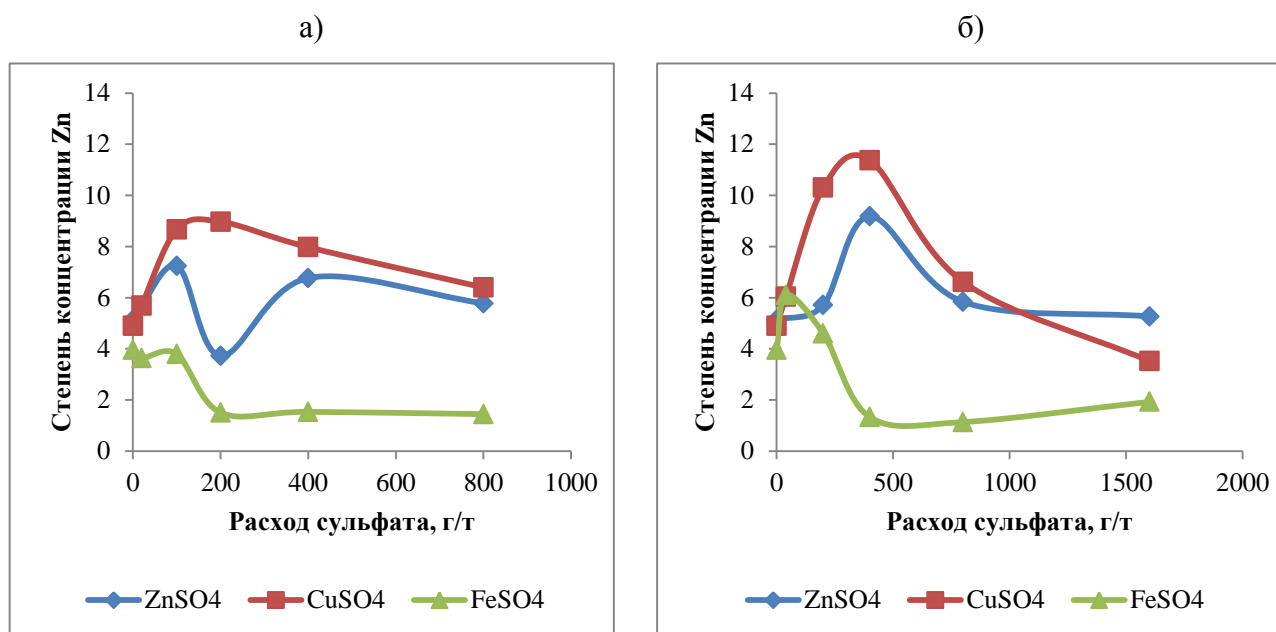


Рис. 6.10. Зависимость степени концентрации цинка в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

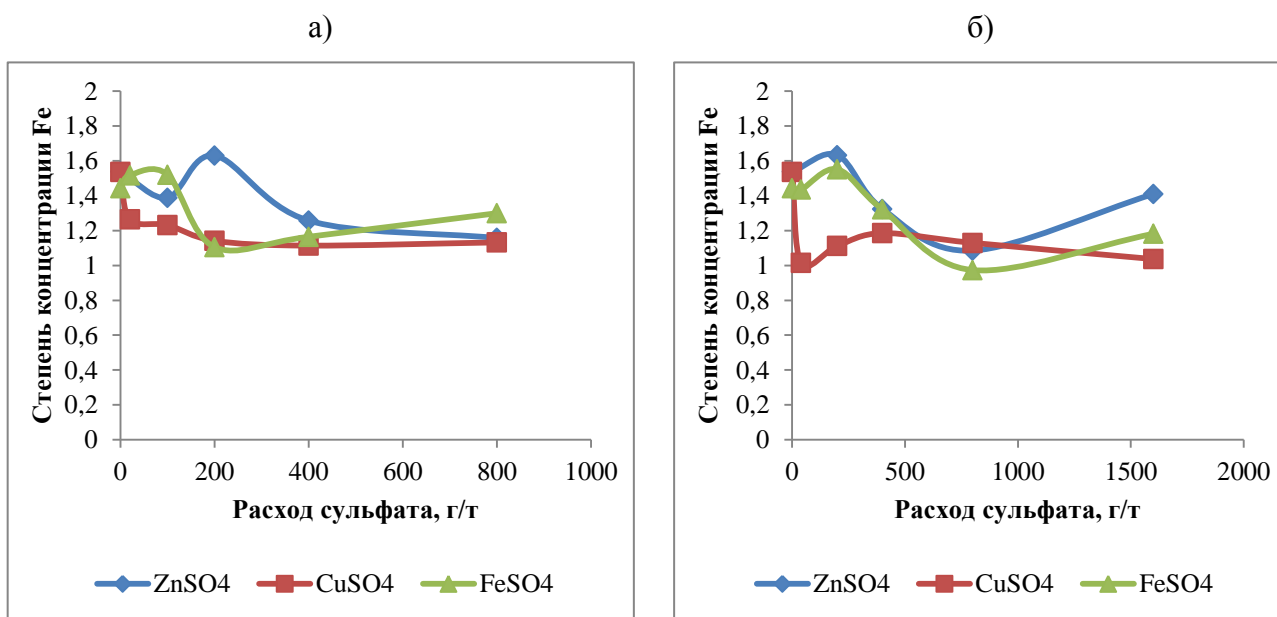


Рис. 6.11. Зависимость степени концентрации железа в концентрат медно-цинковой флотации от расхода сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

Говоря о степени концентрации меди и цинка в медно-цинковый концентрат, необходимо отметить, что подача сульфатов меди(II) и цинка только в операцию медной флотации, при переходе модификаторов в медно-цинковую флотацию с хвостами медной флотации обеспечивают меньшую степень концентрации меди и цинка в медно-цинковом концентрате (рис. 6.9.а, 6.10.а) чем подача тех же сульфатов и в медную и в медно-цинковую флотации (рис. 6.9.б, 6.10.б). В первом случае, при подаче в медную флотацию сульфата меди(II) максимальная степень концентрации меди в медно-цинковом концентрате составила 7.3 и 9.0, а во втором – 9.5 и 11.4. Последние, более высокие степени концентрации меди достигаются при подаче 100 г/т сульфата меди(II) в медную и 100 г/т в медно-цинковую флотации, а цинка – по 200 г/т в каждую из флотаций.

Как следует из рисунка 6.11.б, дозирование в обе флотации сульфата меди(II) при его суммарном расходе в обе операции флотации снижает качество медно-цинкового концентрата по пиритному железу.

Таким образом, результаты выполненных укрупненных исследований действия сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в операции медно-цинковой флотации, в зависимости от их расходов показали разнонаправленность действия исследованных модификатора флотации сульфидных минералов меди, цинка и железа .

При дозировании медного купороса в обе операции флотации наблюдается снижение извлечения меди в медно-цинковый концентрат с ростом расхода данного модификатора.

При применении цинкового купороса в медной и медно-цинковой флотациях могут быть достигнуты наилучшие технологические показатели

Так, при расходах сульфата цинка в обе операции флотации, равных 200 г/т в каждую, частные извлечения меди, цинка и железа составили 82,3%, 77,7% и 11,2% соответственно. Это обеспечивает максимальный индекс селективности, составляющий

148,8% при его значении, полученном без добавления цинкового купороса в операции флотации, 128,4%. Такой порядок подачи модификатора в исследованные операции флотации с указанными расходами создает условия не только для максимальной селективности процесса, но и обеспечивает наибольшую концентрацию меди и цинка в медно-цинковом концентрате.

Применение железного купороса в данных операциях флотации при его малых расходах активизирует флотацию минералов меди, цинка и пирита. Увеличение расходов данного модификатора приводит к глубокой депрессии флотации тех же минералов.

6.3 Исследование влияния смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) и сернистого натрия на флотацию колчеданной медно-цинковой руды в медной флотации

Как и в случае исследования действия смеси сульфата цинка и сернистого натрия на флотиремость сульфидов меди, цинка и железа в операциях медной и медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды, результаты которого изложены в главе 5, ниже представлены результаты исследований действия смеси каждого из сульфатов меди(II), цинка и железа(II) и сернистого натрия на флотацию минералов меди, цинка и пирита в медной и медно-цинковой флотации. Исследования проводились согласно схеме флотации, представленной на рисунке 5.2.

Особенностью реагентных режимов медной и медно-цинковой флотаций явилась одновременная подача во флотационную пульпу растворов сульфата цинка и сернистого натрия с соотношением их расходов 1:1. Например, если расход смеси реагентов в медную флотацию составлял 200 г/т, то в пульпу подавались сульфат цинка и сернистый натрий с расходами 100 г/т каждый.

Согласно схеме проведения флотационных опытов (рис. 5.2), действие смеси одного из сульфатов либо меди(II), либо цинка, либо железа(II) с сернистым натрием на флотацию руды сначала исследовалось в медной флотации.

На рисунках 6.12 и 6.13 изображены зависимости извлечения меди, цинка и железа и индекса селективности, рассчитанного по формуле 5.1, от расхода смеси сульфата цинка и сернистого натрия.

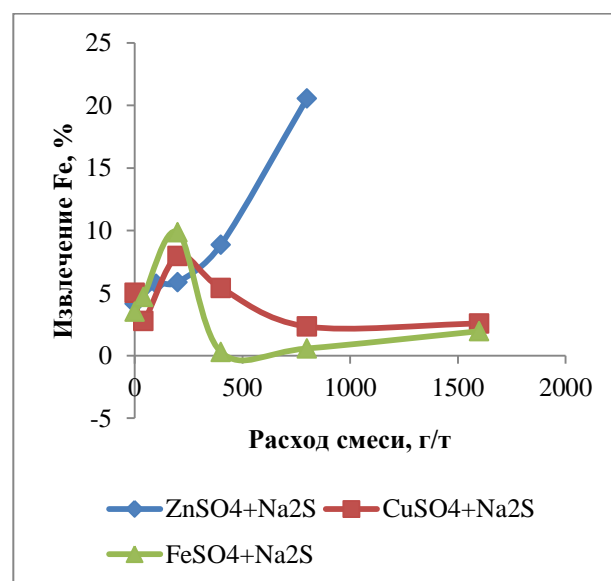
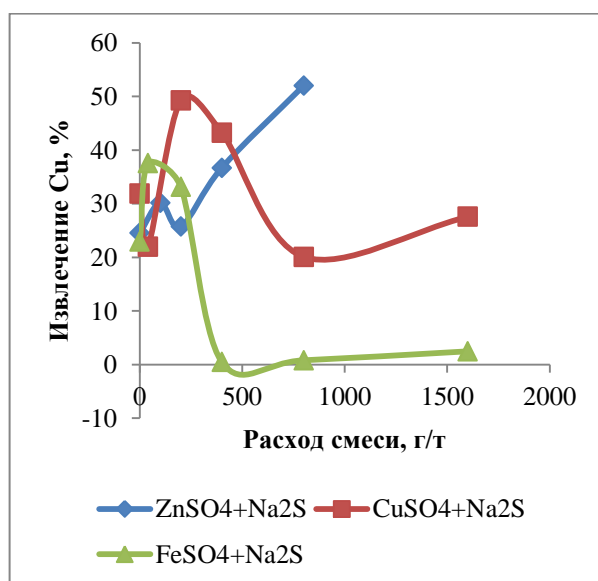


Рис. 6.12. Зависимость извлечения меди и железа в концентрат медной флотации от расходов смесей сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) с сернистым натрием

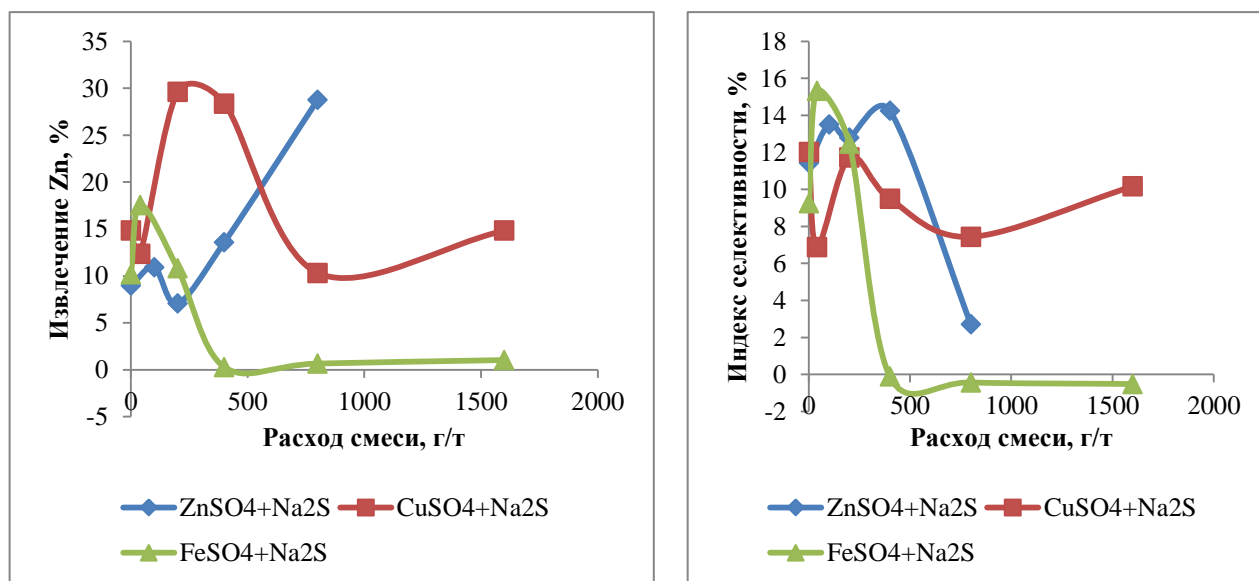


Рис. 6.13. Зависимость извлечения цинка в концентрат медной флотации и индекса селективности от расходов смесей сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) с сернистым натрием

Из рисунков 6.12 и 6.13 следует, что замена сульфата цинка на его смесь с сернистым натрием, дозируемую в медную флотацию флотацию приводит к росту извлечения меди, цинка и железа с ростом расхода смеси. Как следует из сравнения данных рисунков с рисунками 6.1 и 6.2, при использовании одного сульфата цинка в данной операции флотации приводит сначала к активации флотации сульфидов всех извлекаемых металлов, а затем – к их депрессии флотации. Именно в этом проявляется различие действия одного сульфата цинка и его смеси с сернистым натрием в рассматриваемой операции флотации колчеданной медно-цинковой руды.

Введение смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием в ту же операцию флотации, по сравнению с действием одного сульфата меди(II) на флотацию минералов цинка и железа, принципиально не отличается. И в том и в другом случаях наблюдается экстремальный характер зависимости извлечения указанных металлов в концентрат медной флотации от расхода смеси. Однако, действие одного сульфата меди(II) и его смеси с сернистым натрием на флотируемость медных минералов различно (сравнение тех же рисунков). В первом случае характер зависимости извлечения меди от расхода смеси сульфата меди с сернистым натрием носит экстремальный характер (рис. 6.12), а во втором – с ростом расхода сульфата меди(II)

наблюдается уменьшение флотации меди (рис. 6.1). Аналогичный характер имеют зависимости извлечения железа и цинка от расхода смеси сульфата меди и сернистого натрия (рис. 6.12, 6.13). При этом, в случае использования одного сульфата меди(II) в медной флотации не наблюдается селективности флотации минералов меди от минералов цинка и пирита (рис. 6.2). Так, при расходе сульфата меди 200 г/т значение индекса селективности «Е» составило - 4.

Замена сульфата меди(II) на его смесь с сернистым натрием делает процесс медной флотации по меди относительно селективным, о чем свидетельствует значение индекса селективности $E = 12.7$.

Наиболее сильно на медную флотацию влияет введение в рецептуру ее реагентов смеси железного купороса с сернистым натрием. В случае малых расходов смеси, хотя и наблюдается активация флотации минералов меди, цинка и железа, но при этом сама флотация становится наиболее селективной при применении рассмотренных выше смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием (рис. 6.13).

. На рисунках 6.14 и 6.16 изображены графики зависимости степени концентрации меди, цинка и железа в пенный породу (концентрат) медной флотации от расходов каждой из смесей одного из сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием.

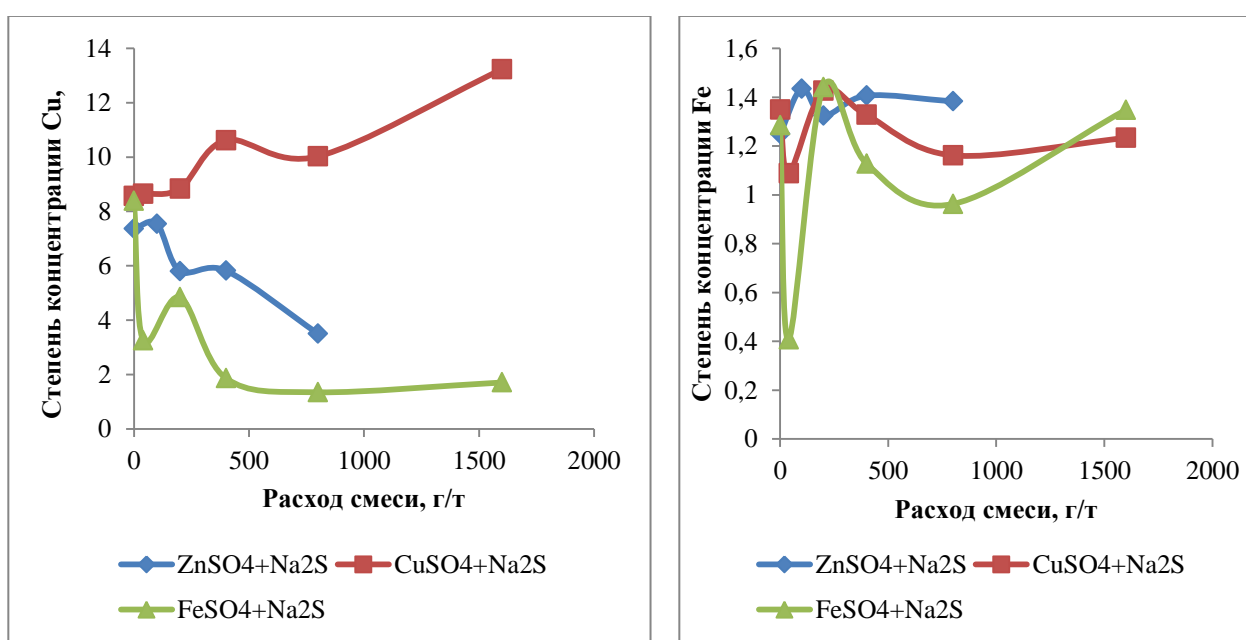


Рис. 6.14. Зависимость степени концентрации меди и железа в концентрате медной флотации от расходов смесей сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) с сернистым натрием

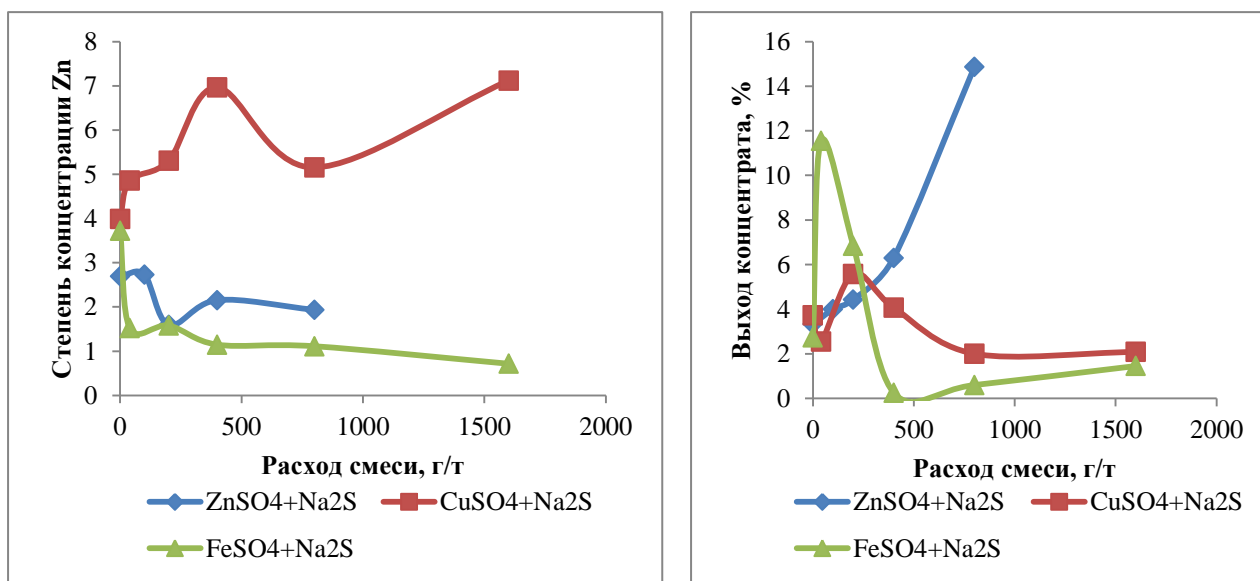


Рис. 6.15. Зависимость степени концентрации цинка в концентрате медной флотации и выхода концентрата от расходов смесей сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) с сернистым натрием

Как следует из рисунков, введение одной из смесей в пульпу медной флотации, наряду с извлечением, влияет на степень концентрации металлов в концентрат медной флотации.

В случае применения смеси сульфата цинка и сернистого натрия наблюдается монотонное снижение степени концентрации меди в концентрате с ростом расхода смеси. Наибольшая степень концентрации меди достигается при ее расходе 100 г/т и составляет 7,5. Такой характер закономерного снижения степени концентрации меди с ростом расхода смеси связан с ростом выхода концентрата. При этом, данная смесь практически не влияет на концентрирование сульфидов железа в концентрат и незначительно понижает степень концентрации цинка при увеличении расхода смеси.

Как показано выше, наибольший рост извлечения меди в концентрат медной флотации наблюдается при применении смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием и ее расходе 200 – 400 г/т. При расходе смеси 400 г/т степень концентрации меди в концентрат достигает 10,6. При этом, степень концентрации железа в тот же концентрат составляет 1,3, а цинка – 7. Это свидетельствует об активирующем действии смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием как на флотацию минералов меди, так и минералов цинка. Исходя из цели исследуемой операции

флотации руды, первое является желательным, а второе – не желательно. Такое действие смеси не приводит к росту выхода концентрата.

Дальнейший анализ рисунков показывает, что наименьшая степень концентрации меди в концентрат медной флотации наблюдается при добавлении в пульпу питания флотации смеси сульфата железа(II) с сернистым натрием. Действие данной смеси реагентов при ее малых расходах резко повышает выход концентрата флотации, а затем сводит его практически до нуля. Последнее приводит к незначительной концентрации меди и железа в концентрат.

Таким образом, исследованиями действия смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием в операции медной флотации колчеданной медно-цинковой руды, проводимой без добавки извести в питание флотации установлена меньшая эффективность по сравнению с действием отдельных сульфатов тех же металлов. По своему селективному действию на флотируемость минералов меди от минералов цинка и пирита можно выделить смесь сульфата железа(II) с сернистым натрием при ее расходе 200 г/т. Однако, достигнутые при этом показатели флотации существенно хуже, чем в случае дозирования в ту же операцию флотации малых расходах цинкового купороса до 200 г/т.

6.4 Исследование влияния смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) и сернистого натрия на флотацию колчеданной медно-цинковой руды в медно-цинковой флотации

Ниже представлены результаты исследований действия смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием на флотацию минералов меди, цинка и пирита в медно-цинковой флотации. Исследования проводились согласно схеме флотации, представленной на рисунке 5.2.

Как и в случае с изучением действия сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в данной операции, были проведены две серии опытов. В первой серии смесь реагентов подавалась только в медную флотацию, хвосты которой являлись питанием медно-цинковой флотации. То есть в медно-цинковую флотацию смесь одного из сульфатов с сернистым натрием дополнительно не дозировалась. Во второй серии опытов данные смеси реагентов дозировались как в медную, так и в медно-цинковую флотации.

Как и в медной флотации, осуществлялась одновременная подача во флотационную пульпу растворов сульфата цинка и сернистого натрия с соблюдением соотношения их расходов 1:1. Например, если расход смеси реагентов в медную флотацию составлял 200 г/т, то

в пульпу подавались сульфат цинка и сернистый натрий с расходами 100 г/т каждый. Результаты исследований представлены на рисунках 6.16 – 6.18.

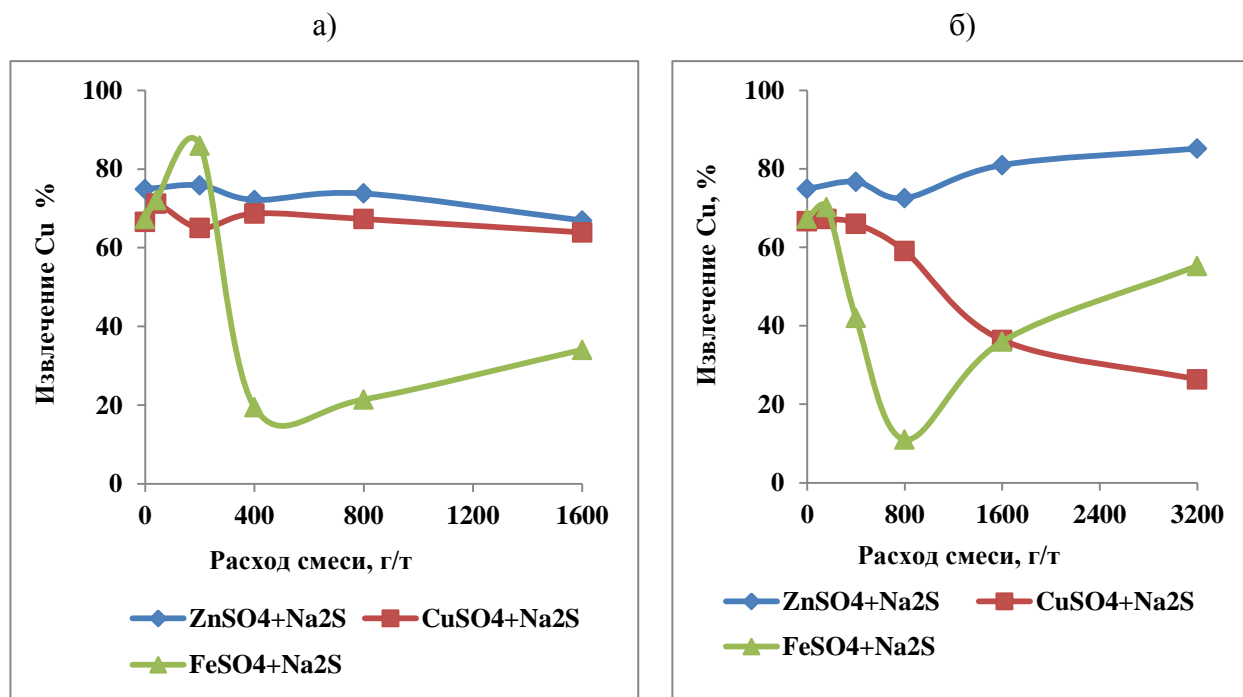


Рис. 6.16. Зависимость извлечения меди в концентрат медно-цинковой флотации от расхода смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

Анализ зависимостей извлечения меди в концентрат медно-цинковой флотации от расхода смесей одного из сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием при условии ее дозирования либо только медную флотацию (рис.6.16.а), либо и в медную и в медно-цинковую флотации (рис. 6.16.б) показал, что различная подача модификаторов флотации значимо проявляется только для смеси сульфида меди(II) с сернистым натрием. Если в первом случае расход смеси мало влияет на извлечение меди в медно-цинковый концентрат и извлечение меди лежит в пределах 64% - 71%, то во втором – с ростом расхода данной смеси наблюдается заметная депрессия флотации меди в медно-цинковой флотации. Так, при суммарном расходе смеси в обе операции, равном 400 г/т извлечение меди в медно-цинковый концентрат составило 66%, а при максимальном расходе смеси 3200 г/т извлечение меди упало до 26%.

Из исследуемых рецептур модификаторов на флотируемость медных минералов в данной операции флотации наиболее контрастно проявляет себя смесь сульфата железа(II) с сернистым натрием. При ее малых расходах 200 г/т в медную флотацию данная смесь

активирует флотацию меди с ростом частного извлечения меди на 9%, а уже при расходах более 400 г/т – резко депрессирует до извлечения меди в концентрат до 20%.

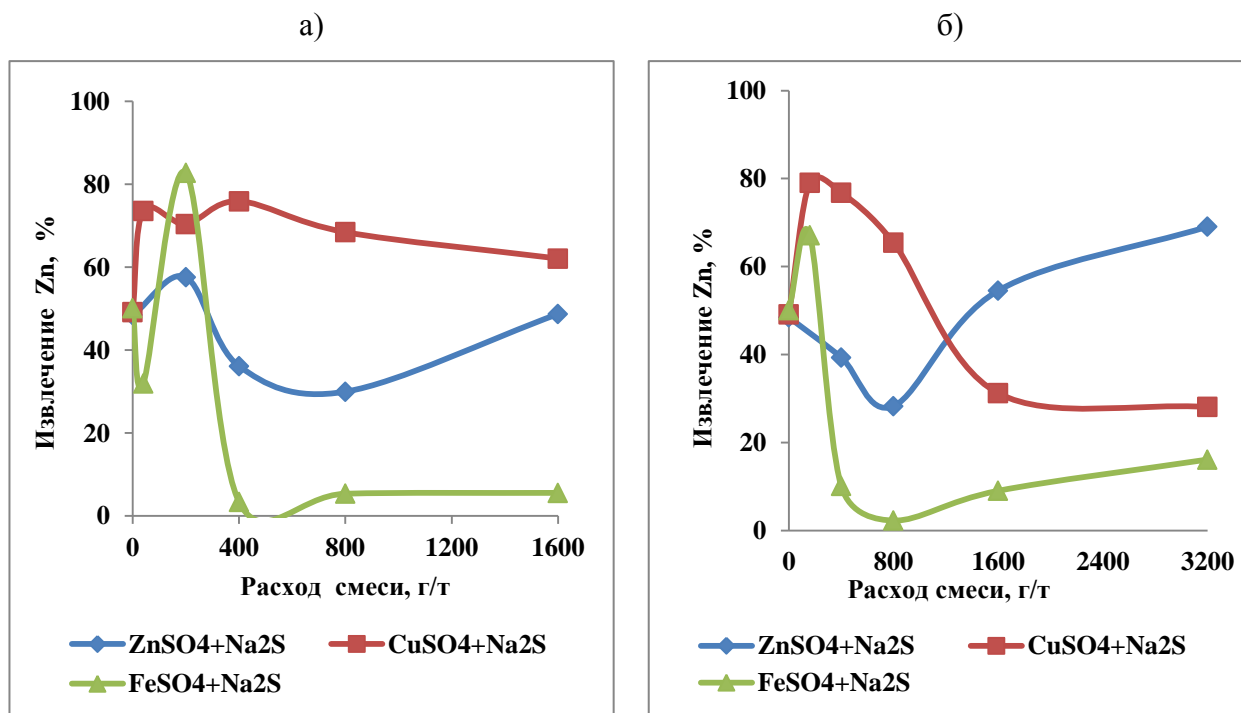


Рис. 6.17. Зависимость извлечения цинка в концентрат медно-цинковой флотации от расхода смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

Как и следует из литературы [1-15, 88, 89, 40, 41, 42, 105] добавление в медно-цинковую флотацию смеси сульфата цинка с сернистым натрием в целом приводит к депрессии флотации цинка в известковой среде при pH = 9 – 10. Это подтверждается данными рисунка 6.17. Однако, необходимо отметить, что в данных сериях опытов установлено некоторое активирующее действие изучаемой смеси на флотацию минералов цинка. Данное действие проявляется в первой серии опытов при малых расходах смеси 200 г/т., в которой прирост извлечения цинка в медно-цинковый концентрат составил около 9%. Депрессирующее действие смеси в обеих сериях опытов наблюдается до ее расходов 800 г/т. Дальнейшее повышение данного расхода смеси не депрессирует, а наоборот активирует флотацию цинка в медно-цинковой флотации. Особенно это проявляется во второй серии опытов, когда смесь дозируется и в медную и в медно-цинковую флотации.

Переход от смеси сульфата цинка с сернистым натрием к смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием в данной операции флотации показал (рис. 6.17), что в первой серии опытов

данная смесь оказывает активирующее действие на флотацию цинка во всем диапазоне расходов смеси по сравнению со стандартными опытами (рис. 6.17.а). Если же смесь дозируется в обе операции флотации, то при ее суммарных расходах до 800 г/т наблюдается активация флотации цинка (рис. 6.17.б), а при больших расходах – депрессия.

Как и в случае извлечения меди, наибольшее действие на флотацию цинка в данной операции оказывает смесь сульфата железа(II) с сернистым натрием. В первой серии опытов ее введение в медную флотацию при расходе 200 г/т резко активирует флотацию цинка до его извлечения в медно-цинковый концентрат, равного 83%, а увеличении расхода смеси до 400 г/т и более – полностью депрессирует флотацию цинка. Аналогичные результаты получены и во второй серии опытов.

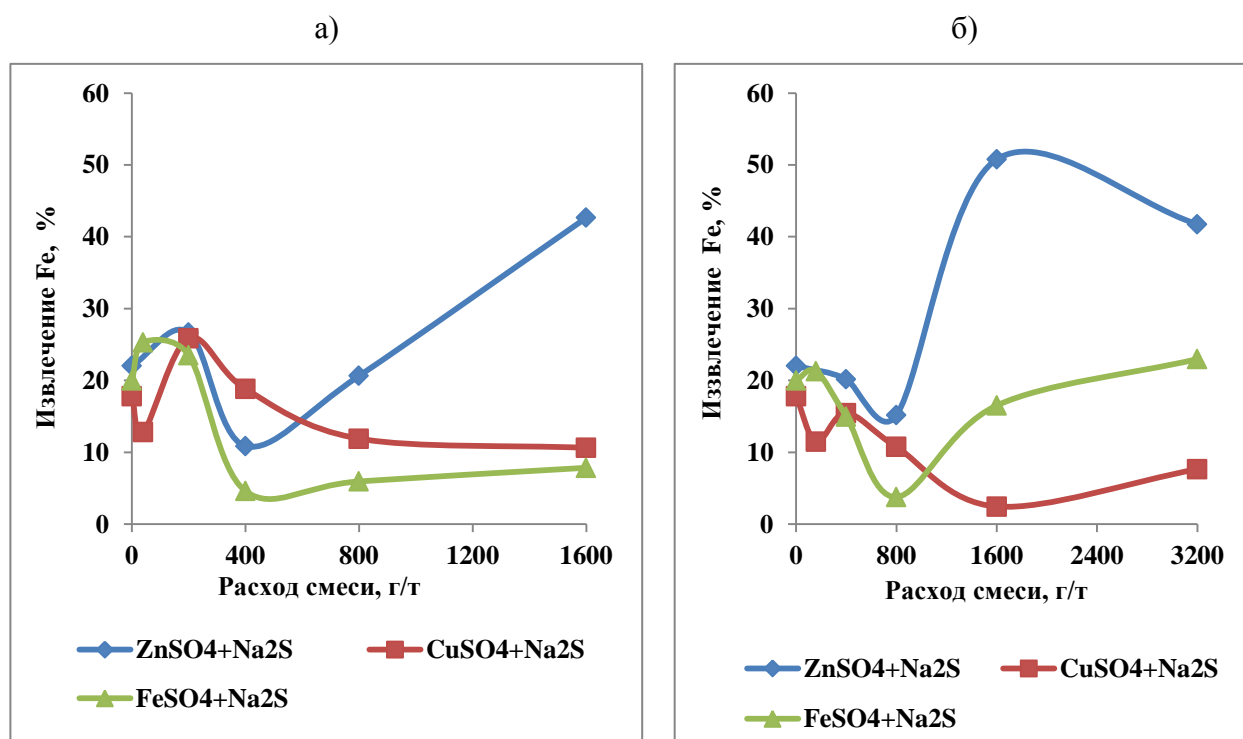


Рис. 6.18. Зависимость извлечения железа в концентрат медно-цинковой флотации от расхода смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием в медную (а) и в медную и медно-цинковую (б) флотации.

Следующим этапом анализа влияния природы сульфата металла в его смеси с сернистым натрием на показатели медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды явилось исследование влияния расхода каждой из смесей на извлечение железа в концентрат медно-цинковой флотации. Важность такого анализа связана с возможным качеством медно-цинкового концентрата.

Из рисунка 6.18 видно, что в случае дозирования каждой из смесей только в медную флотацию (рис. 6.18.а) при расходе каждой из смесей до 200 г/т, проявляется активация флотации железа в концентрат медно-цинковой флотации. Дальнейший рост расходов смесей до 400 г/т приводит к снижению флотируемости пирита, которое наиболее сильно проявляется в случае применения смеси сульфата железа(II) и сернистого натрия. Как показано выше, данная смесь при таком ее расходе одинаково депрессирует флотацию и меди и цинка, т.е. действует не избирательно.

В отличие от действия смесей сульфата меди(II) и сульфата железа(II) с сернистым натрием, при росте расхода смеси сульфата цинка с сернистым натрием с 400 г/т в первой серии опытов или 800 г/т во второй, наблюдается сильная активация флотации пирита в медно-цинковый концентрат.

Таким образом, из представленных результатов исследований вытекает целесообразность применения смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием при расходах смеси до 400 г/т, приводящее к высокому извлечению меди и особенно цинка в медно-цинковый концентрат при извлечении в него железа на уровне стандартных опытов, либо применение смеси сульфата железа(II) с сернистым натрием. Во втором случае, при расходе смеси 200 г/т, дозируемой в медную флотацию, достигается наибольшее извлечение меди (86%) и цинка (83%) в концентрат медно-цинковой флотации при извлечении в него железа 23,5%.

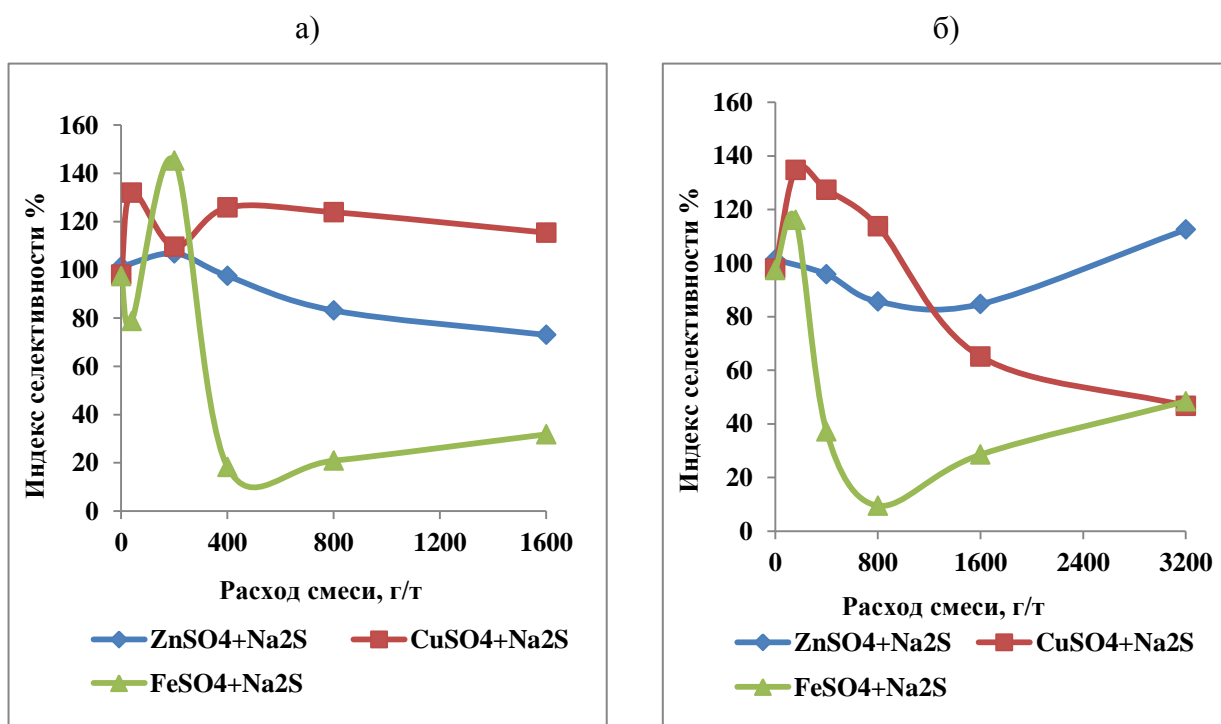


Рис. 6.19. Зависимость «индекса селективности» медно-цинковой флотации при

дозировании смеси сульфатов металлов и сернистого натрия только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода смеси.

Расчет индекса селективности, выполненный по формуле (5.2) по результатам первой и второй серий опытов, показал (рис. 6.19), что в первой серии опытов наибольшая селективность медно-цинковой флотации наблюдается в случае дозирования смеси сульфата железа(II) с сернистым натрием только в медную флотацию при расходе смеси 200 г/т. В данном случае индекс селективности достигает своей величины, равной 145,3% (рис. 6.19.а). Во второй серии опытов наибольшая селективность той же флотации наблюдается при дозировании в обе флотации смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием при расходе смеси 160 г/т. В данном опыте $E = 135\%$.

Таким образом, в случае применения одной из исследованных смесей $ZnSO_4+Na_2S$, $CuSO_4+Na_2S$ или $FeSO_4+Na_2S$ наибольшая селекция минералов меди и цинка от пирита в медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды может быть достигнута при дозировании смеси $FeSO_4+Na_2S$ в медную флотацию, когда данная смесь поступает с хвостами медной флотации в питание медно-цинковой флотации. При этом расход смеси должен составлять 200 г/т. Альтернативной указанному реагентному режиму, обеспечивающему достаточно высокую селективность в медно-цинковой флотации может быть использование смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием, дозированной в обе флотации при расходе смеси 160 г/т.

Наряду с извлечением и индексом селективности процесс медно-цинковой флотации характеризуется качеством получаемого медно-цинкового концентрата. Ниже, на рисунках 6.20 – 6.22 представлены зависимости степени концентрации меди, цинка и железа в медно-цинковом концентрате от расходов каждой из смеси, полученные в первой и во второй сериях опытов.

а)

б)

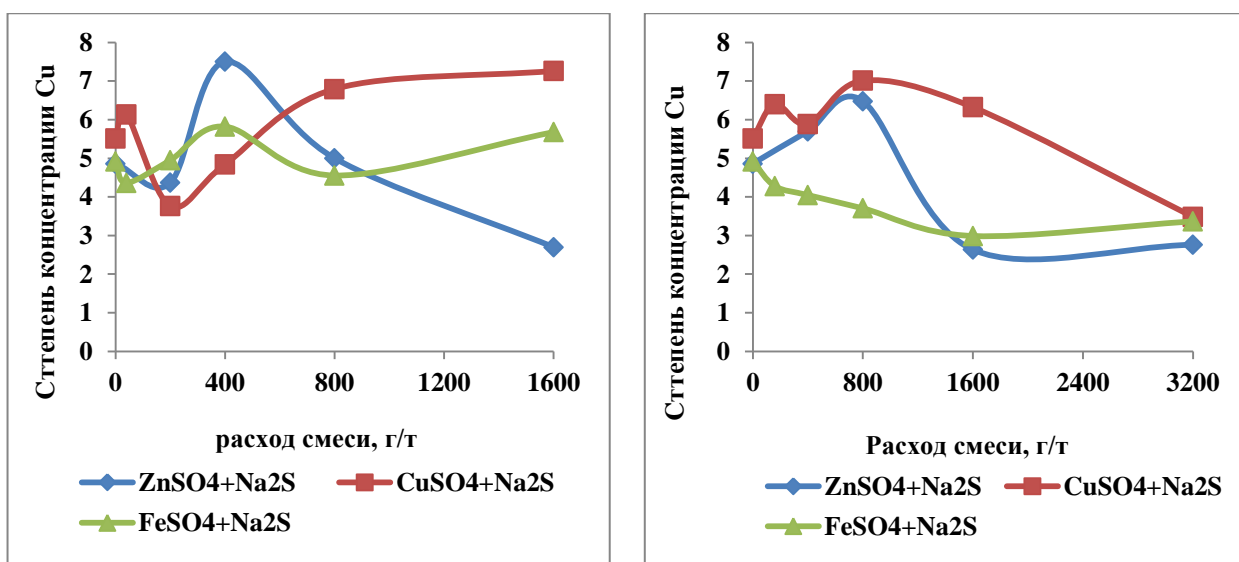


Рис. 6.20. Зависимость степени концентрации меди в медно-цинковом концентрате при дозировании смеси сульфатов металлов и сернистого натрия только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода смеси.

Сопоставление рисунков 6.16 – 6.19 и 6.20 – 6.22 показывает, что расходы смесей, при которых проявляется максимальное извлечение меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации и максимальное значение индекса селективности с одной стороны, и максимальные степени концентрации тех же металлов в тот же концентрат не совпадают.

Так, во второй серии опытов, максимальная степень концентрации меди в медно-цинковом концентрате, равная 7, наблюдается при использовании в обеих операциях смеси сульфата меди(II) с сернистым натрием при ее суммарном расходе 800 г/т (рис. 6.20.б).

а)

б)

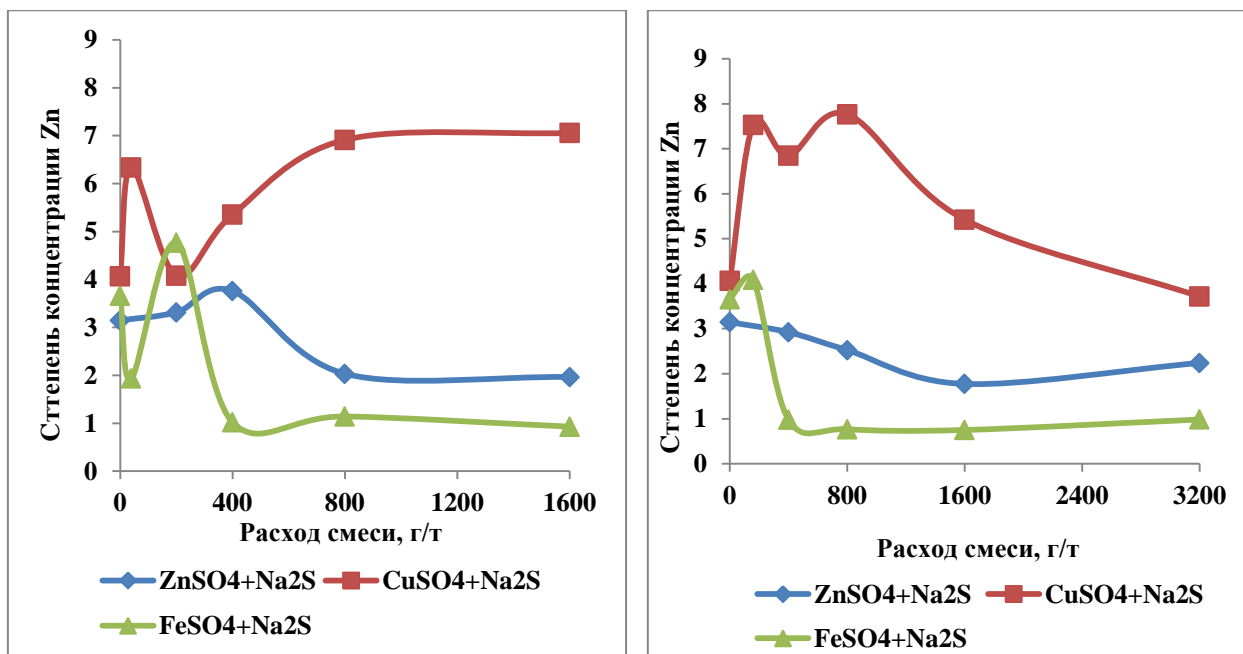


Рис. 6.21. Зависимость степени концентрации цинка в медно-цинковом концентрате при дозировании смеси сульфатов металлов и сернистого натрия только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода смеси.

При данном расходе той же смеси, дозируемой в обе флотации, наблюдается и максимальная степень концентрации цинка в медно-цинковый концентрат, достигающая 7,7 (рис. 6.21.б)

а)

б)

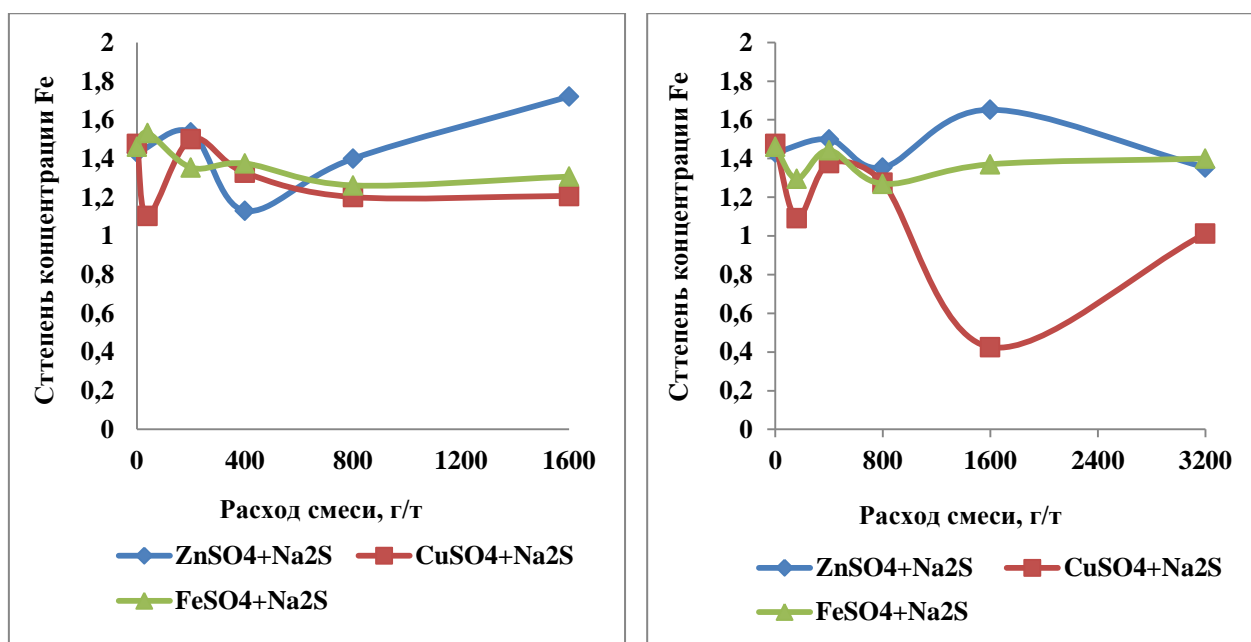


Рис. 6.22. Зависимость степени концентрации железа в медно-цинковом концентрате при дозировании смеси сульфатов металлов и сернистого натрия только в медную (а) и в медную и медно-цинковую флотации (б) от расхода смеси.

Данная смесь сульфата меди(II) с сернистым натрием, дозируемая и в медную и в медно-цинковую флотации при ее суммарном расходе 800 г/т не приводит к активации флотации пирита в медно-цинковой флотации исследуемой руды. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рисунке 6.22.б.

Таким образом, выполненные исследования действия смеси сульфатов меди(II), цинка или железа(II) с сернистым натрием на флотацию минералов меди, цинка и железа в операции медно-цинковой флотации показали положительное действие смеси реагентов при ее малых расходах на флотацию минералов меди и цинка. Об этом свидетельствует рост извлечений меди и цинка в медно-цинковый концентрат и наблюдается максимальная селективность флотации минералов меди и цинка от пирита. Такое действие смеси на флотацию меди и цинка наиболее проявляется в случае ее дозирования в операцию медной флотации с расходом 200 г/т смеси (100 г/т $ZnSO_4$ + 100 г/т Na_2S). Увеличение расхода смеси в медную флотацию до 400 г/т несколько снижает извлечение меди и цинка в медно-цинковый концентрат, но повышает качество концентрата по этим металлам.

В заключение, в таблицах 6.3 - 6.5 приведены наилучшие показатели флотации колчеданной медно-цинковой руды, полученные при проведении укрупненных лабораторных исследований действия сульфатов меди(II), цинка и железа(II) и их смесей с сернистым натрием

на флотацию меди, цинка и железа в операциях медной и медно-цинковой флотации, проведенных по схеме, изображенной на рисунке 5.2.

Таблица 6.3 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
05.09.2014 г. Опыт №4 Стандартный режим флотации							
Cu концентрат	4,94	6,84	33,61	1,31	29,63	7,84	13,11
Cu-Zn концентрат	18,51	3,51	34,35	1,78	56,94	30,03	66,72
Хвосты	76,55	0,2	17,18	0,13	13,42	62,13	20,16
Руда	100	1,14	21,17	0,49	100	100	100
04.09.2014 г. Опыт №5 Дозировано сульфата цинка 200 г/т в медную флотацию							
Cu концентрат	4,65	10,93	30,54	2,15	49,59	6,89	19,36
Cu-Zn концентрат	17,27	2,27	32,83	1,6	38,22	27,48	53,46
Хвосты	78,08	0,16	17,34	0,18	12,18	65,63	27,19
Руда	100	1,03	20,63	0,52	100	100	100

Из таблицы следует, что данный реагентный режим обеспечивает суммарный прирост извлечения меди в концентраты медной и медно-цинковой флотации на 1.2%. Однако, при таком реагентном режиме наблюдаются существенные потери цинка как с концентратом медной флотации, так и с хвостами медно-цинковой флотации, которые суммарно составили 7%. При этом, суммарное извлечение железа (пирита) в хвосты возросло на 3.5%.

В случае дальнейшего применения данного реагентного режима представляется целесообразным исследовать обесцинкование концентрата медной флотации.

Таблица 6.4 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
08.09.2014 г. Опыт №7 Стандартный режим флотации							
Cu концентрат	2,34	14,3	26,92	3,67	31,02	2,80	13,71
Cu-Zn концентрат	10,11	5,37	29,43	3,79	50,31	13,21	61,14
Хвосты	87,55	0,23	21,60	0,18	18,67	83,99	25,15

Руда	100,00	1,08	22,52	0,63	100,00	100,00	100,00
08.09.2014 г. Опыт №8 Дозировано сульфата цинка 400 г/т в медную флотацию							
Си концентрат	1,86	18,44	26,66	4,01	26,94	2,14	9,39
Cu-Zn концентрат	11,03	6,44	29,03	4,93	55,92	13,82	68,62
Хвосты	87,11	0,25	22,35	0,20	17,14	84,04	21,99
Руда	100,00	1,27	23,17	0,79	100,00	100,00	100,00

Увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию с 200 г/т до 400 г/т улучшило приведенные в таблице 6.1 суммарные показатели обогащения руды.

При указанном в таблице 6.4 расходе сульфата цинка, суммарный прирост извлечения меди в концентраты медной и медно-цинковой флотации составил 1.5%, а цинка – медно-цинковый концентрат – 7.5%. При этом, суммарное извлечение железа (пирита) в хвосты увеличилось на 3.7%.

Кроме того, наблюдается повышение качества по меди и медного и медно-цинкового концентратов, первого на 4%, а второго – на 1%.

Таблица 6.5 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
23.09.2014 г. Опыт №12 Стандартный режим флотации							
Си концентрат	1,59	10,72	28,24	2,17	12,73	1,88	4,74
Cu-Zn концентрат	14,38	6,53	30,12	3,99	70,29	18,16	79,05
Хвосты	84,04	0,27	22,69	0,14	16,99	79,96	16,21
Руда	100	1,34	23,85	0,73	100	100	100
23.09.2014 г. Опыт №13 Дозировано сульфата меди 20 г/т в медную флотацию							
Си концентрат	2,34	14,74	27,05	5,79	25,14	2,61	21,32
Cu-Zn концентрат	14,48	5,78	30,64	2,94	60,94	18,26	66,92
Хвосты	83,17	0,23	23,13	0,09	13,92	79,14	11,76
Руда	100	1,37	24,31	0,64	100	100	100

В таблице 6.5 представлен баланс металлов при применении сульфата меди(II) в исследуемой схеме флотации руды. Из таблицы следует, что данный реагентный режим обеспечивает суммарный прирост извлечения меди в концентраты медной и медно-цинковой

флотации на 12,1%. Это объясняется активацией флотации цинка медным купоросом, дозируемым в медную флотацию, что способствует частичному переходу сфалерита в ее концентрат, и как следствие, обеднению питания медно-цинковой флотации по цинку. Однако, суммарные потери цинка с хвостами флотации снизились на 4,5%

Однако, при таком реагентном режиме наблюдаются существенные потери цинка как с концентратом медной флотации, так и с хвостами медно-цинковой флотации, которые суммарно составили 7%. При этом, суммарное извлечение железа (пирита) в хвосты возросло на 3.5%. В случае дальнейшего применения данного реагентного режима представляется целесообразным исследовать обесцинкование концентрата медной флотации.

Таблица 6.6 Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
21.10.2014 г. Опыт №28 Стандартный режим флотации							
Си концентрат	6,34	8,31	33,26	1,73	54,56	9,43	23,55
Cu-Zn концентрат	19,23	1,74	35,0	1,31	34,64	30,11	54,08
Хвосты	74,43	0,14	18,16	0,14	10,79	60,46	22,37
Руда	100	0,96	22,36	0,47	100	100	100
21.10.2014 г. Опыт №29 Дозировано сульфата железа 20 г/т в медную флотацию							
Си концентрат	4,70	10,38	31,76	2,09	47,68	6,56	19,73
Cu-Zn концентрат	20,25	2,09	33,83	1,53	41,32	30,07	62,18
Хвосты	75,05	0,15	19,23	0,12	10,99	63,37	18,08
Руда	100	1,02	22,75	0,50	100	100	100

Замена сульфата меди(II) на сульфат железа(II) при их равных расходах 20г/т и одной и той же точки подачи в схеме флотации показала на сохранении суммарного извлечения меди на уровне стандартного опыта (табл. 6.6) и прироста извлечения цинка в медно-цинковый концентрат на 8,1%. При этом, наблюдается снижение потерь цинка как с медным концентратом, так и с хвостами медно-цинковой флотации.

Таким образом, приведенные в таблицах реагентные режимы в целом обеспечивают возможный рост технологических показателей флотации колчеданной медно-цинковой руды и могут быть рекомендованы для их дальнейших исследований в укрупненных лабораторных

исследований по типу непрерывного процесса, в полупромышленных и промышленных условиях на обогатительных фабриках, перерабатывающих подобные руды.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Введение во флотационную пульпу медной флотации сульфата цинка приводит к активации флотации минералов меди, цинка и пирита в медной флотации при малых расходах цинкового купороса до 200 г/т. При этом наблюдается максимальная селективность флотации минералов меди по отношению к флотации минералов цинка и железа. Последовательное увеличение расхода сульфата цинка в медную флотацию до 800 г/т приводит к падению извлечения всех металлов в медный концентрат при одновременном росте качества концентрата по меди.
2. Исследованиями действия смесей сульфатов меди(II), цинка и железа(II) с сернистым натрием в операции медной флотации колчеданной медно-цинковой руды, проводимой без добавки извести в питание флотации установлена меньшая эффективность по сравнению с действием отдельных сульфатов тех же металлов. По своему селективному действию на флотируемость минералов меди от минералов цинка и пирита можно выделить смесь сульфата железа(II) с сернистым натрием при ее расходе 200 г/т. Однако, достигнутые при этом показатели флотации существенно хуже, чем в случае дозирования в ту же операцию флотации малых расходов цинкового купороса до 200 г/т.
3. Результаты исследований действия сульфатов меди(II), цинка и железа(II) в операции медно-цинковой флотации, в зависимости от их расходов показали разнонаправленность действия исследованных модификатора флотации сульфидных минералов меди, цинка и железа:
 - При дозировании медного купороса как в медную, так и в медно-цинковую флотации наблюдается снижение извлечения меди в медно-цинковый концентрат с ростом расхода данного модификатора.
 - При применении цинкового купороса в медной и медно-цинковой флотациях могут быть достигнуты наилучшие технологические показатели. При расходах сульфата цинка в обе операции флотации, равных 200 г/т в каждую, частные извлечения меди, цинка и железа составили 82,3%, 77,7% и 11,2% соответственно. Это обеспечивает максимальный индекс селективности, составляющий 148,8% при его значении, полученном без добавления цинкового купороса в операции флотации, 128,4%. Такой

порядок подачи модификатора в исследованные операции флотации с указанными расходами создает условия не только для максимальной селективности процесса, но и обеспечивает наибольшую концентрацию меди и цинка в медно-цинковом концентрате.

- Применение железного купороса в данных операциях флотации при его малых расходах активизирует флотацию минералов меди, цинка и пирита. Увеличение расходов данного модификатора приводит к глубокой депрессии флотации тех же минералов.
4. Из анализа технологических показателей флотации колчеданной медно-цинковой руды в целом по исследованной схеме ее флотации следует, что наилучшие показатели флотации могут быть достигнуты при использовании сульфата цинка с его расходом 400 г/т в медную флотацию, либо сульфата железа(II) в ту же операцию флотации при его расходе 20 г/т. В первом случае суммарный прирост извлечения меди в медный и медно-цинковый концентрат составил 1,5%, а цинка – медно-цинковый концентрат – 7,5%. Во втором случае суммарное извлечение меди сохраняется на уровне стандартного опыта, а прирост извлечения цинка в медно-цинковый концентрат составил 8,1%.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Теоретически и экспериментально показано, что при введении в минеральную суспензию медь-и железосодержащих модификаторов флотации сфалерита в условиях образования осадков гидроксидов меди(II) и железа(II) происходит взаимодействие поверхности зерен сфалерита с катионами Cu^{2+} , CuOH^+ , гидроксокомплексами $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$, что приводит к активации поверхности минерала при флотации.
2. Установлены различия в собирательном действии на сфалерит бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия, проявляющиеся в том, что при pH 10 - 12 собирательное действие дитиофосфата существенно сильнее, чем ксантогената; при pH 8 их собирательная способность близка.
3. Экспериментально установлено, что осадкообразование гидроксидов меди(II), цинка и железа(II) при внесении в щелочные известковые растворы сульфатов указанных металлов зависит от природы катиона, входящего в состав сульфата, исходной концентрации сульфата металла и pH раствора (жидкой фазы).
4. На основе анализа диаграмм термодинамической стабильности систем сфалерит – тиоловые собиратели показано, что на начальном этапе окисления минерала в слабо щелочной минеральной суспензии, при флотационных концентрациях любого из рассмотренных собирателей образуется продукт окисления собирателей – дисульфид.

5. Показано, что активация поверхности сфалерита катионами меди(II) и железа(II) приводит к образованию двух форм сорбции каждого из собирателей что обеспечивает наибольшую флотуруемость сфалерита.
6. На основании экспериментальных данных и установленных зависимостей показано, что при флотации медно-цинковой колчеданной руды введение сульфата цинка в технологическую схему на стадии кондиционирования пульпы перед медной флотацией при его расходе 400 г/т приводит к повышению извлечения меди в медный и медно-цинковый концентрат на 1,5% и цинка в медно-цинковый концентрат – на 7,5%. Введение в медную флотацию руды сульфата железа(II), при его расходе 20 г/т, не изменяет показателей флотации меди и увеличивает извлечение цинка в медно-цинковый концентрат на 8,1%. Полученные результаты позволяют рекомендовать их к использованию в циклах коллективной и медно-цинковой флотации на обогатительной фабрике ОАО «Гайский ГОК», перерабатывающей колчеданные медно-цинковые руды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамов А.А. Технология обогащения руд цветных металлов / А.А. Абрамов- М.: Недра, 1983.-359 с.
2. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов- М.: Недра, 1993. - 412 с.
3. Абрамов А.А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов / А.А. Абрамов- М.: Горная книга, 2010. 607 с.
4. Абрамов А.А. Обогащение руд цветных металлов / Абрамов А.А., Леонов С.Б. М.: Недра, 1991.-407 с.
5. Абрамов А.А. Химия флотационных систем . / А.А. Абрамов, С.Б.Леонов - М.Недра,1982-321с.
6. Абрамов А.А. Химия флотационных реагентов. / А.А. Абрамов, С.Б.Леонов М.: Недра. -1982. -312 с.
7. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд / А.А. Абрамов -М.: Недра. -1978.- 280 С
8. Абрамов А.А. Закономерности флотации сульфидных минералов свинца, меди и железа в присутствии цианидных ионов//Труды ин-та Механобр. –Л.: 1974.

вып. 139. С. 56 – 70.

9. Абрамов А.А., Авдохин В.М., Еропкин Ю.И. и др. Оптимизация реагентного режима процесса селективной флотации свинцово-медных концентратов сложного состава // Обогащение руд. 1976. №6. С. 16 – 22.
10. Абрамов А.А., Авдохин В.М., Горячев Б.Е. Об оптимизации реагентных режимов при селективной флотации руд // Интенсификация процессов обогащения минерального сырья. М.: Наука. 1981. С. 69 – 75.
11. Авдохин В.М., Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессе обогащения. М.: Недра. 1989. 231 с.
12. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. / А.А. Абрамов – М.: Недра, 1978. 280 с.
13. Абрамов А.А. Термодинамический анализ механизма взаимодействия ксантогената и диксантогената с поверхностью галенита / А.А. Абрамов // - В кн: Труды научно-технической конференции ни-та Механобор., 1968, с.279-294
14. Абрамов А.А. Влияние щелочности раствор состояние поверхности халькопирита / А.А. Абрамов - Обогащение руд, 1965, № 6, 42-45.
15. Абрамов А.А. Влияние pH на состояние поверхности пирита / А.А. Абрамов - Цветные металлы, 1965, № 2, с 30-33.
16. Абрамов А.А. Влияние pH и окислительно-восстановительного потенциала раствора на состояние поверхности сульфида свинца (галенита) / А.А. Абрамов - Обогащение руд 1972, № 4, с 24-32.
17. Абрамов А.А. Электрохимия и термодинамика процессов окисления на поверхности халькозинного электрода и действие флотареагентов / А.А. Абрамов, В.М. Авдохин. - Обогащение руд. 1976, № 1, с 31-34.
18. Абрамов А.А., Горячев Б.Е. Термодинамическая оценка состояния поверхности сульфидов меди с случае окисления сульфидной серы минералов до различных валентных состояний // Обогащение руд. Межвузовский сборник. Иркутск: Иркут. политехн. ин-т. 1978. С. 15 – 31.
19. Абрамов А.А., Горячев Б.Е. О связи сорбционных и флотационных свойств халькозина в присутствии цианида // Комплексное использование

минерального сырья. 1980. №10. С. 73 – 75.

20. Абрамов А.А. Физико-химическое моделирование флотационных систем /А.А.Абрамов, В.М.Авдохин.- Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, вып.4, с 96-113.
21. Абрамов А.А Исследование действия реагентов и закономерностей флотации полиметаллических руд с целью совершенствования тахнологии обогащения и создание систем автоматического контроля / А.А. Абрамов -Диссертация на соискание учебной степени доктора технических наук.: Л.,1969.
22. Авдохин В.М. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения.- / В.М.Авдохин , А.А. Абрамов- М.: Недра, 1989. 232 с.
23. Адамов Э. В. Обогащение руд цветных и редких металлов. М., Недра, 1975.
24. Адамов Э. В. Технология руд цветных металлов / Э. В .Адамов -М.: МИСиС, 2007. - 515 с.
25. Асончик К.М. Повышение качества медного концентрата при флотации медно-цинковых руд Гайского месторождения / К.М.Асончик // Обогащение руд. - 2006.-№6- с.7-9.
26. 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.
27. 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.
28. Асончик К.М. Повышение качества медного концентрата при флотации медно-цинковых руд Гайского месторождения / К.М.Асончик // Обогащение руд. - 2006.-№6- с.7-9.
29. Бергер.Г.С -Флотируемость минералов,госгортехиздат / Г.С Бергер.
30. Бетехтин А.Г. Минералогия / А.Г .Бетехтин -М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. — 956 с.
31. Богданов О.С. Теория и технология флотации руд / О.С.Богданов,

- И.И.Максимов, А.К. Поднек, Н.А. Янис -М.: Недра, 1980.
32. Богданов О.С. Теория и технологии флотации / О.С.Богданов- М.: Недра, 1990. - 363 с.
33. Богданов О.С. Физико-химические основы теории флотации. / О.С.Богданов, А.М. Гольман, И.А. Каковский -М.: Наука, 1983. - 264 с.
34. Бочаров В.А. Комплексная переработка руд цветных металлов с применением комбинированных технологий / В.А. Бочаров // Обогащение руд. -1997.-№ 3-с.3-6.
35. Бочаров В.А. Комплексная переработка сульфидных руд на основе фракционного раскрытия и разделения минералов / В.А. Бочаров // Цветные металлы. -2002. -№2-с.30-37.
36. Бочаров В.А. Особенности окисления сульфидов при подготовке и колчеданных руд к селективной флотации / В.А. Бочаров // Цветные металлы.- 1985.-№10-с.96-99.
37. Бочаров В.А., Флотация сульфидных тонкодисперсных минеральных систем / В.А. Бочаров , В.Е. Вигдергауз // Цветные металлы. -1997. -№3-с.8-11.
38. Бочаров В.А. О взаимосвязи физико-химических свойств тонкодисперсных сульфидных пульп и результатов селективной флотации / В.А. Бочаров , В.А. Игнаткина // ГИАБ.- 2009. -№2-с.332-341.
39. 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.
40. 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.
41. Бочаров В.А. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов / В.А. Бочаров, М.Я.Рыскин -М.: Недра, 1993. - 288 с.
42. Бочаров В. А. Развитие технологии переработки медно-цинковых руд Урала / В.А. Бочаров, М.Я.Рыскин , Н.Д.Поспелов // Цветные металлы.- 1979.- № 10-е.

43. Буянова Н.Е. Определение удельной поверхности твердых тел хромотографическим методом тепловой десорбции аргона / Н.Е. Буянова, А.П. Карнаухов // Новосибирск: Изд-во «Наука» сибирское отделение, 1965.
44. Гаррелс Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л.Крайст -М.: Мир, 1968. - 368 с.
45. Глазов В. М., Охотин А. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников / В. М. Глазов -М.: Атомиздат, 1969. - 272 с.
46. Глембоцкий А.В. Диалкилтионокарбаматы эффективные реагенты-собиратели при флотации сульфидных руд / А.В. Глембоцкий, А.К. Лившиц // Цветная металлургия. -1969. -№ 8-С.23-26.
47. Глембоцкий А.В. Изучение некоторых особенностей взаимодействия диалкилтионокарбаматов с сульфидными минералами / А.В. Глембоцкий, Д.В.Сологуб // Цветная металлургия. -1971.-№1-с. 12-14.
48. 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.
49. Глембоцкий А.Г. Промышленные испытания реагента МИГ-4Э при обогащении висмут серебряных руд / А.В. Глембоцкий, А.А. Абрамов, Н.С. Подвиженский и др //НТБ Цветная металлургия, 1970, №3, с.8-9
50. Глембоцкий В.А. О возможности интенсивности интенсификации сульфидов применением сочетаний ксантогенатов с олеатом натрия / А.В. Глембоцкий, А.П.Пиккат-Ордынская // Известия Ак.Наук СССР, ОТН. -1956.-№7-с.235-241.
51. Глембоцкий В.А. Физико-химия флотационных процессов / А.В. Глембоцкий - М.: Недра, 1972.-392 с.
52. Глембоцкий В.А., Дмитриева Г.М. Влияние генезиса минералов на их флотационные свойства / А.В. Глембоцкий- М.:Наука, 1965, 112 с.
53. Глембоцкий В.А. Флотационные методы обогащения / А.В. Глембоцкий, В.И. Классен -М.: Недра, 1981.-304 с.
54. Глембоцкий В.А, Флотация / Классен В.И -М:Госгортехиздат,1959.-653 с.

55. Годэн А.М. Основы обогащения полезных ископаемых .А.М Годэн- М.: Металлургиздат, 1946. - 536 с.
56. Годен А.М. Флотация / А.М. Годен –М.: Госгортехиздат 1959. -655 С.
57. Горячев Б.Е., Абрамов А.А., Авдохин В.М. О механизме депрессии халькозина цианидами //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1981. №2. С. 95 – 101.
58. Горячев Б.Е. Модель формирования сорбционного слоя собирателя на поверхности сульфидов цветных тяжелых металлов //Цветные металлы. 1989. №12. С. 89 – 92.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. Горячев Б.Е. Особенности влияния катионов меди, цинка и железа на флотируемость пирита одного из медно-цинковых месторождений Урала / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев // Цветные металлы -2015. -№1. – С.12-18.
63. Горячев Б.Е. Кинетика флотации мономинеральных фракций пирита разливной крупности бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев //М:ИПКОН РАН,2013-450 с.
64. 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
65. 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
66. Горячев Б.Е. Галенит/ Б.Е.Горячев, А.А.Николаев
67. Герасимов Я.И. Курс физической химии.Т.1 / Я.И.Герасимов и др –М.:Химия 1970.-624 с .
68. Елисеев Н.И. Влияние гинетических особенностей пирита на распределение собирателя во флотационной системе/ Н.И.Елисеев , Н.В. Кирбитова, Н.И,Панова // Известия Вузов Цветная металлургия. -1992. №5-6. С.15-19.
69. 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.
70. Зайцева С.П. Изучение влияния сочетания реагентов собирателей на адсорбцию их медью, серебром, сплавом золота / С.П. Зайцева , И.Н.Плаксин // Известия Ак.Наук СССР, ОТН.-1956.-№7-с.117-121.
71. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман , Г.М. Вольдман, Л. В .Беляевская - М.: Металлургия, 1975. 504 с.
72. Иванов А.В. Формы закрепления диалкилдитиофосфатных реагентов-собирателей на поверхности ZnS и PbS (по данным MAS ЯМР 31Р спектроскопии) / А.В. Иванов// Плаксинские чтения 2008, с. 223.
73. Игнаткина В.А. Выбор селективных собирателей при флотации сульфидных минералов / В.А .Игнаткина // Цветные металлы. -2009.-№6-с.4-7.
74. Игнаткина В.А. Исследование осадкообразования катионов меди с сульфгидрильными собирателями / В.А .Игнаткина // Известия Вузов. Цветная металлургия. -2009.- №4-с.14-17.
75. Игнаткина В.А. Влияние сульфгидрильных собирателей на образование

- осадков с ионами меди в водных растворах / В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2009.- №1-с.92-97.
76. Игнаткина В.А. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия ионов меди с сульфгидрильными собирателями / В.А. Игнаткина, В.Д. Самыгин, В.А. Бочаров // Горноаналитический бюллетень. -2007.-№ 6-с.262-270.
77. Каковский И.А. К теории действия цианидов при флотации.- В кн:Труды II научно-технической сессии института Механабор / И.А. Каковский - М.,Металлургиздат, 1952,с 125-170.
78. Каковский И.А. Анионные собиратели при флотации.-В кн.: Роль газов и реагентов в процессах флотации / И.А. Каковский -М.,Издательство АН СССР,1950, с. 106-126.
79. Каковский И.А. О применимости термодинамического метода к исследованию действия и подавителей/ И.А. Каковский // Цветные металлы,1959.,№ 12, с 13-19
80. Каковский И.А.. Термодинамический метод исследованию флотационных реагентов / И.А. Каковский, Е.И.Силина //Труды научно-исследовательского и проектного института Уральмеханабор, Свердловск. М.,Наука 1980,с. 94-106.
81. Каковский И.А.. О применении физико-химических методов в исследованиях по теории флотации / И.А. Каковский, Р.Н.Щекалева - В кн: Теоретические основы и контроль процессов флотации, М.,Наука, 1980,с. 3-47.
82. Каковский И.А. Развитие теории и практики применения флотационных реагентов / И.А. Каковский, В.И. Рябой // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. -1983.-№ 1-е. 17-30.
83. Каковский И.А. О применении физико-химических методов в исследованиях по теории флотации / И.А. Каковский, Р.Н.Щекалева // Теоретические основы и контроль процессов флотации. М.: Наука, 1980.-с.94-105.
84. Каковский И.А.,. Исследование флотационных свойств дитиофосфатов / И.А. Каковский В.Д. Комков //Известия Вузов. Горный журнал. -1970. -№11. –

С.181-186.

85. Классен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации / В.И. Классен, В.А Мокроусов - М.: Госгортехиздат, 1959. 636 с.
86. Карапентянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапентянц, М.Л.Карапентянц -М.:Химия ,1968.-236 с .
87. Конев В.А. Флотация сульфидов / В.А .Конев- М.: Недра, 1985. - 262 с.
88. 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
89. Кумокв В.Н. Производство растворимости / В.Н .Кумоков., О.М. Куляшев, Л. А .Карабин –Новосибирск: Наука. -1983. -247 С.
90. Комков В.Д. Исследование «нулевым методом» флотационных свойств некоторых дитиофосфатов / В.Н .Кумоков , И.А. Каковский //Известия Вузов. Горный журнал. -1970. -№3. –С.151-155.
91. Леонов С.Б . Некоторые вопросы оценки процессов,протекающих во флотационной пульпе .- Обогащение руд / С.Б .Леонов- Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, вып.4, с 71-94.
92. Леонов С.Б. Окислительно-восстановительные процессы и их роль при решении научных и практических проблем интенсификации процесса флотации / С.Б .Леонов // Диссертация на соискание учебной степени доктора технических наук.:Иркутск ,1977.
93. Леонов С.Б. Термодинамическая оценке состояния ксантогенатов в технической воде в присутствии сульфида натрия. / С.Б .Леонов,О.Н.Белькова - Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1974, вып.42, с 55-77.
94. Леонов С.Б., О термодинамической оценке устойчивости ксантогенатов в водных растворах / С.Б .Леонов, А.Н.Баранов -В кн :Физика-химические и технологические исследования процессов переработки полезных скопаемых.Иркутск,1973, с.15-21
95. Латимер В М. Окисление состояния элементов и их потенциалы в водных растворах В М. Латимер -М.:Издательство иностранной литературы,1954-440с.

96. Лобощ Д. Электрохимические константы / Д.Лобощ- Спробочник для электрохимиков. М.:Мир 1980.-365 с.
97. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Ю.Ю .Лурье –М.: Химия. - 1989. -448 С.
98. Машковец Г.А. Современное состояние минерально-сырьевой базы отечественной металлургии / Г.А.Машковец // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. -2007.-№5.
99. Машевский Г.Н. Об одном подходе к построению ионной модели процесса флотации / Г.Н. Машевский //Теоретические основы и контроль процессов флотации. М.:Наука. -1980. -С. 189 – 198.
- 100.Морозов В.В. Оптимизация обогащения полиметаллических руд на основе контроля и регулирования ионного состава пульпы и оборотных вод / В.В. Морозов, В.М.Авдохин //Горный информационно-аналитический бюллетень. М.:МГГУ. -1998.- №1. -С. 27 – 32
- 101.Мелик-Гайказян В.И. Направленный подбор флотационных реагентов/ В.И. Мелик-Гайказян, Н.П .Емельянова // Комплексная переработка минерального сырья. М.: Наука, 1992, с.31.с.
- 102.Митрофанов С.И. Обогащение медно-цинково-пиритных руд Урала / С.И. Митрофанов // Цветные металлы. -1977.-№1 1-с.53-56.
- 103.Митрофанов С.И. Селективная флотация. / С.И. Митрофанов - М.: Недра, 1967. 584 с.
- 104.Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость / С.И. Митрофанов , Л.А. Барский, В.Д .Самыгин -М.: Недра, 1974. - 352 с.
- 105.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.
- 106.Николаев А.А. Халькопирит / А.А. Николаев, Б.Е .Горячев
- 107.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.

108. 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.
109. Плаксин И.Н. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых / И.Н. Плаксин - М.: Наука, 1970. - 312 с.
110. 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.
111. Плаксин И.Н. К вопросу о механизме возникновения электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев // Доклады АН СССР. - 1959 - Т. 125. - №3 - С.588 - 600.
112. Плаксин И.Н. О влиянии поверхностных свойств сульфидных минералов на адсорбцию флотационных реагентов. / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев - В кн.: Обогащение руд и углей. М. Издательство АН СССР - 1963. - С 81-90.
113. Полькин С.И. Обогащение руд цветных металлов / И.Н. Плаксин, Э.В. Адамов - М.: Недра, 1983. - 400 с.
114. Применение селективного собирателя при флотации медно-цинковых руд / В.И. Рябой, К.М. Асончик, В.Н. Полькин и др. // Обогащение руд. 2008. - №3 - с. 20-22.
115. Рубинштейн Ю.Б. Кинетика флотации. Ю.Б. Рубинштейн, Ю.А. Филиппов - М.: Недра, 1980.
116. Рябой В.И. Применение аэрофлотов при флотации руд / В.И. Рябой, В.А. Шендерович, В.П. Крепетов // Обогащение руд. 2005. - №6 - с.43-44.
117. Рябой В.И. Использование диалкилдитиофосфатов при флотации сульфидных руд / В.И. Рябой, В.П. Крепетов, В.Ю. Смирнова // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Том II - М.: МИСиС, 2013. - С. 496 - 497.
118. 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.

- 119.Сазерленд К.Л. Принципы флотации / К.Л. Сазерленд, И.В.Уорк -Пер с англ. М.: Metallurgizdat, 1958. - 412 с.
- 120.Самыгин В.Д. Основы обогащения руд / В.Д. Самыгин , Л.О. Филлипов, Д.В Шехирев-М.: «Альтекс», 2003. - 303 с.
- 121.Самыгин В.Д. Основы обогащения руд / В.Д. Самыгин , Л.О. Филлипов, Д.В Шехирев-М. Учебное пособие для вузов. –М.: «Альтекс» 2003. 304 с.
- 122.Сорокин М.М. Методы конструирования реагентов-собирателей для сульфидных руд / М.М. Сорокин // Переработка минерального сырья. М.: Наука. -1976.-с.99-108.
- 123.Сорокин М.М. Флотация. Раздел: Химические основы флотации / М.М. Сорокин // курс лекций. М.: МИСиС, 1998. - 140 с.
- 124.Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации/ М.М. Сорокин //: учебн. пособие. –М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. -411 с.
- 125.Сорокин М.М. Химия флотационных реагентов Раздел: Оксигидрильные и сульфгидрильные собиратели / М.М. Сорокин // Учебное пособие –М.: МИСиС, -1977. –134 С.
- 126.Сорокин М.М. Химия флотационных реагентов Раздел: Собиратели. Физико-химические и флотационные свойства / М.М. Сорокин // Учебное пособие –М.: МИСиС, -1978. –127 С.
- 127.Селективность действия диалкилтионокарбаматов в качестве реагентов-собирателей при флотации сульфидов / А.В. Глембоцкий , А.К. Лившиц, С.М. Гурвич и др.// Цветная металлургия. -1969. -№ 1-с.14-16.
- 128.Справочник по обогащению руд. Т. 2, ч. 1. М.: Недра, 1974. - 448 с
- 129.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.

130. Совершенствование технологии обогащения тонковкрапленных медно-цинковых руд / В.И. Ревнивцев, Б.М. Корюкин, С.Ю. Семидалов и др.: Академия наук СССР Обогащение тонковкрапленных руд, Апатиты. -1985.- С.20-23.
131. Технология селективной флотации труднообогатимых тонковкрапленных медно-цинковых руд Гайского месторождения / В.А. Бочаров, Г.С. Агафонова, М.А. Шевелевич и др. / Академия наук СССР Обогащение тонковкрапленных руд, Апатиты. -1985.-С.48-52.
132. Тарасов А.В. Комбинированные технологии цветной металлургии / А.В. Тарасов, В.А. Бочаров -М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2001. - 304 с.
133. Тропман Э.П. Создание эффективных флотационных реагентов и реагентных режимов, перспективы их промышленного использования / Э.П. Тропман, Н.В. Сулаквелидзе // Тезисы докладов IV Конгресса обогатителей стран СНГ, 2003.
134. Тюрин Н.Г. Механизм взаимодействия анионных собирателей с сульфидными минералами / Н.Г. Тюрин - Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, с 130-138.
135. Тюрин Н.Г . Термодинамика взаимодействия анионных собирателей с поверхностью сульфидного минерала / Н.Г. Тюрин - Обогащение руд .Межвузовский сборник ,Иркутск,1976, с 139-151.
136. Фатьянов А.В. Интенсификация флотации медных руд / А.В. Фатьянов, К.А. Никифоров // Новосибирск: Наука, 1993. - 152 с.
137. Хан Г.А. Флотационные реагенты и их применение. Г.А. Хан Л.И. , Габриелова, Н.С. Власова - М.: Недра, 1986. - 271 с.
138. Чантурия В.А. Электрохимия сульфидов. Теория и практика. / В.А. Чантурия, В.Е . Вигдергауз -М.: Руда и Металлы, 2008.
139. Чантурия В.А. Электрохимия сульфидов / В.А. Чантурия, В.Е . Вигдергауз – М.: Наука. -1993. - 206 с.
140. Чантурия В.А. Влияние типа проводимости пирита на сопряженные редокс-процессы восстановления растворенного кислорода и окисления ксантогената / В.А. Чантурия, В.Е . Вигдергауз, С.А. Воробьев // Обогащение руд. -2009. -№2.

- 141.Чантурия Е.Л. Минералого-технологические разновидности пирита Гайского месторождения / В.А. Чантурия // ГИАБ. -2005. -№12. –С.263-273.
- 142.Чантурия Е.Л. К вопросу о взаимосвязи электрохимических и флотационных свойств пирита золотосодержащих колчеданных руд с его составом и внутренней структурой /Л. Чантурия Е, А.А. Вишкова, Г.А. Лапшина, Е.Е Амплиева.// Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 14. 2009, с. 215-228.
- 143.Шведов Д.А. Гипотеза о причинах лёгкой флотируемости сульфидных минералов и трудной флотируемости окисленных / Д.А.Шведов // Горно-обогатительный журнал. -1936 -№ 6. -С.24-34.
- 144.Шведов Д.А.,. Влияние окисления на флотацию сульфидных минералов / Д.А.Шведов, И.Н.Шоршер, Иванков С.И // Сборник научно-исследовательских работ по теории и практике флотации.-Л.:Механобр. -1937. -вып.2-..5-26.
- 145.Шубов Л.Я., Запатентованные флотационные реагенты: Справочное пособие / Л.Я. Шубов – М. : Недра, 1992 . – 362 с.
- 146.Яцимский К.Б Термохимия комплексных соединений.М.:Издательство АН СССР,1951-250 с.
- 147.Яцимский К.Б. Константы нестойкости комплексных соединений. К.Б. Яцимский В.П. Васильев- М.: Издательство АН СССР,1959-206 с.
- 148.Яшина Г.М. Исследование электрохимического поведения пирита по кривым спада потенциала / Г.М.Яшина, Н.Л.Олерская //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -1979.-№ 6, -С.92-96 .
- 149.Яшина Г.М. Влияние скорости изменения потенциала на форму потенциодинамической кривой при поляризации пирита в растворах щелочей / Г.М.Яшина , Н.П., Воробьева А.И. Левин - В кн.: Проблемы электрохимии коррозии металлов. Свердловск. -1977. –С.12.
- 150.Dichmann T.K., Finch J.A. The role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity. // Minerals Engineering. (2001), Vol. 14, Issue 2, pp. 217-225.
- 151.Wong G., Lascelles D., Finch J.A. Quantifying accidental activation. Part II. Cu activation of pyrite. // Minerals Engineering. (2002), Vol. 15, Issue 8, pp. 573-576.

152. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. // *Advances in Colloid and Interface Science* 145 (2009) 97–110.
153. Chettibi M., Abramov A.A., Hadjadj A.E. Modelling of pyrite depression process by lime in copper and zinc flotation. // *International Research Journal of Geology and Mining* (2012), Vol. 2(7) pp. 155-160.
154. Mermillod-Blondin R., Kongolo M., Donato P., Benzaazoua M., Barrès O., Bussière B., Aubertin M. Pyrite Flotation With Xanthate Under Alkaline Conditions — Application to Environmental Desulfurisation. // *Centenary of Flotation Symposium Brisbane, QLD, 6 - 9 June 2005*, pp. 683-392.
155. He Shuhua, Skinner William, Fornasiero Daniel. Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite. // *Int. J. Miner. Process.* 2006, Vol. 80, pp 169–176.
156. Finkelstein, N.P., 1997. The activation of sulphide minerals for flotation: a review. // *Int. J. Miner. Process.* 1997, Vol. 52, pp 81–120.
157. 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.
158. 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.
159. Chander.S, Fuerstenau D.W. Electrochemical reaction control contact angles on copper and chalcocite in aqueous potassium diethylenetriamine –dithiophosphate solutions – *Int. J. Min. Process.* 1975 N2, p 333-352.
160. Chander. S ,Fuerstenau D.W. On the floatability of sulphide minerals with that collectors: the chalcocite /diethyldithiophosphate system –*XI Int. Min. Process. Congr. Cagliari*, 1974, p21.
161. 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.

162. 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.
163. 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.
164. Poling G.W. Leja J. Infrared study of xanthate adsorption on vacuum deposited films of lead sulphide and metallic copper conditions of controlled oxidation. J.Phys. Chem., 1963. -vol. 67. -P.2121
165. 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.
166. Бери Л. Минерлогия. Теоритические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы / Л. Бери, Б. Мейсон, Р. Дитрих Пер с англ. М: Мир -1987. -59 С.
167. Чжо З.Я. Исследование влияния сульфатов меди, цинка и железа на флотацию сфалерита тиольными собирателями /Чжо З.Я., Горячев Б.Е., Николаев А.А. В сборнике: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2016. 287-289.с.
168. Горячев Б.Е Термодинамика формирования сорбционного слоя сульфгидрильного слоя собирателя на поверхности неактивированного пирита. Дитиофосфат/Горячев Б.Е., Николаев А.А., Наинг Л.У., Чжо З.Я. В сборнике: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья –М.: ИПКОН РАН, 2015. 329-333 с..
169. Чжо З.Я Кинетика флотации сфалерита флотационной крупности бутиловым дитиофосфатом натрия / Чжо З.Я., Горячев Б.Е., Николаев А.А. В сборнике Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья – М.:ИПКОН РАН, 2015. 336-338 с..
170. Горячев Б.Е Особенности флотации сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия известковой среде / Горячев Б.Е., Чжо З.Я., Николаев А.А., Полякова Ю.Н.// Цветные металлы. -2015.- № 11. -С. 14-19.
171. Горячев Б.Е Исследование влияния сульфатов меди, цинка и железа на

флотацию сфалерита сульфгидрильными собирателями / Горячев Б.Е., Чжо З.Я., Николаев А.А.//Цветные металлы. -2017. -№ 3. -С. 7-12.

Интернет-издания.

- 172.Бетехтин А.Г [Группа пирита - Курс минералогии] /А.Г Бетехтин // <http://geoman.ru/>
- 173.Песриков С.В. Упрощенный термодинамический расчет эффективности гидроксидного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / С.В. Песриков, О.Ю. Исаева, Е.Н. Сапожникова и др //z3950.ksu.ru
- 174.http://portal.tpu.ru/SYARED/a/APA/academics/pHchemistry/Tab1/Lecture2_chemistry_eqvilibrium.pdf

П Р И Л О Ж Е Н И Е 1

ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СОРЕБЦИОННОГО СЛОЯ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕАКТИВИРОВАННОГО И АКТИВИРОВАННОГО СФАЛЕРИТА

Таблица П 1.1- Значения стандартной свободной энергии образования веществ

Вещество	ΔG^0 , ккал/моль	Литература
1	2	3
ОН ⁻	-37.595	44
Н ⁺	0	44
Н ₂ О	-56.69	44
О ₂	0	44
Н ₂	0	44
СО ₃ ²⁻	-126.22	44
Н ₂ С	-6.54	44

HS^-	3.01	44
S^{2-}	21.96	44
S_2^{2-}	19.73	44
S^0	0	44
SO_3^{2-}	-116.1	44
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-127.2	44
SO_4^{2-}	-177.34	44
Zn^0	0	44
ZnS	-47.4	44
Zn^{2+}	-35.184	44
ZnOH^+	-78.7	44
Zn(OH)_2	-132.6	44
ZnCO_3	-174.8	44
$\text{Zn(SSCOC}_4\text{H}_9)_2$	-81.37	11
Zn(OH)_3^-	-166.51	
Zn(OH)_4^{2-}	-205.4	
$\text{Zn(SSP(OC}_4\text{H}_9)_2)_2$	-	
Cu^0	0	0
CuS	-11.7	44
Cu^{2+}	15.53	44
Cu(OH)_2	-85.3	
Cu(OH)_3^-	-118.6	
Cu(OH)_4^{2-}	-157.14	
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	-216.44	44

$\text{CuSSCOC}_4\text{H}_9$	-33.89	11
$\text{CuSSP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	-	
Fe	0	44
FeS_2	-36	44
FeS	-23.32	44
Fe^{2+}	-20.3	44
FeOH^+	-65.2	44
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-115.57	44
$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	-123.42	
$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	-159.00	
FeCO_3	-161.06	44
$\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS})_2$	-65.7	
Fe^{3+}	-2.52	44
FeOH^{2+}	-55.91	44
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-106.2	44
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-166	44
$\text{FeO}(\text{OH})$	-117.2	44
$\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS})_3$	-80.34	11
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$	-15.98	11
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS})_2$	-27.34	11

Таблица П 1.2 – Термодинамические характеристики реакций и уравнения.

Окисление сульфидной серы сфалерита до элементной серы. Неактивированный сфалерит

№№	Полуреакции и уравнения	ΔG^0 Ккал	E^0	LgK
1	1	3	4	5
Неактивированный сфалерит				
1	$H_2S=S^0+2H^++2e$	6.54	0.141804	
2	$HS^-=S^0+H^++2e$	-3.01	-0.06526	
3	$S^{2-}=S^0+2e$	-21.96	-0.47615	
4	$2H_2O=O_2+4H^++4e$	113.38	1.229185	
5	$H_2=2H^++2e$	0	0	
6	$Zn^0+S^{2-}=ZnS+2e$	-69.36	-1.504	
7	$ZnS=Zn^{2+}+S^0+2e$	12.216	0.265	
8	$ZnS+H_2O=ZnOH^++S^0+H^++2e$	25.39	0.551	
9	$ZnS+2H_2O=Zn(OH)_2+S^0+2H^++2e$	28.18	0.611	
10	$ZnS+4H_2O=Zn(OH)_4^{2-}+S^0+4H^++2e$	74.89	1.524	
11	$ZnS+CO_3^{2-}=ZnCO_3+S^0+2e$	-1.18	-0.026	
Собиратель: бутиловый ксантогенат калия				
12	$ZnS+2ButX^-=Zn(ButX)_2+S^0+2e$	-2.01	-0.044	
13	$Zn(ButX)_2=Zn^{2+}+ButX_2+2e$	18.85	0.409	
14	$Zn(ButX)_2=Zn^{2+}+2ButX^-$	14.226		-10.43
15	$Zn(OH)_2=ZnOH^++OH^-$	16.35		-11.95
16	$2ButX^-=ButX_2+2e$	4.62	0.100	
Собиратель: дибутилдитиофосфат натрия				
17	$2ButAf^-=ButAf_2+2e$	5.63	0.122	

Таблица П 1.3 – Термодинамические характеристики реакций и уравнения.

Активированный сфалерит. Окисление сульфидной серы минерала до элементной серы

№, №	Полуреакции и уравнения	ΔG^0 Ккал	E^0	LgK
1	1	3	4	5
Сфалерит, активированный катионами меди(II)				
18	$ZnS + Cu^{2+} = CuS + Zn^{2+}$	-15.01		11.01
19	$ZnS + CuOH^+ = CuS + Zn^{2+} + OH^-$	-6.81		4.99
20	$2CuS + H_2O = Cu_2O + S^0 + 2H^+ + 2e$	45.11	0.978	
21	$CuS = Cu^{2+} + S^0 + 2e$	27.23	0.590	
22	$CuS + H_2O = CuOH^+ + S^0 + H^+ + 2e$	35.49	0.770	
23	$CuS + 2H_2O = Cu(OH)_2 + S^0 + 2H^+ + 2e$	39.78	0.862	
24	$CuS + 3H_2O = Cu(OH)_3^- + S^0 + 3H^+ + 2e$	63.71	1.381	
25	$CuS + 4H_2O = Cu(OH)_4^{2-} + S^0 + 4H^+ + 2e$	81.32	1.763	
26	$CuS + CO_3^{2-} = CuCO_3 + S^0 + 2e$	14.12	0.306	
27	$2CuS + CO_3^{2-} + 2H_2O = CuCO_3 * Cu(OH)_2 + 2S^0 + 2H^+ + 4e$	46.56	0.505	
28	$Cu^0 + S^{2-} = CuS + 2e$	-33.66	-0.730	
29	$CuCO_3 = Cu^{2+} + CO_3^{2-}$	13.11	-9.61	
Собиратель: бутиловый ксантогенат калия				
30	$CuS + BuX^- = CuBuX + S^0 + e$	-3.21	-0.139	
31	$CuS + 3ButX^- = CuButX + ButX_2 + S^0 + 3e$	1.41	0.02	
32	$CuButX = Cu^+ + ButX^-$	26.91		-19.73
33	$CuButX + H_2O = Cu_2O + 2ButX^- + 2H^+$	51.54		-37.78
34	$CuButX = Cu^{2+} + ButX^- + e$	27.23	0.590	

35	$\text{CuButX} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{ButX}^- + \text{H}^+ + \text{e}$	38.70	1.678	
36	$\text{CuButX} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{ButX}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	42.99	1.864	
37	$\text{CuButX} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_3^- + \text{ButX}^- + 3\text{H}^+ + \text{e}$	66.92	2.902	
38	$\text{CuButX} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3 + \text{ButX}^- + \text{e}$	17.33	0.751	
39	$\text{CuButX} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuCO}_3 * \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{ButX}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	52.99	1.149	
40	$2\text{CuButX} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3 + \text{ButX}_2 + 2\text{e}$	39.29	0.851	
41	$2\text{CuButX} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuCO}_3 * \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{ButX}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}$	57.61	0.624	

Продолжение таблицы П 1.3

1	2	3	4	5
42	$2\text{CuButX} = 2\text{Cu}^{2+} + \text{ButX}_2 + 4\text{e}$	65.53	0.710	
43	$2\text{CuButX} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{ButX}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}$	87.29	0.982	
44	$2\text{CuButX} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{ButX}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	90.61	0.982	
45	$2\text{CuButX} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_3^- + \text{ButX}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}$	138.47	1.501	
46	$2\text{CuButX} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + \text{ButX}_2 + 8\text{H}^+ + 4\text{e}$	173.69	1.883	
Собиранье дибутилдитиофосфат натрия				
47	$\text{CuS} + \text{ButAf}^- = \text{CuButAf} + \text{S}^0 + \text{e}$	-0.33	-0.014	
48	$\text{CuButAf} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuCO}_3 * \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{ButAf}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	47.3	1.026	
49	$2\text{CuButAf} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuCO}_3 * \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{ButAf}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}$	52.96	0.574	
50	$\text{CuButAf} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{ButAf}^- + 2\text{H}^+$	45.88		-33.64
51	$\text{CuButAf} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{ButAf}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	40.16	1.742	
52	$2\text{CuButAf} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{ButAf}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	85.96	0.932	

53	$\text{CuButAf} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_3^- + \text{Butaf}^- + 3\text{H}^+ + \text{e}$	64.09	2.779	
----	---	-------	-------	--

Таблица П 1.4 – Термодинамические характеристики реакций и уравнения.

Активированный сфалерит. Окисление сульфидной серы минерала до элементной серы

№, №	Полуреакции и уравнения	ΔG^0 Ккал	E^0	LgK
1	1	3	4	5
Сфалерит, активированный соединениями железа(II)				
54	$\text{ZnS} + \text{Fe}^{2+} = \text{FeS} + \text{Zn}^{2+}$	9.20		-6.74
55	$\text{ZnS} + \text{FeOH}^+ = \text{FeS} + \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	16.50		-12.10
56	$\text{ZnS} + \text{Fe}(\text{OH})_2^0 = \text{FeS} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	22.52		-16.51
57	$\text{ZnS} + \text{Fe}(\text{OH})_3^- = \text{FeS} + \text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	-0.47		0.35
58	$\text{ZnS} + \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} = \text{FeS} + \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	-2.48		1.82
59	$\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 2\text{e}$	3.02	0.065	
60	$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{S}^0 + \text{H}^+ + 2\text{e}$	14.81	0.321	
61	$\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	21.13	0.458	
62	$\text{FeS} = \text{Fe}^{3+} + \text{S}^0 + 3\text{e}$	20.8	0.301	
63	$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{S}^0 + \text{H}^+ + 3\text{e}$	21.8	0.305	
64	$\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 3\text{e}$	43.18	0.624	
65	$\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{S}^0 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$	27.39	0.396	
66	$\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}(\text{OH}) + \text{S}^0 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$	19.5	0.282	

67	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	17.78	0,771	
68	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + e$	21.08	0,914	
69	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + e$	27.48	1.192	
70	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e$	24.37	1.057	
Собиранье: бутиловый ксантогенат калия				
71	$\text{FeS} + 2\text{ButX}^- = \text{Fe}(\text{ButX})_2 + \text{S}^0 + 2e$	-10.42	-0.226	
72	$\text{FeS} + 2\text{ButAf}^- = \text{Fe}(\text{ButAf})_2 + \text{S}^0 + 2e$	-6.53	-0.142	
73	$\text{FeS} + 3\text{ButX}^- = \text{Fe}(\text{ButX})_3 + \text{S}^0 + 3e$	-9.08	-0.131	
74	$\text{FeButX}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{ButX}^-$	13.44		-9.86
75	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{ButX}^- = \text{FeButX}_2$	-13.44		9.86
76	$\text{FeOH}^+ + 2\text{ButX}^- = \text{FeButX}_2 + \text{OH}^-$	-6.135		4.50
77	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{ButX}^- = \text{FeButX}_3$	-29.88		21.91
78	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{ButX}^- = \text{FeButX}_3 + 3\text{OH}^-$	20.815		-15.26
79	$\text{FeButX}_2 + \text{ButX}^- = \text{FeButX}_3 + e$	1.34	0.058	

Продолжение таблицы П 1.4

1	2	3	4	5
80	$\text{FeButX}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{ButX}_2 + 2e$	18.06	0.392	
81	$\text{FeButX}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{ButX}_2 + \text{H}^+ + 2e$	29.85	0.645	
82	$\text{FeButX}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{ButX}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$			
83	$2\text{FeButX}_3 = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{ButX}_2 + 6e$	73.62	0.53209	
84	$2\text{FeButX}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeOH}^{2+} + 3\text{ButX}_2 + 2\text{H}^+ + 6e$			
85	$2\text{FeButX}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 3\text{ButX}_2 + 4\text{H}^+ + 6e$			
86	$2\text{FeButX}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3^+ + 3\text{ButX}_2$	86.8	0.627049	

	$+6\text{H}^+ + 6\text{e}$			
Собиранье дибутилдитиофосфат натрия				
87	$\text{FeS} + 2\text{ButAf}^- = \text{FeButAf}_2 + \text{S}^0 + 2\text{e}$	-6.53	-0.141	
88	$\text{FeButAf} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{ButAf}^-$	9.55		-7.00
89	$\text{FeButAf} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{ButAf}^- + 3\text{H}^+ + \text{e}$	33.92	1.471	

Таблица П 1.2 – Термодинамические характеристики реакций и уравнения.

Окисление сульфидной серы сфалерита до элементной серы

NN	Полуреакции и уравнения	ΔG^0 Ккал	E^0	LgK
1	1	3	4	5
1	$\text{H}_2\text{S} = \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	6.54	0.141804	
2	$\text{HS}^- = \text{S}^0 + \text{H}^+ + 2\text{e}$	-3.01	-0.06526	
3	$\text{S}^{2-} = \text{S}^0 + 2\text{e}$	-21.96	-0.47615	
4	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	113.38	1.229185	
5	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0	0	
6	$\text{Fe} + \text{S}_2^- = \text{FeS} + 2\text{e}$	-45.28	-0.98179	
7	$\text{FeS} + \text{S}_2^- = \text{FeS}_2 + 2\text{e}$	-34.64	-0.75108	
8	$\text{FeS}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^0 + 2\text{e}$	15.7	0.340416	
9	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2\text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	27.49	0.596054	
10	$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + 2\text{S}^0 + \text{H}^+ + 2\text{e}$	33.81	0.733081	
11	$\text{FeS}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3 + 2\text{S}^0 + 2\text{e}$	1.16	0.025152	

12	$\text{FeS}_2 + 2\text{X}^- = \text{FeX}_2 + 2\text{S}^0 + 2\text{e}$	2.26	0.049003	
13	$\text{FeS}_2 = \text{Fe}^{3+} + 2\text{S}^0 + 3\text{e}$	33.48	0.493955	
14	$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + 2\text{S}^0 + \text{H}^+ + 3\text{e}$	36.78	0.5531657	
15	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 3\text{e}$	43.18	0.624169	
16	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{S}^0 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$	40.07	0.597214	
17	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{S}^0 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$	32.18	0.465163	
18	$\text{FeS}_2 + 3\text{X}^- = \text{FeX}_3 + 2\text{S}^0 + 3\text{e}$	3.6	0.052038	
19	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}$	17.78	0,771032	
20	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}$	21.08	0,914137	

Продолжение таблицы П 1.2

1	2	3	4	5
21	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}$	27.48	1.191674	
22	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}$	24.37	1.056808	
23	$2\text{X}^- = \text{X}_2 + 2\text{e}$	4.62	0.100173	
24	$\text{FeButX}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{ButX}^-$	13.44	-9.85337	
25	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{FeX}_2$	-13.44	9.853372	
26	$\text{FeOH}^+ + 2\text{X}^- = \text{FeX}_2 + \text{OH}^-$	-6.135	4.497801	
27	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{X}^- = \text{FeX}_3$	-29.88	21.90616	
28	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{X}^- = \text{FeX}_3 + 3\text{OH}^-$	20.815	-15.2603	
29	$\text{FeX}_2 + \text{X}^- = \text{FeX}_3 + \text{e}$	1.34	0.058109	
30	$\text{FeX}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{X}_2 + 2\text{e}$	18.06	0.391587	
31	$\text{FeX}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{X}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}$	29.85	0.6447225	
32	$\text{FeX}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{X}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$			

33	$2\text{FeX}_3=2\text{Fe}^{3+}+3\text{X}_2+6\text{e}$	73.62	0.53209	
34	$2\text{FeX}_3+2\text{H}_2\text{O}=2\text{FeOH}^{2+}+3\text{X}_2+2\text{H}^++6\text{e}$			
35	$2\text{FeX}_2+4\text{H}_2\text{O}=2\text{Fe}(\text{OH})_2^++3\text{X}_2+4\text{H}^++6\text{e}$			
36	$2\text{FeX}_2+6\text{H}_2\text{O}=2\text{Fe}(\text{OH})_3^++3\text{X}_2+6\text{H}^++6\text{e}$	86.8	0.627049	
37	$2\text{But Af}=\text{1But Af}_2+2\text{e}$	5.63	0.122	