

*На правах рукописи*



**ЧЖО ЗАЙ ЯА**

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

Специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель

**Горячев Борис Евгеньевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенного сырья» НИТУ «МИСиС»,

Официальные оппоненты:

**Козлов Андрей Петрович**

доктор технических наук, член научного совета РАН по проблемам обогащения полезных ископаемых

**Миненко Владимир Геннадьевич**

кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное учреждение науки «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук», г. Москва, ведущий научный сотрудник лаборатории теории разделения минеральных компонентов

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится « 23 » мая 2018 г. в 16-00 часов в аудитории К-212 на заседании Диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Крымский вал, д. 3.

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

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 119049, Москва, Ленинский проспект д.4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т. А.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т. А. Лобова

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **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 флотируемость 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 сфалерита 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-флуоресцентная 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ , гидроксокомплексами  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  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 обогащательной 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, 2018 г. Москва.; научных конференциях «Неделя Горняка» 2014, 2015, 2018 г. Москва. X Конгресс обогащателей 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 рисунок, 29 таблиц и 1 приложение.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования.

**В первой главе** представлен аналитический обзор публикаций в области флотации сфалерита из медно-цинковых колчеданных руд, рассмотрены особенности их вещественного состава, технологических свойств, проанализированы основные реагентные режимы и схемные решения, применяемые при флотации колчеданных медно-цинковых руд.

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. 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.

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. Сфалерит или цинковая обманка ( $\text{ZnS}$ ) содержит 67,1% цинка и 32,9% серы. Разновидности сфалерита: клейофан — светлоокрашенная или бесцветная разновидность (почти без примесей), марматит — черная железистая разновидность сфалерита. 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.

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. В щелочной пульпе флотация сфалерита ксантогенатами и дитиокарбаматами ухудшается. 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  $\text{pH}$  следует ожидать минимальной активации сфалерита.

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. 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.**

Во второй главе приведены материалы и методы исследований. Изучение вещественного и гранулометрического состава сфалерита проводилось с использованием комплекса MLA System Quanta 650 (FEI Company). Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты MLA анализа проб сфалерита

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

Рентгенографические измерения проводили в НИТУ «МИСиС» НИЛ СТМ на приборе Rigaku Geigerflex с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,154$  нм). На полученной рентгенограмме образца сфалерита присутствуют фазы  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  с кубической сингонией. Результаты PCA представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты PCA

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

\*В образце количество фазы  $\text{PbS}$  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.

При проведении флотационных исследований, в качестве собирателей флотации сфалерита использовались бутиловый ксантогенат калия и бутиловый дитиофосфат натрия. В качестве пенообразователей применялись метилизобутил карбинол МИБК и Т-80. В качестве модификаторов флотации сфалерита использовали медный, цинковый и железный купоросы и их смеси с сернистым натрием. Реагентом среды служила гашеная известь.



Изучение ионного состава минеральных суспензий и пульп проводилось при помощи рН- и Red/Ох- метрии с использованием универсального иономера АНИОН-4111 с набором стеклянных, платиновых и электродов сравнения. Наличие концентраций катионов железа(II), меди(II) и цинка в растворах осуществлялось с использованием фотоколориметрического анализа на фотоколориметре ФЭК-56 ПМ.

Пенную флотацию сфалерита вели в лабораторной механической флотационной машине ФЛ 189 с объемом камеры 100 см<sup>3</sup>. Флотацию вели в известковой среде при рН = 8-12 и расходе собирателя 0-150 г/т и пенообразователя 40 г/т.

Минерал перемешивали с водой заданного рН = 8-12, с последующим добавлением собирателя (бутиловый ксантогенат калия или бутиловый дитиофосфат натрия) и пенообразователя (МИБК). При изучении действия модификаторов (0 – 800 г/т) и их смесей с сернистым натрием (0 – 1600 г/т) минерал сначала перемешивался с рН-ной водой, затем в камеру последовательно добавлялся один из модификаторов, собиратель и пенообразователь. Для поддержания необходимой при флотации плотности пульпы (30%) во флотационную камеру перед подачей 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 пирита.

**Флотация проб колчеданной медно-цинковой руды.** Исследование влияния катионов меди, цинка и железа и осадков гидроксидов и сульфидов указанных металлов на флотацию руды проводили по технологической схеме, представленной на рисунке 1

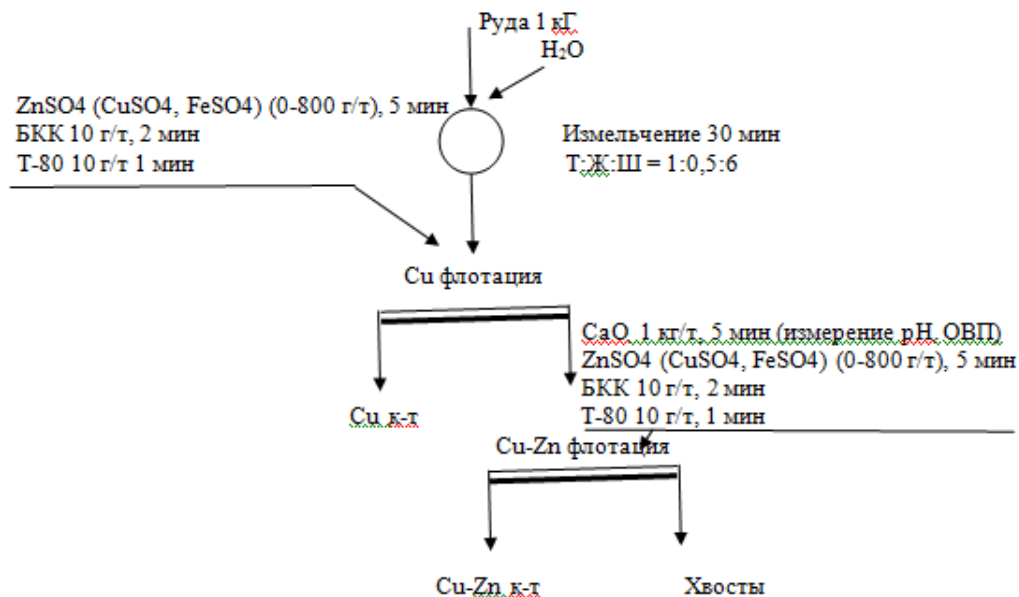


Рис. 1 – Схема флотации проб Cu-Zn руды.

Так как особенностью руды явилось наличие в ней высоко флотоактивных фракций медных минералов, то в схему флотации включена операция медной флотации в «голодном» режиме с расходом собирателя 10 г/т.

Схема флотации включает измельчение 1 кг руды (30 мин) до содержания класса - 0,074+0 мм 75-80%, медную флотацию и основную медно-цинковую флотацию;

Флотация проводилась в лабораторной флотомашине Механобр с объемом камеры  $3000 \text{ см}^3$ . Дозирование объема растворов каждого из купоросов меди, цинка и железа в камеру производилось с пересчетом на их безводную форму  $\text{MSO}_4$ . Расходы бутилового ксантогената калия и пенообразователя (Т-80) в медной флотации и медно-цинковой флотации составляли 10 г/т. Хвосты медной флотации являлись питанием основной медно-цинковой флотации, которая проходит с получением коллективного медно-цинкового концентрата. Время медной флотации составило 2 мин, 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.

**В третьей главе** рассмотрены теоретические аспекты формирования ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы при внесении в отдельные операции флотации колчеданных медно-цинковых руд сульфатов меди(II), цинка и железа(II), условия образования осадков гидроксидов этих металлов в слабо щелочной и щелочной известковой среде и термодинамика взаимодействия ксантогенат- и дитиофосфат-ионов с пиритом в условиях его флотации и депрессии флотации.

Установленное в работе различие распределительных диаграмм гидроксокомплексов меди(II), цинка и железа(II), обусловленное возможностью образования осадков гидроксидов указанных металлов при внесении во флотационную пульпу одного из их купоросов требует 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. Поэтому были выполнены экспериментальные исследования взаимодействия катионов меди(II), цинка и железа(II), образующихся при растворении купоросов указанных металлов в щелочных известковых растворах.

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).

Внесение в известковый раствор с тем же значением  $\text{pH}$  раствора сульфата цинка приводит к осадкообразованию гидроксида цинка при всех концентрациях сульфата цинка, соответствующих его расходам 20 – 800 г/т сфалерита. То же самое наблюдается и для раствора сульфата железа(II), когда осадкообразование гидроксида железа(II) идет при концентрациях сульфата железа(II), соответствующих его расходам 100 – 800 г/т сфалерита.

Из анализа изменения  $\text{pH}$  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 рН раствора на 2 – 3 единицы рН. Это свидетельствует о связывании гидроксид- ионов раствора водорастворимыми катионами меди(II), которыми могут быть катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{CuOH}^+$ . 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 рН, 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.

Внесение сульфата цинка в известковый раствор, хотя и снижает значение рН раствора со своего начального значения  $\text{pH} = 9,78 \pm 0,05$  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  $\text{pH} = 9,68$  до  $\text{pH} = 6,75$ , то во втором – с  $\text{pH} = 9,83$  до  $\text{pH} = 8,14$ . 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  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{ZnOH}^+$ .

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.

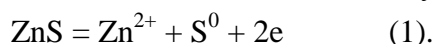
При внесении в известковый раствор с  $\text{pH} = 10$  раствора сульфата железа(II) осадкообразование гидроксида железа(II) идет при концентрациях сульфата железа(II), соответствующих его расходам 100 – 800 г/т сфалерита. Введение сульфата железа(II) в раствор снижает значение рН раствора со своего начального значения  $\text{pH} = 9,7 \pm 0,08$  до значений, соответствующих окончанию перемешивания раствора с сульфатом железа(II), как в случае с сульфатом меди(II). При одном и том же расходе сульфатов меди(II) и железа(II), равном 800 г/т сфалерита в первом случае рН раствора снижается с  $\text{pH} = 9,68$  до  $\text{pH} = 6,75$ , то во втором – с  $\text{pH} = 9,70$  до  $\text{pH} = 6,13$ . Это подтверждает вывод о том, что при видимом осадкообразовании гидроксида железа(II), происходит снижение рН раствора, в данном случае на 3 – 3,5 единицы рН. Это так же свидетельствует о связывании гидроксид ионов раствора водорастворимыми катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{FeOH}^+$ .

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).

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.

**Термодинамика процесса окисления сфалерита**, так же, как галенита, сульфидов меди и пирита, существенно зависит от предполагаемой степени окисления сульфидной серы минерала. Однако на начальной стадии окисления сульфидов цветных тяжелых металлов и пирита происходит окисление сульфидной серы минерала до элементной без возможного изменения степени окисления катиона минерала. Для таких минералов как сфалерит, начальная стадия окисления может быть описана полуреакцией (1)



Дальнейшее окисление минерала будет связано с окислением элементной серы и гидролизом катионов цинка. Поэтому при термодинамическом анализе системы “Zn – S – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS – (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS.” было исследовано влияние природы тиольного собирателя на состав сорбционного слоя собирателя на поверхности зерен как неактивированного, так и активированного катионами меди(II) и железа(II) сфалерита при начальной степени окисления сульфидной серы минерала.

На рисунках 2 и 3 представлены диаграммы термодинамической стабильности систем “ZnS]CuS – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS – (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS.” и “ZnS]FeS – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS – (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS.”. Эти две системы отображают термодинамическую возможность взаимодействия ксантогенат- и дитиофосфат ионов с поверхностью зерен сфалерита, активированного катионами меди(II) или железа(II), которые протекают по реакциям (2) и (3)



Термодинамика протекания этих реакций и потенциометрические исследования сфалеритового электрода в растворах сульфатов меди(II) и железа(II) при различной щелочности растворов изложены в данной главе диссертации.

При построении диаграмм 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.. При расчетах диаграмм принята общая концентрация металлсодержащих ионов и молекул в жидкой фазе, равная  $1 \cdot 10^{-6}$  г-моль/л. Концентрация анионов каждого из тиольных собирателей принята равной  $1 \cdot 10^{-4}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  ион/л. Построенные по результатам термодинамических расчетов диаграммы представлены на рисунках 2 и 3.

Выполненный термодинамический анализ взаимодействия неактивированного сфалерита с бутиловыми ксантогенатом или дитиофосфатом щелочных металлов показал, что на поверхности сфалерита термодинамически невозможно образование ни ксантогената, ни дитиофосфата цинка на начальном этапе окисления минерала в слабо щелочной минеральной суспензии. При этом, во всем рассмотренном диапазоне значений концентраций каждого из собирателей термодинамически вероятен процесс образования дисульфида.

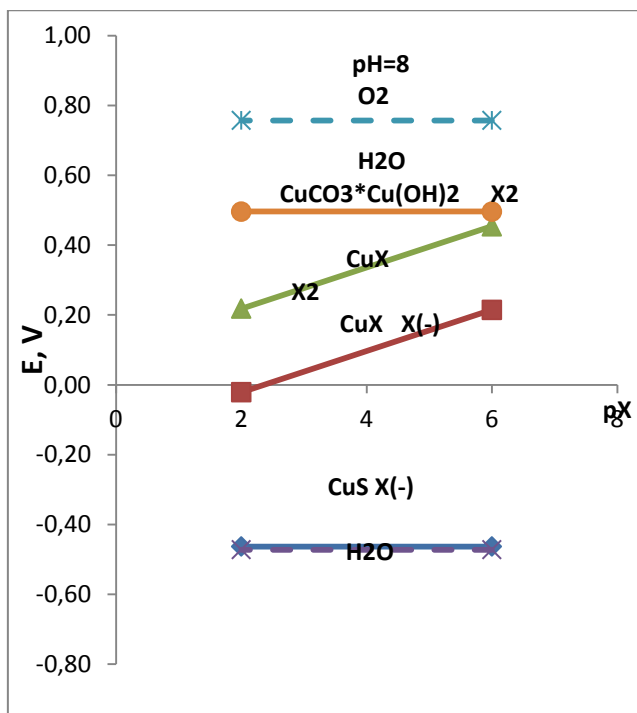


Рис.2.1 - Система “ZnS]CuS–CO<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O” при pH = 8

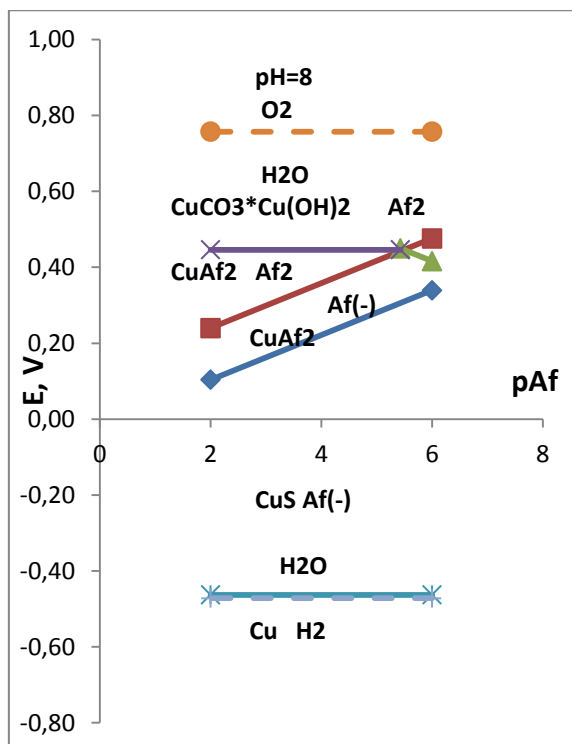


Рис.2.2 - Система “ZnS]CuS–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS<sup>-</sup>“, pH = 8.

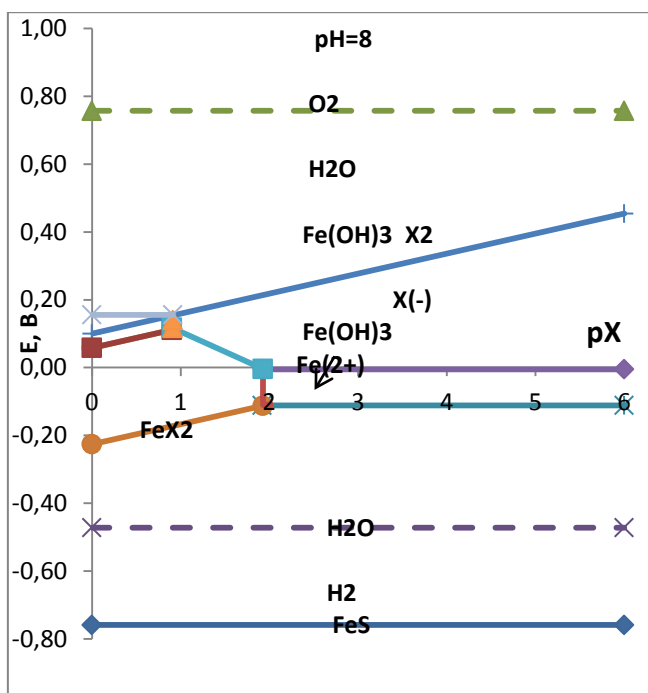


Рис.3.1 - Система “ZnS]FeS–CO<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSS<sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O” при pH = 8

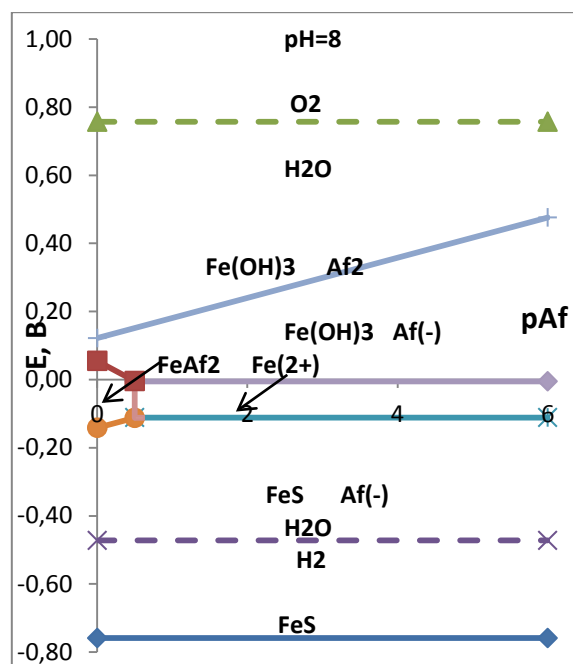


Рис.3.2 - Система “ZnS]FeS–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PSS<sup>-</sup>“, pH = 8.

Активация сфалерита катионами меди(II) (реакция 2) 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 для дибутилдитиофосфата натрия –

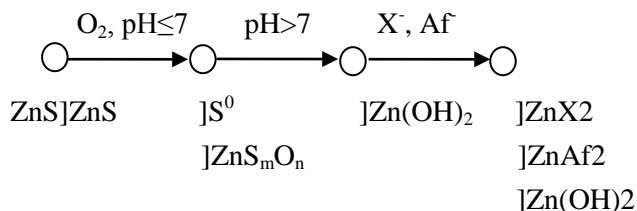
дибутилдитиофосфат меди(I) и дисульфид  $((C_4H_9O)_2PSS)_2$ ; такой состав сорбционного слоя собирателя на поверхности активированного сфалерита сохраняется и в более щелочных средах.

При наличии в жидкой фазе минеральной суспензии водорастворимых соединений железа(II) на поверхности зерен сфалерита может образоваться пленка пирротина по реакции (3). Наличие такой пленки пирротина 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.

Таким образом, установленное различие в термодинамической возможности образования соединений цинка с ксантогенат и дитиофосфат ионами в условиях флотации сфалерита в слабощелочной среде показало, что неактивированный сфалерит должен сильнее флотироваться бутиловым ксантогенатом калия по сравнению с дибутилдитиофосфатом натрия. Активация поверхности сфалерита катионами меди(II) и в случае применения бутилового ксантогената и дибутилдитиофосфата способствует образованию наиболее благоприятного состава сорбционного слоя каждого из собирателей. При наличии в жидкой фазе водорастворимых соединений железа(II), в области флотационных концентраций обоих собирателей термодинамически возможна только физическая форма собирателя в виде дисульфида.

**Для подтверждения возможности взаимодействия поверхности зерен неактивированного и активированного сфалерита с ксантогенат- и дитиофосфат ионами** в слабо щелочной и щелочной известковых средах были выполнены потенциометрические исследования сфалеритового электрода в растворах собирателей при  $pH = 8$ . Результаты исследований представлены на рисунке 4

В основе 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 Д.А.Шведова, а сама реакция образования либо ксантогената, либо дитиофосфата цинка является реакцией замещения. На рисунке 4 изображены

зависимости электродного потенциала сфалеритового электрода в растворах обоих собирателей при pH = 8, 10 и 12.

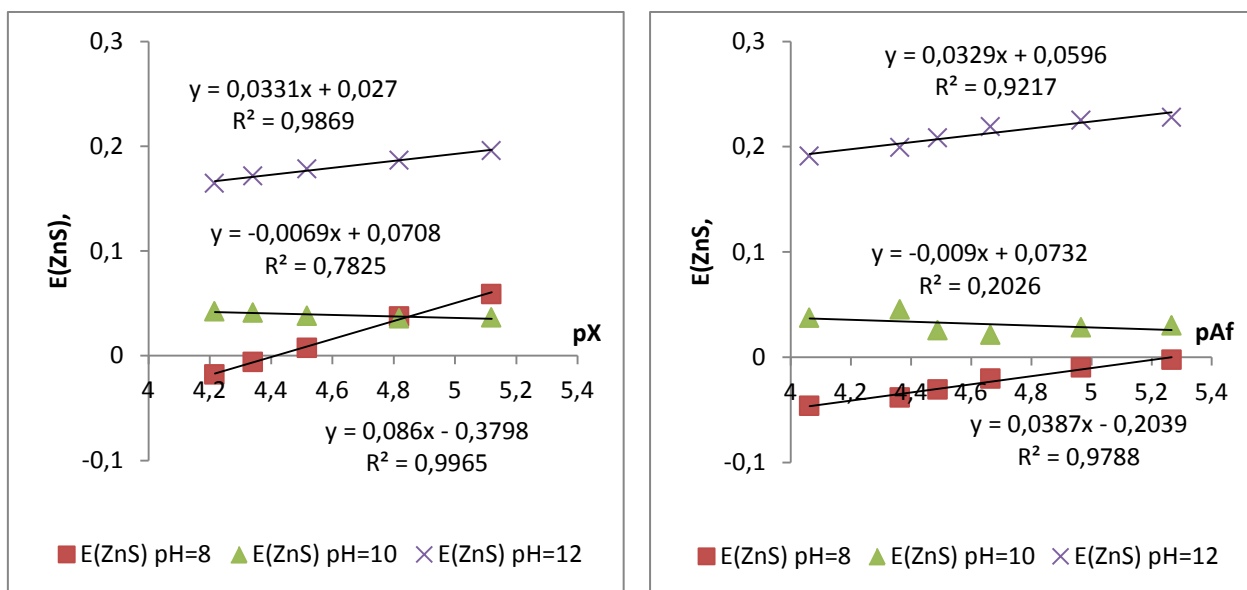


Рис. 4 - Зависимость электродного потенциала сфалеритового электрода от концентрации ксантогенат- и дитиофосфат ионов в растворах при pH = 8, 10 и 12

Анализ рисунка показал, что в слабо щелочных растворах бутилового ксантогената калия или дибутилдитиофосфата натрия с начальным значениям pH = 8 потенциал сфалеритового электрода снижается с ростом концентрации собирателя, а сама связь между отрицательным логарифмом концентрации ксантогенат- (pX) или дитиофосфат- (pAf) ионов и электродным потенциалом сфалеритового электрода  $E_{ZnS}$  носит функциональный характер (уравнения (4) и (5))

$$E_{ZnS} = -0,380 + 0,086pX, R^2 = 0,997 \quad (4),$$

$$E_{ZnS} = -0,203 + 0,039pAf, R^2 = 0,98 \quad (5).$$

Отсюда следует, что в слабо щелочной известковой среде, как ксантогенат-, так и дитиофосфат- ионы являются потенциалопределяющими для сфалеритового электрода. Тогда можно предположить, что не только ксантогенат- ионы, но и дитиофосфат- ионы взаимодействуют с поверхностью сфалерита в слабо щелочной среде, хотя в литературе имеются данные по произведениям растворимости только для ксантогенатов цинка (И.А.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, характерных для растворов с  $pH = 8$  (уравнения (8), (9))

$$E_{ZnS} = 0,027 + 0,033pX, R^2 = 0,99 \quad (8),$$

$$E_{ZnS} = -0,06 + 0,003pAf, R^2 = 0,98 \quad (9).$$

Однако, если для дибутилдитиофосфат- ионов и при  $pH = 8$  и при  $pH = 12$  угловые коэффициенты уравнений очень близки, то для ксантогенат- ионов они существенно различаются. Это может свидетельствовать о различном характере ксантогенат- ионов с поверхностью сфалеритового электрода в растворах с  $pH = 8$  и 12.

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.

**В четвертой главе** представлены результаты флотационных исследований неактивированного сфалерита бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия и действия модификаторов флотации сфалерита на основе соединений меди(II), цинка и железа(II) в известковой среде в диапазоне  $pH = 8 - 12$ .

На рисунке 5 изображены зависимости извлечения сфалерита при  $pH = 8, 10$  и 12 бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия от расходов собирателей, выраженных в г-моль/т сфалерита. Такая размерность расхода позволила сопоставить силу действия собирателей на сфалерит.

Проведенные исследования показали, что при  $pH = 8$  бутиловый ксантогена калия, в целом, оказывает большее собирательное действие по сравнению с дибутилдитиофосфатом натрия. Это следует из левой части рисунка 6, 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.



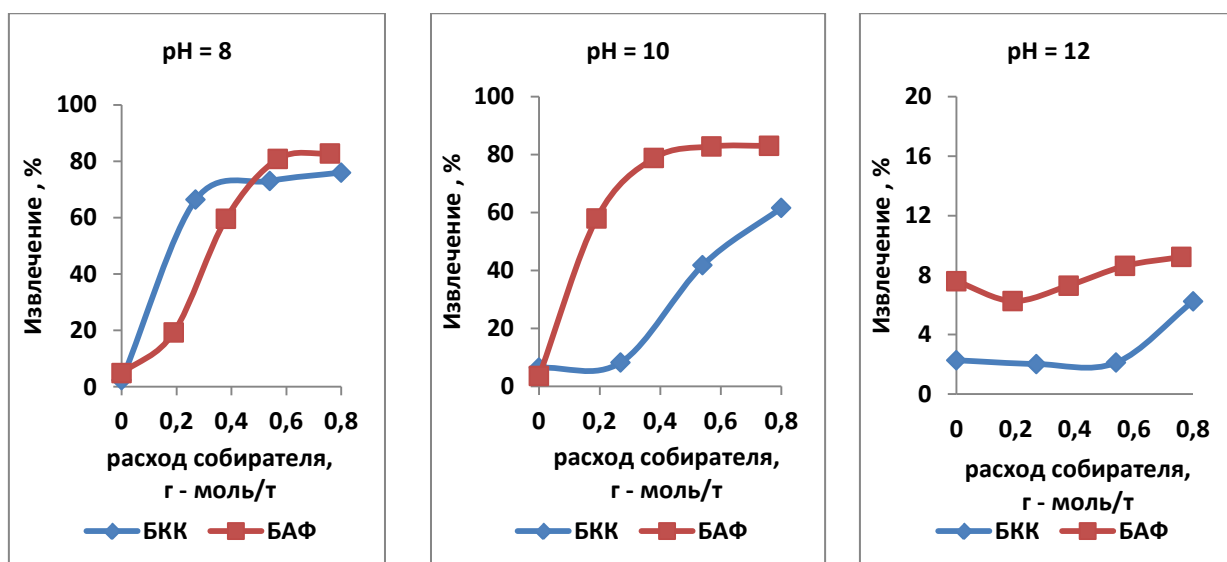


Рис. 5 – Зависимость извлечения сфалерита флотационной крупности от мольного расхода бутилового ксантогената калия (БKK) и дибутилдитиофосфата натрия (БАФ) при рН = 8, 10 и 12

При переходе от рН флотации, равной 8 к рН = 10, дибутилдитиофосфат натрия обладает большим собирательным действием на сфалерит, 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.

Практикой обогащения медно-цинковых руд (глава 1) 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. Поэтому были выполнены исследования флотуемости сфалерита в щелочной известковой среде с добавлением в операцию флотации минерала одного из указанных сульфатов металлов.

На рисунках 6, и 7 изображены зависимости извлечения сфалерита от расходов указанных сульфатов металлов при рН минеральной суспензии 8, 10 и 12 при флотации минерала бутиловым ксантогенатом калия и дибутилдитиофосфатом натрия. Расход собирателей составлял 100 г/т.

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. Сульфат меди(II) проявил активирующее действие на флотацию сфалерита при всех исследованных значениях рН, независимо от природы тиольного собирателя, а сульфат цинка – депрессирующее действие. Наиболее неоднозначным является действие сульфата железа(II), которое, в зависимости от его расхода, применяемого собирателя и рН приводит как к активирующему, так и к депрессирующему действию на флотацию сфалерита.

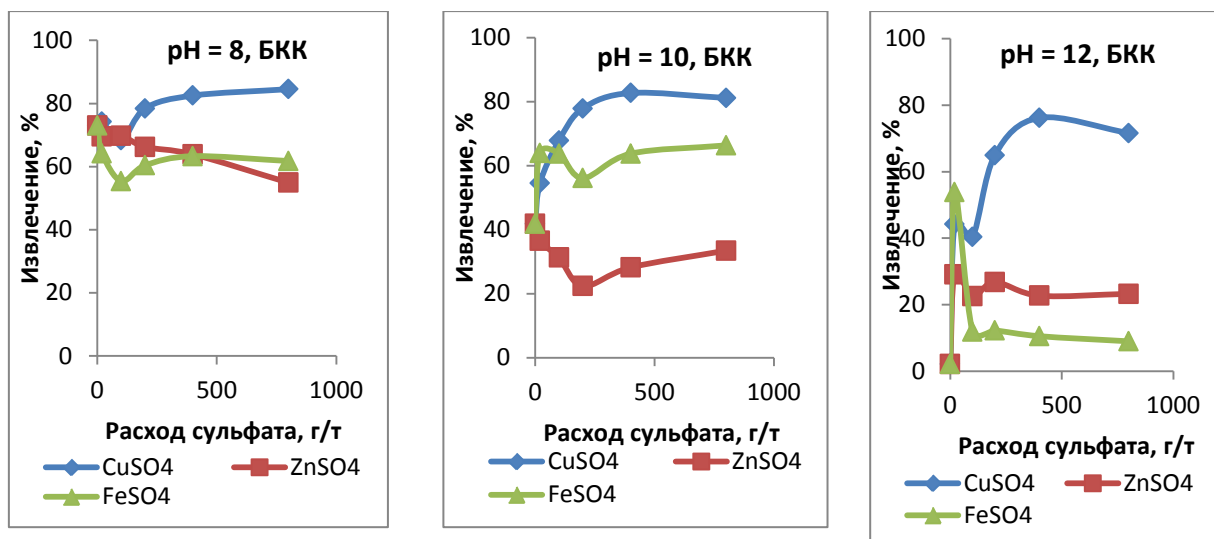


Рис. 6 - Флотуемость сфалерита бутиловым ксантогенатом калия в зависимости от расходов сульфата меди(II), цинка и железа(II) при pH = 8, 10 и 12.

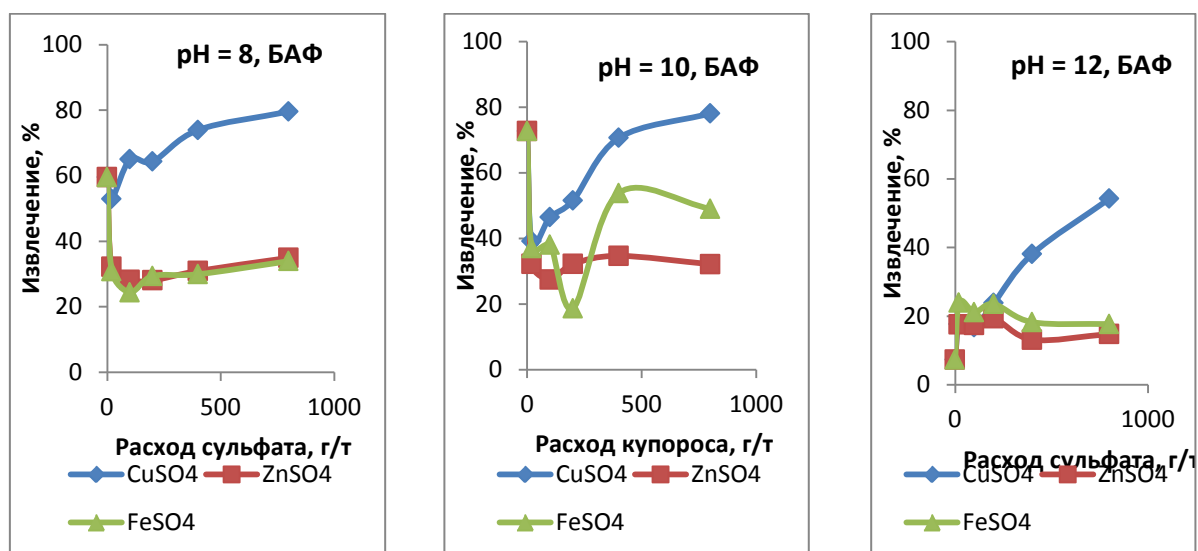


Рис. 7 - Флотуемость сфалерита дибутилдитиофосфатом натрия в зависимости от расходов сульфата меди(II), цинка и железа(II) при pH = 8, 10 и 12.

Это подтверждается и спектрами флотуемости сфалерита в присутствии сульфатов указанных металлов в щелочной известковой среде двумя типами тиольных собирателей. Пример спектра флотуемости сфалерита в присутствии сульфатов металлов при pH = 10 приведен на рисунке 8.

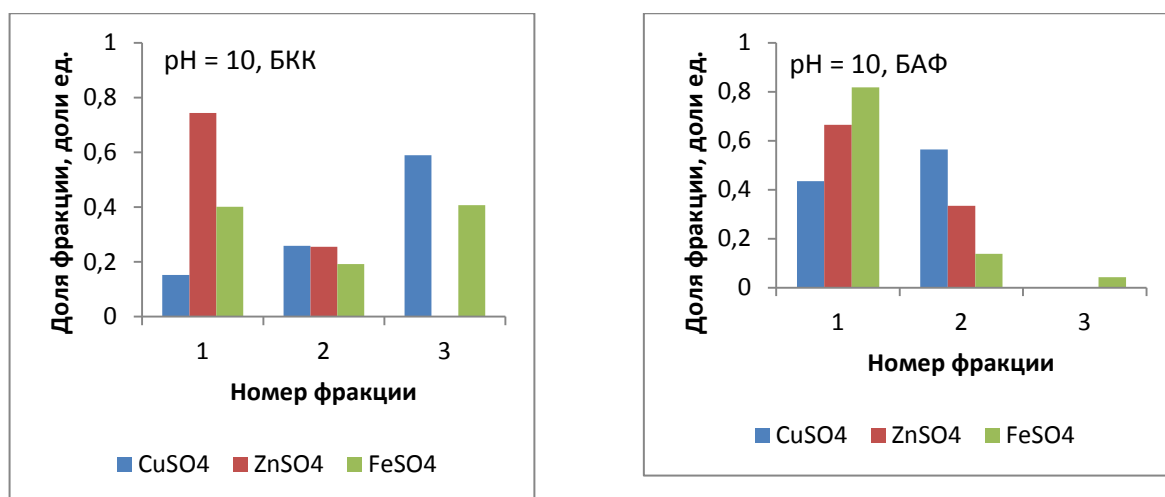


Рис. 8 - Гистограмма спектров флотуемости сфалерита при рН = 10, равных расходах сульфатов меди(II), цинка и железа(II) 200 г/т и бутилового ксантогената калия и дибутилдитиофосфата натрия 100 г/т. 1- ( $K = 0,0001-0,01 \text{ мин}^{-1}$ ), 2- ( $K = 0,01-1 \text{ мин}^{-1}$ ), 3 - ( $K = 1-100 \text{ мин}^{-1}$ ).

Совокупный анализ флотуемости сфалерита в щелочной известковой среде исследованными в работе тиольными собирателями показал, что наиболее контрастно действие исследованных модификаторов флотации сфалерита проявляется при его флотации с дибутилдитиофосфатом натрия при рН = 10, когда наблюдается активация флотации сфалерита медным, а депрессия – цинковым и железным купоросами.

**В пятой главе** приведены результаты укрупненных лабораторных исследований модификаторов флотации сфалерита на основе соединений цинка. Укрупненные лабораторные исследования действия катионов цинка в щелочной известковой среде и смеси цинкового купороса с сернистым натрием выполнялись на рядовой пробе медно-цинковой колчеданной руды одного из уральских месторождений.

Главным рудообразующим минералом является пирит (45-75%), на халькопирит приходится 10 – 15%, а на сфалерит – до 5.5%. Среднее содержание металлов в частных пробах руды составило 1.1% меди, 0.76% цинка и 22,75% железа.

Укрупненные лабораторные исследования проводились на валовой пробе массой 250 кг. После усреднения и сокращения валовой пробы, масса частных проб составляла 1 кг. Методика, технологическая схема и реагентный режим проведения исследований изложены выше (глава 2). Особенностью реагентного режима медной и медно-цинковой флотации явился «голодный» режим с расходом бутилового ксантогената калия в обеих флотациях 10 г/т. Выбор такого режима флотации позволил выявить действие исследованных модификаторов флотации пирита

Лабораторные исследования состояли из двух частей:

1. исследование действия цинкового купороса на флотацию проб руды,
2. исследование действия смеси цинкового купороса и сернистого натрия на флотацию проб руды.

На рисунке 9.а изображена зависимость извлечения меди, цинка и железа в

концентрат медной флотации, а на рисунках 9.б и 9.в – медно-цинковой флотации от расхода сульфата цинка в операции медной (рис. 9.а,б) и медно-цинковой (рис. 9.в) флотаций

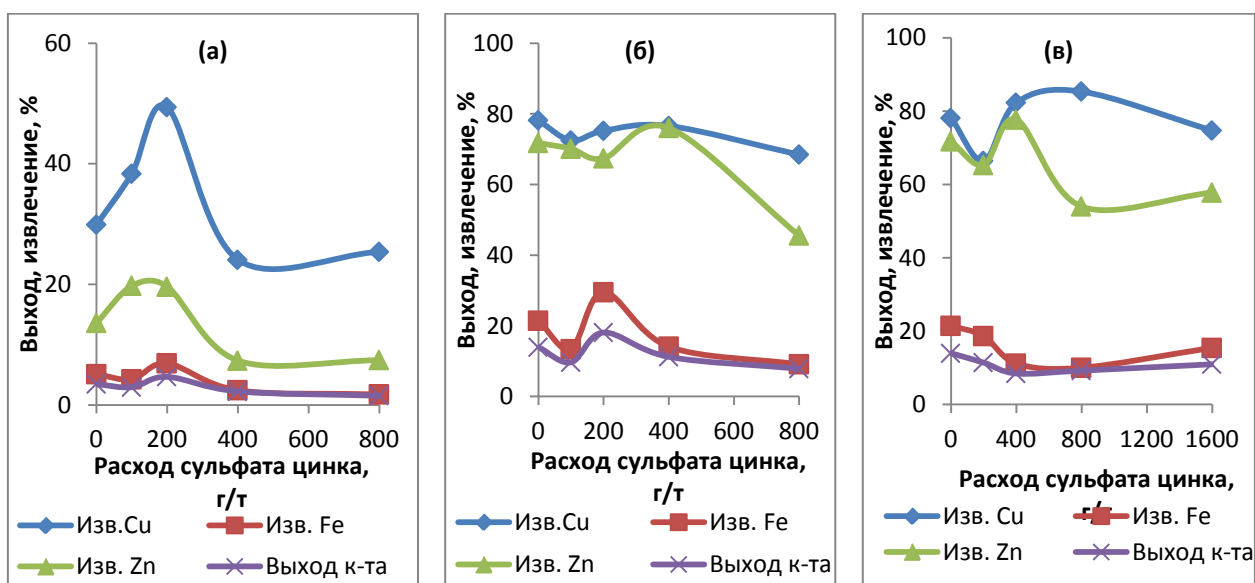


Рис.9 - Зависимость извлечения меди, цинка и железа в концентрат медной (а) и медно-цинковой флотации (б, в) от расхода сульфата цинка только в медную (а, б) и в медную и медно-цинковую флотации (в)

Из рисунка 9.а следует, что, введение во флотационную пульпу медной флотации сульфата цинка приводит к активации флотации минералов меди, цинка и частично пирита в этой операции при малых расходах цинкового купороса до 200 г/т. 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.

Введение сульфата цинка с хвостами медной флотации в операцию медно-цинковой флотации показало разнонаправленность действия данного модификатора флотации сульфидных минералов. При относительно малых расходах реагента 400 г/т наблюдается активация флотации минералов меди и цинка (рис. 9.б). Повышение его расхода 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 (рис. 10.в) 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. 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.

Для оценки селективности действия сульфата цинка на флотируемость минералов меди цинка и пирита кроме извлечения металлов в концентрат флотации использован «индекс селективности E» который рассчитывался для медной флотации по формуле (10), а для медно-цинковой флотации по формуле (11)

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}} - \varepsilon_{\text{Fe}} \quad (10), \quad E = \varepsilon_{\text{Cu}} + \varepsilon_{\text{Zn}} - \varepsilon_{\text{Fe}} \quad (11).$$

Выбор таких параметров обусловлен целью проведения данных операций флотации в технологических схемах обогащения колчеданных медно-цинковых руд. В первом случае основной целью операции медной флотации (или «медной головки») является извлечение флотоактивных минералов меди в «голодном» режиме флотации, что приводит к более эффективной флотации минералов меди при селекции либо медно-цинковых, либо медно-цинково-пиритных концентратов. Во втором случае в операции медно-цинковой флотации необходимо максимально извлечь минералы меди и цинка в коллективный медно-цинковый концентрат.

Зависимость «индекса селективности» от расхода сульфата цинка представлена на рисунке 10. Как следует из рисунка 10.а, в медной флотации максимальная селективность флотации минералов меди по отношению к минералам цинка и железа наблюдается при расходе сульфата цинка 200 г/т, дозируемого в медную флотацию. 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 медно-цинковой флотации максимальная селективность флотации минералов меди и цинка от пирита наблюдается в случае дозирования цинкового купороса в обе операции флотации (медную и медно-цинковую) при суммарном расходе реагента 400 г/т (200 г/т + 200 г/т). В этом случае индекс селективности, рассчитанный по формуле (5.2) достигает 148%, а степени концентрации меди и цинка в концентрат, от питания медно-цинковой флотации составляют 9,7 и 9,2 соответственно.

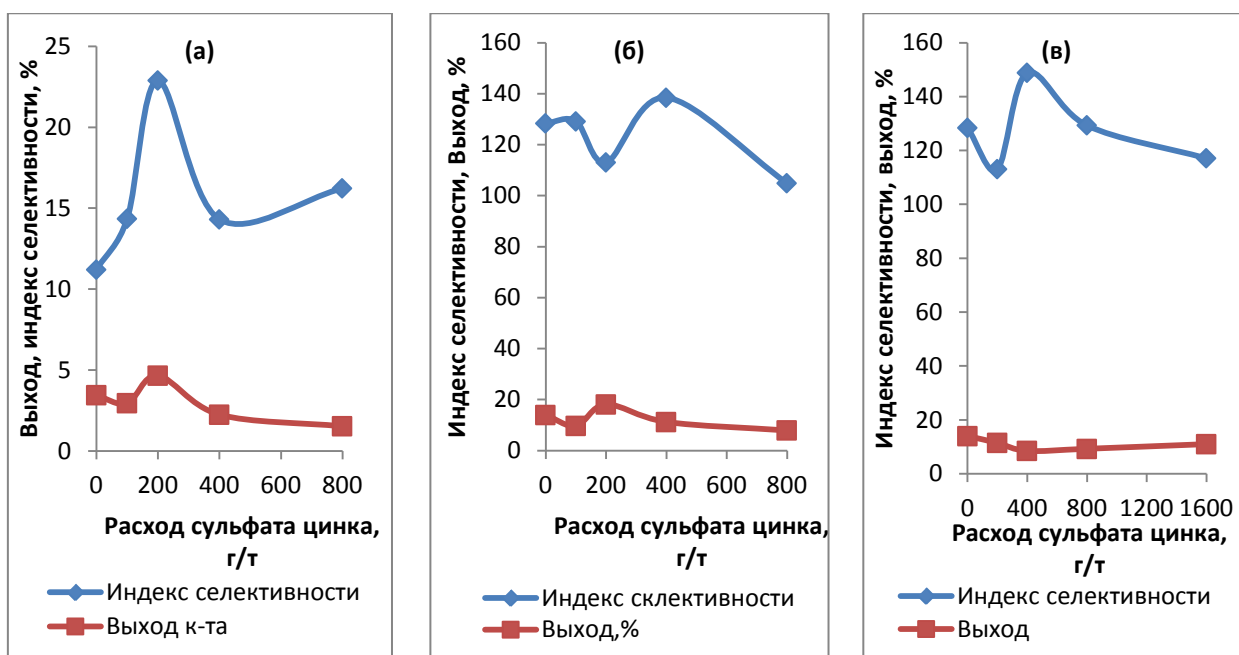


Рис. 10. - Зависимость индексов селективности флотации меди от цинка и пирита в концентрат медной флотации (а) и медно-цинковой флотации (б, в) от расхода сульфата цинка только в медную (а, б) и в медную и медно-цинковую флотации (в)

Полученные результаты укрупненных исследований флотации колчеданной медно-цинковой руды позволяют рекомендовать опробовать данный реагент в промышленных условиях одной из уральских обогатительных фабрик, перерабатывающих аналогичные руды по коллективно-селективной схеме флотации.

Вторым этапом укрупненных лабораторных исследований явилось исследование действия смеси цинкового купороса и сернистого натрия на флотацию проб руды.

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

При введении смеси сульфата цинка с сернистым натрием в медно-цинковую флотацию она оказывает положительное действие на флотацию минералов меди и цинка при ее малых расходах.. 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  $\text{ZnSO}_4$  + 100 г/т  $\text{Na}_2\text{S}$ ). В этом случае прирост извлечения цинка в концентрат медно-цинковой флотации составил около 10%. 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 шестой главе** приведены сравнительные результаты исследования действия сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) на флотацию меди, цинка и железа в операциях медной и медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды, подробное описание которой приведено в главе 5.

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, минералов меди и пирита. 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.

Ниже приведены балансы металлов в схеме флотации проб руды, полученные в результате исследований действия сульфатов цинка, меди(II) и железа(II) и их смесей с сернистым натрием в операциях медной и медно-цинковой флотации и расходы данных модификаторов флотации, при которых достигнуты наилучшие технологические показатели.

Таблица 4. - Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды с использованием сульфата цинка

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 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

При данном расходе сульфата цинка в медную флотацию 400 г/т были получены следующие суммарные показатели обогащения руды в двух исследованных операциях флотации. При указанном в таблице 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 возросло на 3.7%. Кроме того, наблюдается повышение качества по меди и медного и медно-цинкового концентратов, первого на 4%, а второго – на 1%.

В таблице 5 представлен баланс металлов при применении сульфата железа(II) в тех же операциях флотации руды.

Таблица 5. - Баланс металлов в схеме флотации медно-цинковой руды с использованием сульфата железа(II)

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
21.10.2014 г. Опыт №28 Стандартный режим флотации							
Cu 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							
Cu 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

При данном реагентном режиме флотации суммарное извлечение меди сохраняется на уровне стандартного опыта (табл. 5) а прирост извлечения цинка в медно-цинковый концентрат составляет 8,1%. При этом, наблюдается снижение потерь цинка как с медным концентратом, так и с хвостами медно-цинковой флотации.

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%.

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 исследованиях по типу непрерывного процесса, в полупромышленных и промышленных условиях на обогатительных фабриках, перерабатывающих подобные руды.

### 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ , 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 флотируемость 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

#### **ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ**

1. 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.
2. 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..
3. 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..
4. 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.

5. 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.