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

На правах рукописи

СО ТУ

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

Специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Николаев Александр Александрович

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА 10

1.1. Физические и флотационные свойства сфалерита и пирита 10

1.1.1. Физические и флотационные свойства сфалерита 10

1.1.2. Физические и флотационные свойства пирита 15

1.1.3. Композиции собирателей для флотации сфалерита и пирита 17

1.2. Реагентные режимы медно-цинкового и пиритного циклов флотации 22

1.2.1. Реагентные режимы медно-цинкового цикла флотации сульфидных руд 22

1.2.2. Реагентные режимы медно-пиритного цикла флотации сульфидных руд 24

Выводы по главе 1 28

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 30

2.1.Подготовка сфалерита и пирита к флотационным исследованиям 30

2.2.Пенная флотация минералов 31

2.3. Измерение pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы 32

2.4. Анализ руды и продуктов обогащения 34

2.4.1.Рентгено-флуоресцентный анализ 34

2.4.2. Минералогический анализ 35

2.4.3. Измерение удельной поверхности минералов 36

2.5.Флотометрическийанализ результатов кинетики флотации 37

2.6. Измерение краевых углов смачивания 40

Выводы по главе 2 43

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СФАЛЕРИТА В РАСТВОРАХ СУЛЬФГИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ 45
Выводы по главе 3 58
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФЛОТАЦИИ МИНЕРАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ТИОЛОВЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ 59
4.1. Исследование кинетики флотации сфалерита 59
4.1.1. Исследование кинетики флотации сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=8 59
4.1.2. Исследование кинетики флотации сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=10 62
4.1.3. Исследование кинетики флотации сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=12 65
4.2 Исследование кинетики флотации пирита 68
4.2.1. Исследование кинетики флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=8 68
4.2.2. Исследование кинетики флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=10 70
4.2.3. Исследование кинетики флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=12 73
4.3. Исследование селективности флотации сфалерита и пирита при использовании разных композиций тиоловых собирателей 75
Выводы по главе 4 87
ГЛАВА 5. УКРУПНЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ФЛОТАЦИИ КОЛЧЕДАННОЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ 88
5.1 Описание объекта исследования 88

5.2. Коллективная флотация колчеданной медно-цинковой руды 90

5.3. Медно-цинковая флотация колчеданной медно-цинковой руды 95

Выводы по главе 98

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ 99

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 101

ПРИЛОЖЕНИЕ А 109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития

научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.», проект «Комбинированная технология комплексной переработки трудообогатимых руд и техногенного сырья цветных н благородных металлов» RFMEF157514X0085.

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение кинетики флотации мономинеральных фракций неактивированного сфалерита, пирита тиольными собирателями для выбора композиции собирателей, состоящей из сильного и слабого собирателя, обеспечивающей наибольшую разницу в кинетике извлечения между сфалеритом и пиритом;

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

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

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

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

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и результатов исследования обеспечивается значительным объемом

лабораторных экспериментов, статистической обработкой полученных результатов и подтверждается сходимостью экспериментальных данных с расчетными.

Научная новизна работы:

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

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

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

Практическая значимость работы.

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

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

На защиту выносятся:

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

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

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

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

Апробация работы. Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на Международных научных конференциях ИПКОН РАН «Проблемы освоения недр в XX веке глазами молодных» 2014 г. Москва; Международных научных конференциях

ИПКОН РАН «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодных» 2015 г; «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Материалы XVIII Международной научно-технической конференции, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», 2013 г. Екатеринбург; «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Материалы XX Международной научно-технической конференции, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет», 2015 г. Екатеринбург; научных конференциях «Неделя Горняка» 2014 г. Москва; научных конференциях «Неделя Горняка» 2015 г. Москва; X Конгресс обогатителей стран СНГ, 2015 г. Москва.

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

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

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА

1.1. Физические и флотационные свойства сфалерита и пирита

1.1.1. Физические и флотационные свойства сфалерита

В кристаллической структуре сфалерита наличествует плотнейшая кубическая (трехслойная) упаковка анионов серы. Структура сфалерита в целом схожа со структурой алмаза, за исключением того, что в центрах малых кубов присутствуют иные атомамы (ионы), нежели в центрах и вершинах граней большого куба. Вокруг каждого иона цинка по вершинам тетраэдра располагаются четыре иона. В элементарной ячейке сфалерита центры половинного числа малых кубов заняты четырьмя ионами серы. Ориентация всех этих тетраэдров одинакова, из чего следует симметрия не куба, а тетраэдра. Спайность кристаллов сфалерита проходит не по плоскостям октаэдра, как у алмаза, а по плоскостям ромбододекаэдра (110), так как эти плоские сетки одновременно и в равных количествах содержат ионы Zn и S. Это делает их электронейтральными и потому слабосвязанными [1].

Сфалерит состоит из Zn на 67,1%, и из S на 32,9%; примесями чаще всего выступает Fe в количестве до 20% (в таких разновидностях под микроскопом возможно обнаружить продукт распада твердого раствора в виде мельчайших включений пирротина (FeS)). Количество железа сильно влияет на свойства сфалерита. Также в виде аналогичных включений иногда обнаруживают халькопирит ($CuFeS_2$) и диксид олова (SnO_2). В виде изоморфной примеси возможно наличие (в небольших объемах – до десятых долей процента максимум): Cd, In, Ga, Mn, Hg и др. [1-3].

Цвет сфалерита может быть чёрным, серовато-бурым, коричневым, коричнево-жёлтым, желтым, реже красноватым или зеленоватым (клейофан), и редко - бесцветным. Черта может быть в градациях белой, желтовато-белой,

светло-коричнево-бурой или светло-серой, а блеск от алмазного до жирного, на сколе смоляным или жирным. Прозрачность зависит от содержания железа: от прозрачного, до непрозрачного у богатых железом экземпляров. Сфалерит хрупкий, его твердость 3,5 - 4; а плотность 3,9 - 4,2 г/см^3. Спайность совершенная по (110), довольно хрупкий, ступенчатый излом. Возможность расплавления зависит от количества железа: чистый сфалерит не плавится, а железистый легко сплавляется. В восстановительном пламени после охлаждения даёт на угле белый налёт ZnO, красновато-коричневый налёт CdO говорит о примеси Cd. Сфалерит разлагается в HCl, выделяя H_2S (сероводород), и в концентрированный HNO_3 с выделением серы. Некоторые разновидности при воздействии трения или раскалывания фосфоресцируют. Иногда флуоресцирует в ультрафиолетовом свете [1, 2, 4].

Разновидности сфалерита: клейофан - безжелезистый сфалерит, прозрачные кристаллы светло-желтого, медового или зеленовато-желтого цвета. Марматит – черная непрозрачная разновидность, богатая железом. Пршибрамит – разновидность, богатая кадмием (до 5%). Брункит - землистый скрытокристаллический сфалерит, бледно-жёлтый до белёсого, образующий плёнки и налеты на кристаллах сфалерита или в трещинах. Вюртцит – гексагональный полиморфный аналог минерала сфалерит. Медовая обманка – сфалерит янтарно-жёлтого цвета. Рубиновая обманка – сфалерит оранжево-красного цвета. Маразмолит - полуразложившийся трещиноватый железистый сфалерит [1-3].

Флотационные свойства сфалерита изучены достаточно подробно. Его флотируемость, как установлено многочисленными исследованиями, зависит от вещественного состава и элементов, которые могут входить в виде изоморфной примеси в его кристаллическую решетку. Они оказывают влияние на характер взаимодействия сфалерита с собирателями, подавителями и активаторами [4-6].

Особенно большое влияние на флотируемость сфалерита оказывает двухвалентное железо. Однако однозначной зависимости между флотируемостью сфалерита и содержанием в нем железа (0,64–19,5 %) не наблюдается. Флотационные свойства сфалерита зависят не только от содержания примесного железа, но и от того, в какой форме оно находится: в виде изоморфной примеси или в виде эмульсионной вкрапленности пирротина. При изоморфной форме примесного железа флотируемость сфалерита возрастает с уменьшением содержания железа. Если железо присутствует в виде пирротина, такой связи не наблюдается.

Лучше всего флотируется маложелезистый сфалерит. Увеличение содержания железа в кристаллической решетке сфалерита повышает его способность к окислению и гидратации в результате образования на поверхности гидроксида железа. Увеличение содержания железа приводит к снижению флотируемости неактивированного сфалерита, что объясняется слабой прочностью закрепления ксантогената вследствие хорошей растворимости образующихся ксантогенатов цинка и железа.

В кислой среде сфалерит флотируется одним пенообразователем, в щелочной среде — низшими ксантогенатами после активации поверхности минерала ионами меди. Высшие ксантогенаты флотируют неактивированный сфалерит. По Уилкинсонону , 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. Как правило, при pH > 7 флотируемость и адсорбция собирателя снижаются. Уорком приводятся аналогичные данные, из которых следует, что при повышении pH пульпы требуются более высокие концентрации собирателя, чтобы обеспечить флотацию сфалерита, Активация сфалерита ионами меди может иметь место как в естественных условиях при образовании кристаллов сфалерита, так и 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 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) [7-9].

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 литературе рассматриваются как вещества, замещающие ионы двухвалентной меди на поверхности сфалерита, так и вещества, которые вступают в реакцию с Cu^{+2} и переводят их в нерастворимые соединения или в комплексы.

С. И. Митрофановым [10] установлено, что максимум адсорбции ионов двухвалентной меди сфалеритом соответствует pH = 6; в более кислой или в щелочной среде адсорбция снижается. При pH=11 наблюдается второй максимум. Минимум, сорбированной меди зафиксирован при pH = 9. Именно при этом значении pH следует ожидать минимальной активации сфалерита.

Флотация сфалерита подавляется при использовании разных реагентов-депрессоров [2, 4, 5]. Цинковый купорос является слабым депрессором сфалерита и его действие эффективно, если цинковая обманка слабо активирована. Для депрессии более флотоактивной поверхности сфалерита; используют цианид, сернокислое железо и сернистый натрий [2, 6].

Для депрессии активированной цинковой обманки рекомендуется сочетать цинковый купорос с цианидом в соотношении, определяющемся по стехиометрическим расчетам для получения $Zn(CN)_2$ или $Zn(CN)^{-2}_4$:

$$ZnSO_4 + 2NaCN = Zn(CN)_2 + Na_2SO_4 \quad (1.1)$$

$$Zn(CN)_2 + 2NaCN = Na_2[Zn(CN)_4] \quad (1.2)$$

Подача этих депрессоров осуществляется при pH < 8 (обычно при pH = 7,4—7,7). Для создания слабощелочной пульпы рекомендуется добавление извести непосредственно перед флотацией [11-13].

Другим депрессором флотации сфалерита является сернистый натрий. С повышением расхода сернистого натрия извлечение сфалерита снижается. В литературе отмечалась целесообразность сочетания подачи сернистого натрия и цинкового купороса в стехиометрическом соотношении, необходимом для образования сульфида цинка, но эта рекомендация пока не нашла практического применения [2, 5, 11, 13].

Сульфит натрия (Na_2SO_3) при pH=4-5 и 10, сернистая кислота и сульфиты железа, цинка и других металлов, а также тиосульфат, гипосульфит и гидросульфит цинка, являясь хорошими восстановителями и поглотителями кислорода из пульпы, способствуют дезактивации сфалерита и являются, таким образом, депрессорами цинковой обманки [11-13].

Активация сфалерита может быть осуществлена рядом других катионов, например серебра, ртути, свинца, висмута, сурьмы, мышьяка [6, 13].

1.1.2. Физические и флотационные свойства пирита

Пирит – это самый распространенный сульфидный минерал, присутствующий во всех сульфидных рудах. Основные массы пирита сосредоточены в колчеданных рудах и месторождениях гидротермального происхождения. Его кристаллизация происходит в кубической системе, а его кристаллическая структура (схожая с каменной солью) характеризуется положением атомов железа на месте ионов натрия, а двухвалентной серы – хлора. Железо в пирите теоретически содержится в 46,6% от общей массы, а сера в 53,4%. В виде примесей чаще всего встречаются кобальт, никель и мышьяк; золото, серебро, медь, сурьма, марганец и цинк могут присутствовать в виде включений. В месторождениях пирит встречается либо в виде зернистых масс, либо как крупные кристаллы латунно-желтого цвета [1, 2, 14, 15].

Пирит – полупроводник. Природный пирит, извлеченный из осадочных месторождений, относится к p-типу, а из пегматитовых высокотемпературных – к n-типу. В никелистом пирите может содержаться до 30,6 % Ni, а в кобальт-пирите – до 3 % Co [1, 16].

Основными свойствами пирита являются:

1) сингония кубическая,
2) цвет неокисленных поверхностей латунно-жёлтый, часто золотисто-жёлтый,
3) окисленная поверхность коричневатая, с пёстрой побежалостью, часто бывает покрыта тонкой плёнкой лимонита,
4) металлический блеск,
5) непрозрачность,
6) чёрная или зеленовато-чёрная черта,
7) твердость 6-6,5, плотность 5-5,2 г/см^3,
8) спайность средняя по (100), проявляется не всегда,

9) излом раковистый.

Пирит, наравне со всеми сульфидными минералами, довольно быстро окисляется; в процессе окисления на его поверхности образуются гидроокись, карбонаты и хорошо растворимые соединения железа (в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала) [4, 17]. При pH > 7 и повышенных положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала, на поверхности пирита образуется пленка, состоящая из $Fe(OH)_3$, обладающая низкой растворимостью ($K = 3{,}8 \cdot 10^{-36}$). Эта пленка вытесняет собиратель с поверхности минерала или, как минимум, препятствует его закреплению.

Изученность флотируемости различных разновидностей и модификаций пирита довольно высока. На флотационные свойства минерала влияет генезис минералов, формирующий физико-химическую неоднородность кристаллической решетки, а также соотношение серы к железу, количество примесей, полупроводниковые свойства [18, 19]. Для достижения максимальной эффективности флотации пирита используются ксантогенаты и дитиофосфаты в слабокислой или нейтральной среде при pH 6-7. Щелочная и сильнощелочная среда ухудшает эффективность флотации пирита, вплоть до полного подавления процесса в сильнощелочной среде. При селективной флотации медно-пиритных руд предпочтительно использование дитиофосфатов и дитиокарбоматов, в связи с их значительно меньшей степени сорбируемости на пирите, чем на халькопирите [5, 13, 20].

Для подавления пирита используется известь, которая повышает pH пульпы и образовывает на поверхности пленки гидроокись железа, а также адсорбирует ионы кальция, что приводит к цементации поверхности и предотвращению адсорбции собирателя. Также распространено подавление пирита цианидом в щелочной среде, в которой цианид образовывает комплексные ионы $Fe[CN]_6^{4-}$, и вдобавок разрушает пленку собирателя на поверхности, когда он не воздействует на флотацию других сульфидных

минералов. Пирит активизируется в кислой среде, в момент нейтрализации избыточной щелочности подачей кислоты или отмывания в сгустителе и гидроциклоне [2, 4, 13].

Монослой ионогенного собирателя и взаимодействие дисульфида и тионокарбамата в адсорбционном слое на поверхности пирита определяют его флотируемость.

В работах И.Н. Плаксина и Р.Ш. Шафеева [21] подтверждено обладание электронной проводимостью *n*-типа образцами пирита как с кубическим, так и пентагондодекаэдрическим габитусом, однако возможно отличие количественных значений электрофизических параметров пирита, который был выделен в пенный и камерный продукты флотации. С увеличением концентрации носителей (электронов) уменьшается выход (извлечение) пирита в пенный продукт и увеличивается выход (извлечение) в камерный продукт. Это связано с тем, что в объеме минерала имеются свободные электроны, за счет чего его электрохимический потенциал смещается в отрицательную область. Тем самым затрудняется переход электронов из жидкой фазы в твердую (что в данном случае приводит к затруднению адсорбции анионов ксантогената на поверхности пирита). Полученные результаты полностью согласуются с данными, полученными ранее на сульфидных минералах другими исследователями И.Н. Плаксиным и Р.Ш. Шафеевым [21].

1.1.3. Композиции собирателей для флотации сфалерита и пирита

Селективный по отношению к пириту собиратель является определяющим для технико-экономических показателей флотации, поэтому его выбор является одной из основных проблем в обогащении сульфидных руд [22, 23].

Исследования Бочарова В.А. и Игнаткиной В.А [24]. показали, что использование композиций тионокарбамата и дитиофосфата (ИТК-ДТФ) ведет к более низкой скорости флотации сульфидов железа и сфалерита, чем использование в композиции с тионокарбаматом бутилового ксантогената (ИТК-бутКх). MTF селективно снижает скорость флотации пиротина. Пирит и пирротин значительно медленнее флотируются при использовании композиции ИТК с диизобутиловым дитиофосфатом. При увеличении доли бутилового ксантогената в композиции с ИТК и MTF снижается контрастность скорости флотации у всех сульфидов. Комплексными исследованиями композиции бутилового ксантогената (диизобутилового дитиофосфата) и ИТК подтверждено преобладание влияния доли ионогенного компонента на флотируемость пирита.

Извлечение пирита значительно ниже в случае использования в композиции изобутилового дитиофосфата, нежели при использовани бутилового ксантогената, за счет сниженных показателей адсорбции и окисляемости собирателя. Меньшая флотационная активность ИТК в композиции с изобутиловым дитиофосфатом подтверждена ИК-спектрами концентратов пирита при разной доле ИТК в композиции .

Селективное действие различных композиций собирателей объясняется адсорбцией ионогенного компонента, обладающего наименьшим родством с пиритом и пирротином, а также низкой окисляемостью неиногенного компонента, который обладает повышенным первоначальным адсорбционным свойством к халькопириту [25, 26].

Если доля сильного собирателя минимальна, то обеспечивается снижение скорости флотации сульфидов железа, что ведет к селективному повышению извлечения сульфидов меди.

Повышение селективности реагентных режимов флотации сульфидных руд основывается на применении:

- композиция слабого и сильного собирателя одного класса, к примеру совместное использование ксантогенатов с разной длиной углеводородного радикала, сочетания ксантогенатов и дитиофосфатов и т.д.;

- композиция слабого и сильного собирателя разных классов собирателей – ионогенных и неионогенных, например ксантогенатов и тионокарбаматов; дитиофосфатов и тионокарбаматов, эфиров ксантогеновых кислот; ксантогенатов и аполярных масел и др.;

- модифицирования растворов уже известных собирателей с помощью различных высокоактивных химических веществ, которые образовывают хелатные соединения с ионом металла кристаллической решетки минерала, как самостоятельно, так и совместно с сульфгидрильными собирателями;

- композиция сульфгидрильных собирателей и новых модификаторов, которые селективно подавляют флотацию определенных минералов.

При совместном использовании бутилового ксантогената с меркаптобензотиазолом (МКБТ) или реагентами S-703, S-701, F-100 были получены положительные результаты. Лабораторные исследования совместного применения бутилового ксантогената и реагентов S-703, S-701, F-100 доказали его способствование как снижению суммарного расхода собирателей на 30 %, так и уменьшению потерь цветных и благородных металлов с хвостами коллективной флотации и, вдобавок, улучшению результатов селекции [27].

Установлены собиратели, наиболее слабо флотирующие пирит – это диметилдитиокарбамат (ДМДК), изобутиловый дитиофосфат, новые модифицированные дитиофосфаты (СГМ-1), тионокарбамат, Берафлот 3035. Для продолжения исследований и практического использования на полиметаллической руде рекомендован собиратель Берафлот 3035. Особенность Берафлот 3035 в том, что он образовывает разные поверхностные соединения на пирите, халькопирите, галените, сфалерите [28, 29].

Одно из наиболее высокоперспективных направлений исследований в области повышения технологических показателей обогащения медно-цинковых руд – это поиск и разработка селективных комплексообразуюших реагентов (собирателей/депрессоров), которые репрессируют или активируют, а также селективно образуют гидрофильные или гидрофобные соединения с атомами меди, железа и цинка на поверхности сульфидных минералов.

Комплексный анализ результатов исследований взаимодействия сульфгидрильных собирателей с сульфидными минералами показал оптимальное сочетание ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей для использования в селективном флотационном разделении пирита, халькопирита и неактивированного сфалерита. В работе [30] показано, что оптимальный диапазон соотношения собирателей находится в пределах: 75-50% О-изопропил-N-метилтионокарбамата (ИТК) и 25-50% изобутилового дитиофосфата, при котором достигается пониженная флотируемость пирита и неактивированного сфалерита, а также наибольшее извлечение халькопирита.

Впервые определены константы скорости и кажущиеся энергии активации адсорбции бутилового ксантогената, изобутилового дитиофосфата и О-изопропил–N-метилтионокарбамата (ИТК) на пирите, халькопирите и неактивированном сфалерите, что позволило обосновать механизм селективного действия сочетания собирателей на поверхность пирита, халькопирита и неактивированного сфалерита.

В работе [31] разработан новый подход к выбору сочетаний применяемых в селективной флотации колчеданных руд цветных металлов собирателей: в основе композиции дитиофосфата с тионокарбаматом лежит в соотношении 3:1 слабый селективный собиратель - Берафлот 3035 в смеси с бутиловым ксантогенатом. Это позволяет по предложенной технологической схеме повысить извлечение цинка в цинковый концентрат на 8,23%, а меди в медный концентрат на 3,17 %. Дополнительно возможно выделение порядка

70 % цинка в цинковый концентрат сразу в рудной флотации. Предложенный подход позволяет снизить потери металлов с отвальными хвостами, к тому же сократить количество технологических операций разделения коллективного медно-цинкового концентрата.

В работе [23] для оценки компонентов селективного сочетания собирателей на основе принципа Пирсона (приоритетное взаимодействие в «кислотно-основных» сопряженных парах) обоснованы полуэмпирические количественные показатели:

1) «мягкие кислоты - мягкие основания» (для сульфидных минералов и сульфгидрильных собирателей),
2) «жесткие кислоты - жесткие основания» (для кальцийсодержащих минералов и оксигидрильных собирателей).

Вдобавок, экспериментально установлены оптимальные кинетические и термодинамические параметры для активированной адсорбции бутилового ксантогената, диизобутилового дитиофосфата и изопропил-О-метил-К-тионокарбамата (ИТК) на поверхности сульфидных минералов, обеспечивающие контрастность свойств поверхности разделяемых сульфидов.

Установлен механизм селективного действия сочетания собирателей: адсорбция ионогеного компонента с низкой окисляемостью и наименьшим сродством к пириту (дитиофосфат) и неионогенного компонента с повышенным первоначальным адсорбционным сродством к халькопириту (ИТК) способствует их флотационному разделению [23].

1.2. Реагентные режимы медно-цинкового и пиритного циклов флотации

1.2.1. Реагентные режимы медно-цинкового цикла флотации сульфидных руд

Основное сырье для получения цветных металлов – это руды сульфидных месторождений, например медно-цинковые, поскольку являясь комплексным сырьем, данные руды содержат драгоценные металлы: золото, серебро, индий, теппур, кадмий и множество других. Существует подразделение вышеуказанных руд на сплошные массивные или колчеданные (более 50% содержания сульфидов) и вкрапленные (менее 25% содержания сульфидов). В зависимости от размера зерен сульфидов руды подразделяются на крупновкраппенные (0,4 мм и более), средневкраппенные (0,2 - 0,4 мм), и тонковкраппенные (менее 0,1 мм) [2,5].

Медно-цинковые руды труднообогатимы, поскольку являют сложный минеральный комплекс, состоящий из сульфидов меди, железа, породообразующих минералов и цинка. При обогащении медно-цинковых сульфидных руд основные трудности заключаются в близости флотационных свойств у активированных ионами меди сульфидов цинка и сульфидов меди. На поверхности данных минералов возможно появление медьсодержащих соединений собирателя. Регулировка ионного состава жидкой фазы пульпы и собирателя позволяет производить предотвращение и избирательное разрушение медьсодержащих соединений на сульфидах цинка [19, 32].

На селективность обогащения, помимо всего прочего, оказывает влияние и флотируемость различных сульфидов цинка и меди. К примеру, вторичные сульфиды меди, такие как ковелин, борнит, хапькозин, которые не были затронуты процессами окисления, характеризуются обладанием более высокой флотационной способности, нежели халькопирит, флотируемый в свою очередь лучше, чем теннантит или тетраэдрит. Неодинаковая

флотируемость разновидностей сфалерита обоснована различным содержанием в них изоморфной примеси железа (0-20%), кадмия (до 2,5%), индия, гаппия. Активация сфалерита возможна как при добавлении медного купороса, так и в случае воздействия катионов тяжелых металлов, которые образуются в процессе окисления или растворения прочих сульфидов. Причиной неодинаковой флотируемости сфалерита в пределах одного месторождения может служить естественная активация сульфидов цинка. В присутствии вторичных сульфидов и окисленных минералов меди наблюдается сильная активация цинка, и именно это является главной причиной серьезных трудностей флотационного разделения сульфидов цинка и меди. Еще большее осложнение селективной флотации сульфидных минералов возникает из-за легкой окисляемости вторичных сульфидов меди и наличия растворимых минералов меди в некоторых типах руд [5, 33, 34].

Общепринятыми схемами флотации медно-цинковых руд являются селективная или коллективно-селективная. В процессе обогащения первичных вкрапленных и сплошных колчеданных руд с низким содержанием вторичных сульфидов меди и незначительной активацией сульфидов цинка, используют схему прямой селективной флотации с последовательным выделением медного, цинкового и пиритного концентратов без чрезмерно тонкого измельчения. Коллективная схема флотационного обогащения применяется в случае наличия в рудах вторичных и легкоокисляемых минералов меди и природно-активированной цинковой обманки [2, 4, 5].

Российские обогатительные фабрики повсеместно используют бутиловый ксантогенат калия в качестве основного собирателя в процессе флотации медных, цинковых и пиритных руд. Данный собиратель относится к классу сильных собирателей за счет обладания высокой собирательной способностью на всех сульфидных минералах руд цветных металлов, сульфидах железа, потому он малоселективен. Зарубежные страны применяют этиловый ксантогенат наравне с бутиловым.

В целях депрессии пирита в мельницы подается известь, а для подавления сфалерита либо сульфит натрия, либо цинковый купорос (оба в количестве 50 г/т). Флотация медных руд требует присутствия пенообразователя и бутилового ксантогената (в количестве 90-150 г/т). Цинковым рудам в процессе флотации для активации сфалерита подается медный купорос (400 г/т). Необходимая для депрессии пирита в основной циоковой флотации щелочность пульпы составляет от 800 до 900 г/м^3 свободной CaO, в перечистной повышается до 1300 г/м^3. Содержание цинка в концентрате до 30-40% требует подвергать концентрат операции обезмеживания и обезжелезнения, включающей в себя сгущение до 75% твердого, затем десорбцию ксантогената сернистым натрием и наконец перемешивание с железным или цинковым купоросом. Ксантогенаты щелочных металлов требуются для осуществления медно-пиритной флотации, а получаемый в результате цинковый концентрат в виде камерного продукта содержит до 52% цинка, а меди – 0,6%. Получаемый медно-пиритный продукт присоединяют к медному концентрату, содержащему 19-20% меди при извлечении меди до 85% [2, 5, 11, 35].

1.2.2. Реагентные режимы медно-пиритного цикла флотации сульфидных руд

В целом технология переработки сульфидных медно-пиритных и медных руд достаточно простая, однако сильно зависит (в вопросах стадиальности и типа флотационной схемы – коллективно-селективной или селективной) от типа руды (сплошная или вкрапленная), состава минералов и крупности их вкрапленности, флотационной активности пирита, а также возможности ошламования минералов и ряда прочих факторов [5, 11, 36-38].

Промпродукт (сростки медных минералов с минералами пустых пород и пиритом), полученный на стадии обогащения медного концентрата и

отвальных хвостов, подлежит доизмельчению и дальнейшей флотации, либо направляется в основную часть флотации. Первый случай подразумевает открытый цикл флотации, что было впервые применено на мексиканской фабрике «Кананеа» и в дальнейшем получило широкое распространение на большинстве современных крупных фабрик.

Практика обогащения медных порфировых руд по этой схеме показала ее преимущества перед обычной: увеличение производительности измельчительных агрегатов по исходной руде, снижение расходов на измельчение, повышение эффективности основной флотации благодаря стабилизации количества и качества исходного питания, снижение фронта основной флотации и расхода флотационных реагентов, создание благоприятных условий для автоматического регулирования процесса [2, 5].

Переработку руд с высоким содержанием первичных шламов и растворимых солей при флотации эффективно проводить по двум циклам – песковому и шламовому; таким образом создаются максимально благоприятные для флотации крупных и мелких частиц шламов, обычно повышающих общий расход реагентов и подавляющих флотацию крупных частиц, создающих прочную и объемистую пену, налипая на них, условия. Опыт применения раздельной схемы флотации имеется, к примеру, на Джезказганской фабрике, фабриках «Бьютт» и «Твин Бьюттс».

В работах [39, 40] изучено влияния катионов меди, цинка и железа на флотируемость пирита разной крупности сульфгидрильными собирателями.

Медно-порфировые, медистые песчаники и жильные руды, относящиеся к вкрапленным рудам, отличаются низким содержанием пиритной серы и меди (0,4-2%). При их переработке возможно получение либо чистого медного концентрата, либо смеси медного и пиритного концентратов (в зависимости от процентного содержания пирита). В первом случае применяется коллективная флотация, а во втором — коллективно-селективная или прямая селективная. Особенность этих руд в том, что

отделение медных минералов и пирита от минералов пустой породы происходит исключительно при грубом измельчении (до 45-50% класса -0,074 мм), лишь тогда возможно получение хвостов с отвальным содержанием меди. Затем по схеме коллективно-селективной флотации после измельчения до вышеуказанной крупности проводится коллективная флотация сульфидов меди и железа при pH не выше 7,5 (концентрация свободной CaO не превышает 20-50 г/м^3). Получаемый коллективный медно-пиритный концентрат после доизмельчения до 80—95% класса — 0,074 мм перемешивается с известью при pH 12-12,5 (400-500 г/м3 свободной CaO) и цианидом для подавления пирита и направляется на медную флотацию. Хвосты контрольной медной флотации вкрапленных руд, как правило, не содержат больше 30-35% серы, что приводит к направлению их на низшую флотацию, производимую после снижения щелочности до pH 5-7 [4, 13, 41].

Собирателями сульфидных медных минералов являются ксантогенаты, при среднем расходе 10-30 г/т, а также дитиофосфаты – 10г/т. Также часто применяют сочетание собирателей, к примеру, зарубежные фабрики используют изопропилэтилтионокарбамат – реагент Z-200, являющийся максимально селективным по отношению к пириту, сочетая его с изопропиловым или амиловым ксантогентам. Возможно использование аполярных собирателей (машинного масла или керосина) в сочетании с сульфгидрильными [13, 20, 42].

В подавителях минералов пустой породы при флотации медных вкрапленных руд, как правило, нет необходимости. Однако если в пульпе высокое содержание шламов, то в основную медную флотацию и в перечистки медного концентрата целесообразно добавлять жидкое стекло (до 0,4 г/т), а в случае присутствия в руде окисленных медных минералов, в измельчение и в основную медную флотацию подают сернистый натрий (200-300 г/т) и сульфоксиды [43, 44].

При использовании схемы прямой селективной флотации перед

флотацией меди руду измельчают до 80-85% класса -0,074 мм, что делается для максимального разделения медных минералов и пирита. Щелочность медной флотации для подавления пирита – pH 11-12 (концентрация свободной CaO 400-800 г/м3 пульпы). Того же результата можно добиться, дополнительно подавая цианид и цинковый купорос. В целях повышения качества перед перечистными операциями проводится доизмельчение медного концентрата 90-95% класса -0,074 мм. Из хвостов медной флотации обычным методом извлекается пиритный концентрат, а если руда содержит магнетит, то он извлекается из хвостов медной или и пиритной флотации при помощи магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 65-80 кА/м [2].

Для переработки сплошных (колчеданных) сульфидные руды используется схема прямой селективной флотации. Технологический режим флотации сульфидов меди и железа совпадает с оным при использовании коллективно-селективной схемы. При этом в основной и перечистных операциях медной флотации щелочность пульпы необходимо поддерживать на уровне 500-1000 г/м3 свободной CaO. Если в руде содержание пустой породы не превышает 10-15%, то хвосты контрольной медной флотации являются готовым пиритным концентратом содержание серы в котором может быть повышено при классификации в гидроциклоне. При pH 6-7 из пиритсодержащих хвостов медной флотации возможно выделение готового пиритного концентрата.

Изучению селективных режимов флотации медно-цнковых руд с использованием разных реагентов-собирателей посвящены работы [45-48].

Было доказано, что присутствует соответствие между значением перепада электродного потенциала ионоселективных электродов (в процессе потенциометрического титрования сульфидгидрильными собирателями растворов солей тяжелых металлов) и константами равновесия малорастворимых соединений. Таким образом определяется мера сродства сульфгидрильных собирателей к катионам тяжелых металлов.

Для идентификации поверхностных соединений на сульфидах методом ИКС были разработаны корреляционные диаграммы волновых чисел характеристических колебаний связей в химически активных группах (ХАГ) сульфгидрильных собирателей при взаимодействии с катионами тяжелых металлов и сульфидными минералами.

На мономинеральных фракциях и рудном материале установлено оптимальное соотношение неионогенных малополярных соединений в сочетании с ионогенными компонентами:

- мольная доля неионогенного сульфгидрильного собирателя должна быть больше ионогенного сульфгидрильного собирателя и находится в пределах: 75-50 % О-изопропил-К-метилтионокарбамата (ИТК) и 25-50 % изобутилового дитиофосфата;

- мольная доля неионогенного малополярного соединения (на примере высших алифатических изоспиртов) в сочетании должна быть меньше и составлять 25-50 % от доли ионогенного оксигидрильного собирателя.

Были разработаны и успешно реализованы селективные реагентные и схемные режимы флотации труднообогатимых колчеданных руд цветных металлов, установлены оптимальные массовые соотношения в сочетании ионогенного и неионогенного собирателей: для сульфгидрильных собирателей (от 1:4 до 1:2), а для оксигидрильных собирателей (от 4:1 до 2:1) .

Выводы по главе 1

1. Флотационные свойства сфалерита зависят не только от содержания примесного железа, но и от того, в какой форме оно находится: в виде изоморфной примеси или в виде эмульсионной вкрапленности пирротина. При изоморфной форме примесного железа флотируемость сфалерита возрастает с уменьшением содержания железа.

2. Пирит, как и все сульфидные минералы, сравнительно быстро окисляется; при этом на его поверхности в зависимости от pH и

окислительнов-осстановительного потенциала образуются гидроокись железа, карбонаты железа и хорошо растворимые соединения железа.

3. Сфалерита и пирита обладают с близкими физическими и флотационными свойствами.

4. При использовании композиций тионокарбамата и дитиофосфата (ИТК–ДТФ) скорость флотации сульфидов железа и сфалерита ниже, чем в случае использования в композиции с тионокарбаматом бутилового ксантогената (ИТК-бутКх). Композиция ИТК с диизобутиловым дитиофосфатом обладает наиболее низкой флотационной активностью по отношению к пириту. Увеличение доли бутилового ксантогената в композиции с ИТК и MTF снижает контрастность в скорости флотации всех сульфидов.

5. Медно-цинковые руды относятся к труднообогатимым, так как они представляют собой сложный минеральный комплекс, содержащий сульфиды меди, цинка, железа, породообразующих минералов.

6. Медно-цинковые руды обогащаются по схеме прямой селективной или коллективно-селективной флотации. При обогащении первичных вкрапленных и сплошных колчеданных руд с невысоким содержанием вторичных сульфидов меди, незначительной активацией сульфидов цинка, возможностью раскрытия минералов без чрезмерно тонкого измельчения используют схему прямой селективной флотации с последовательным выделением медного, цинкового и пиритного концентратов.

7. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение разработка закономерностей селективного реагентного режима флотации колчеданной медно-цинковой руды на основе изучения кинетических закономерностей флотации сульфидов с использованием тиольных собирателей и их композиций.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Подготовка сфалерита и пирита к флотационным исследованиям

Дробление проводилось в лабораторной щековой дробилке до крупности 5 мм, после дробления минерал поступал на измельчение в шаровой мельнице. Затем вели измельчение до крупности и при помощи набора сит выделяли класс крупности -0,071+0,044 мм. Для флотации взешивали навески минерала массой 5г. Схема подготовка сфалерита и пирита к флотации показана на рисунке 2.1.

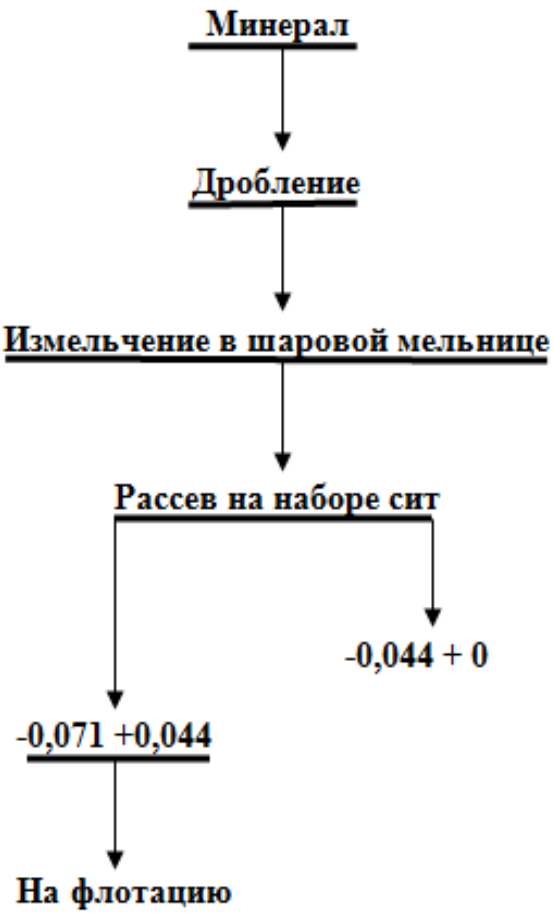


Рисунок 2.1 – Подготовка сфалерита и пирита к флотации

2.2. Пенная флотация минералов

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

Минералы перемешивали с водой заданного pH = 8-12, с последующим добавлением собирателя или их композиции. В качестве собирателей использовали бутиловыйксантогенат калия, бутиловый дитиофосфат натрия, М-ТФ, композиций бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата, бутилового ксантогенатакалия и МТФ, бутилового дитиофосфата натрия и МТФ. В качестве пенообразователя применяли Т-80.

Подготовленную для флотации навеску минерала (5 г) помещали в камеру флотационной машины, заливали водой заданного объема и pH. Проводилось последовательное кондиционирование навески минерала с водой (3 мин), собирателем (5 мин) и пенообразователем (1 мин), после чего снимали кинетику флотации каждого минерала, для чего вели пенную флотацию с порционным съемом пенного продукта.

Общее время флотации составило 5 мин. Схема флотации сфалерита и пирита приведена на рисунке 2.2.

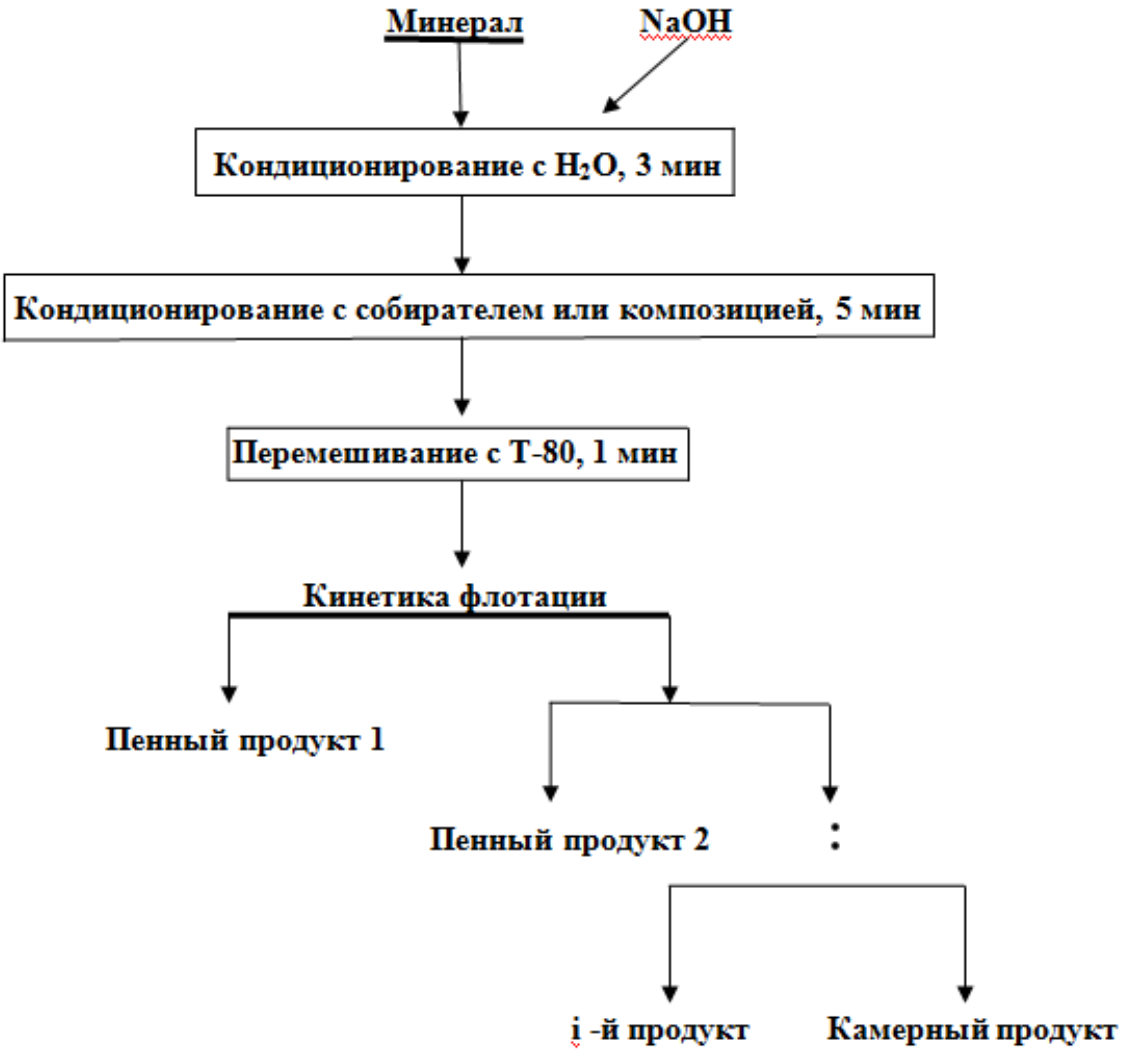


Рисунок 2.2 – Схема кинетики флотации сфалерита и пирита

2.3. Измерение pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы

Измерение pH и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы проводили с использованием лабораторного иономера И-160М, изображенного на рис 2.3.



Рисунок.2.3 – Иономер И-160М

1 – блок-преобразователь; 2 – жидкокристаллнческий дисплей, отображающий значение pH и Eh; 3 – комбинированный электрод (или комплект электродов); 4 – стаканчик с жидкой фазой пульпы; 5 – штатив

Для измерения pH использовали стеклянный и хлорсеребряный электроды. Измерение окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы вели с использованием платинового и хлорсеребряного электродов.

Приготовление pH ведут в стеклянных мерных стаканчиках объемом 50-200 мл и мерных колбах объемом 100 и 200 мл, используя мерные цилиндры, пипетки, перемешивание осуществляют стеклянной палочкой.

Схема установки для измерения pH и Eh изображена на рисунке 2.4. В качествеиндикаторного электрода используют платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения хлорсеребряный электрод.

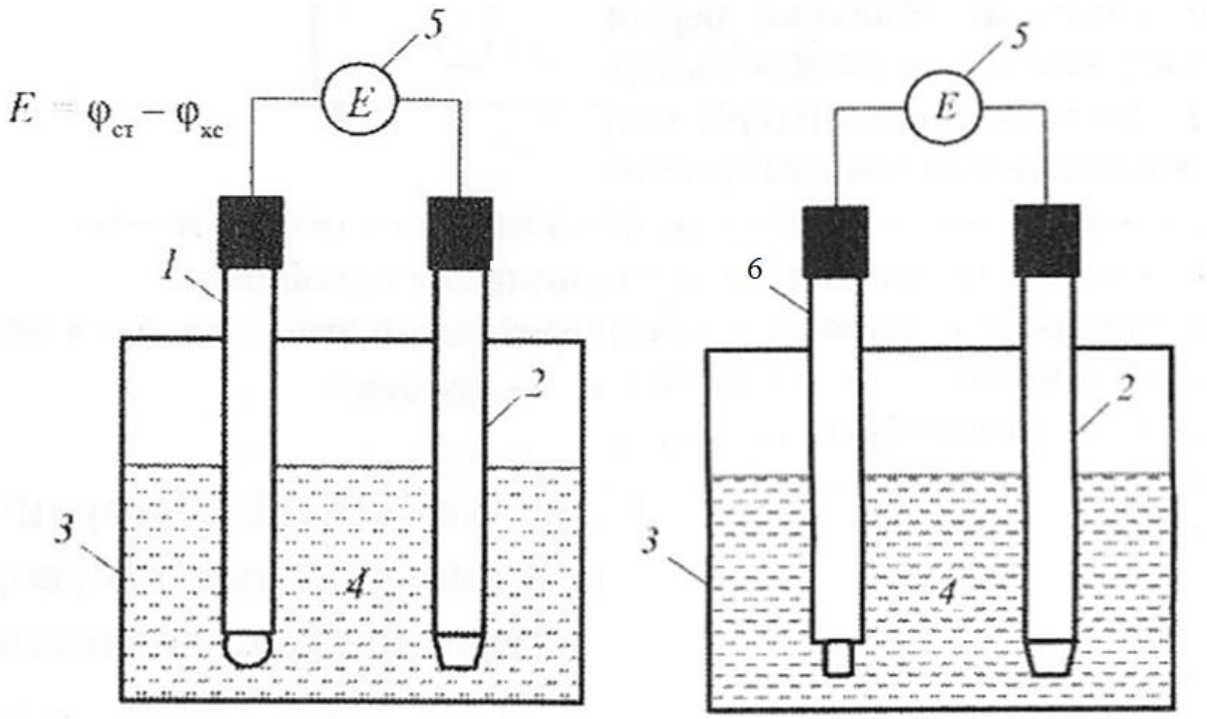


Рисунок 2.4 – Схема установки для измерения pH и Eh
1 – стеклянный электрод; 2 – хлорсеребряный электрод; 3 – ячейка; 4 – жидкая фаза; 5 – иономер $\varphi_{ст}$ и $\varphi_{хс}$ - потенциалы стеклянного и хлорсеребряного электродов; 6 – платиновый электрод;

Перед измерением pH стеклянные электроды калибровали по буферным растворам, имеющим определенные значения pH.

2.4. Анализ руды и продуктов обогащения

2.4.1. Рентгено-флуоресцентный анализ

Определение массовых долей меди, цинка и железа велось на рентгено-флуоресцентном спектрометре ElvaX (ООО Элватех (Украина). Спектрометр ElvaX состоит из аналитического блока с рабочей камерой, в которую

помещаются измеряемые образцы, и компьютера с программным обеспечением ElvaX для анализа полученных спектров, рисунок 2.5.



Рисунок 2.5 – Состав спектрометра ElvaX.

Перед началом работы аналитический блок спектрометра подключается к компьютеру при помощи USB-кабеля. По USB-кабелю происходит управление спектрометром и передача оцифрованного спектра для обработки. Во время набора спектра спектрометрическая информация преобразуется в массив цифровых данных, который накапливается в буферной памяти аналитического блока. Эти данные периодически считываются программным обеспечением.

Программное обеспечение ElvaX управляет работой аналитического блока и производит качественный и количественный анализ полученных спектров.

2.4.2. Минералогический анализ

Минералогический анализ проводили с использованием комплекса MLA System Quanta 650 (FEI, США), который позволяет анализировать образец с возможностью качественного и количественного определения минералов, металлов и примесей.

Результаты анализа минералогического анализа проб пирита и сфалерита приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Минеральный состав пробы пирита и сфалерита

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

2.4.3. Измерение удельной поверхности минералов

Измерение удельной поверхности сфалерита и пирита проводили с использованием прибора удельной поверхности минералов NOVA 1200 (Quantachrome, США), общий вид которого изображен на рисунке 2.6.



Рисунок.2.6 – Устройство прибора удельной поверхности минералов NOVA

2.5. Флотометрический анализ результатов кинетики флотации

Для флотометрических анализов кинетики флотации минералов использовали программа Spectr, разработанная Д. В. Шехиревым (кафедра ОПИ НИТУ «МИСиС»), позволяющая по данным кинетики флотации (выход твердого, извлечение ценных компонентов) рассчитать спектры флотируемости твердого и каждого компонента [49].

Распределение по фракциям флотируемости твердого и каждого компонента рассчитывается независимо (каждый по своей кинетике).

Массовые доли фракций флотируемости подбираются программой так, чтобы кинетика флотации, рассчитанная по спектру, в наименьшей степени

отличалась от экспериментальной кинетики флотации. Расчет спектра флотируемости по данным кинетики флотации осуществляется по обобщенному уравнению К.Ф. Белоглазова:

– для твердого

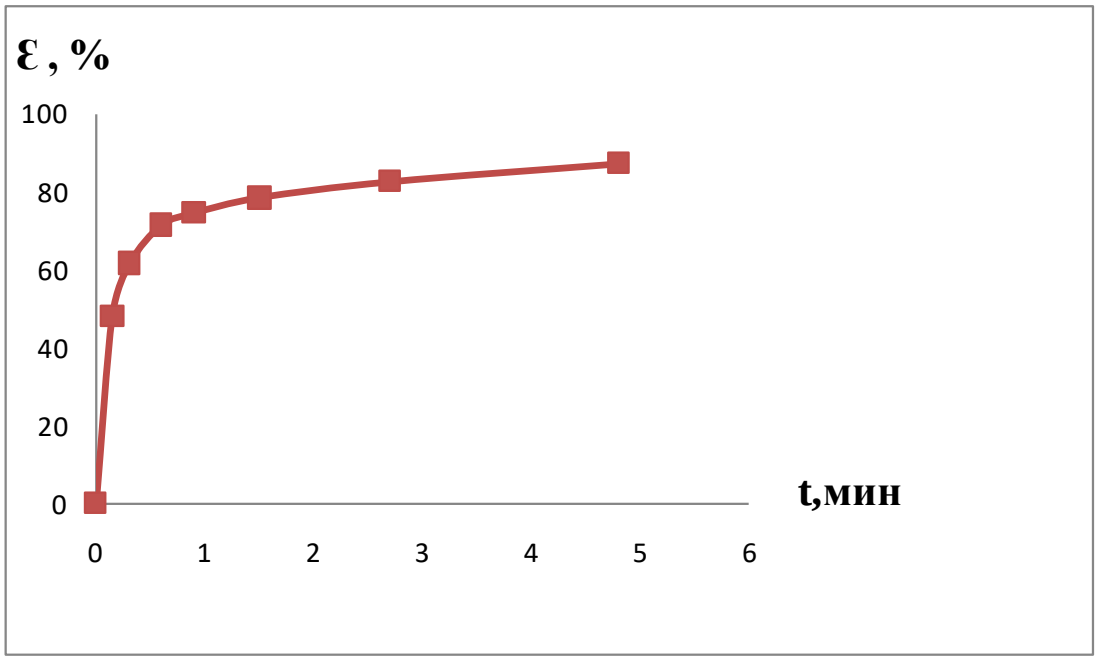
$$\gamma(t_i) = \sum_{j=1}^{n} \left[\int_{k_j}^{k_{j+1}} \Gamma_j (1 - e^{-kt_i}) \mathrm{d}k \right]; \quad (2.1)$$

– для компонента

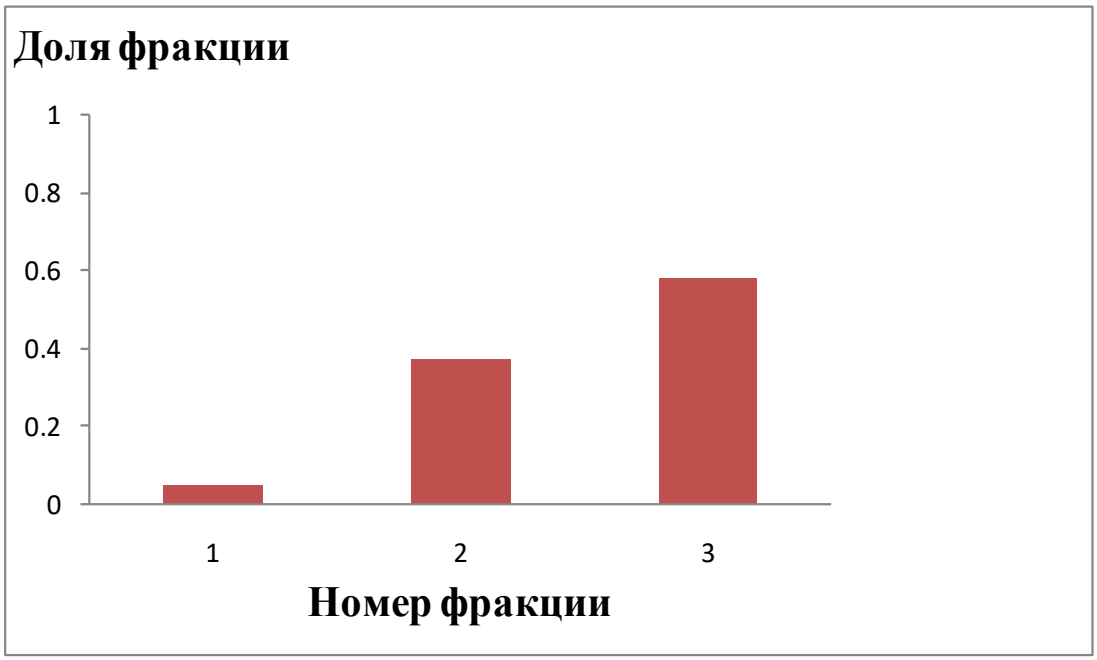
$$\varepsilon(t_i) = \sum_{j=1}^{n} \left[\int_{k_j}^{k_{j+1}} \mathrm{E}_j (1 - e^{-kt_i}) \mathrm{d}k \right], \quad (2.2)$$

где n – количество фракций флотируемости; k – интенсивность флотации (флотируемость), мин$^{-1}$; j – номер фракции (j = 1, ..., n + 1); i номер порции пенного продукта, отобранной в опыте по изучению кинетики флотации (i = 1,...,m); t_i — время окончания отбора i-й порции пенного продукта, мин; Γ_j – значение функции плотности распределения выхода по флотируемости в границах флотируемостиj-й фракции (от k_j до k_{j+1}); Ej – то же, для функции плотности распределения по флотируемости массовой доли ценного компонента.

На рис. 2.7 приведены примеры обработки результатов кинетики флотации минерала и гистограмма спектра его флотируемости, построенная по результатам расчета программы Spectr.



а)



б)

Рисунок 2.7 – Кинетика флотации (а) и гистограмма спектра флотируемости (б) (в массовых долях фракций флотируемости) минерала: диапазоны флотируемостифракций: 1 – от 0,0001 до 0,01 мин$^{-1}$, 2 – от 0,01 до 1 мин$^{-1}$, 3 – от 1 до 100 мин$^{-1}$

Программа Spectr позволяет также на основании рассчитанных спектров флотируемоститвердого и компонентов рассчитать схему флотации любой конфигурации с любыми временами флотации в операциях. При этом предполагается, что интенсивность флотации каждой фракции сохраняется одинаковой в любой операции схемы. Результаты расчетов схемы: баланс масс твердого и баланс металлов по исходным и конечным продуктам, выходы и извлечения всех продуктов [49].

2.6. Измерение краевых углов смачивания

Измерение краевых углов смачивания проводят на установке, схема которой приведена на рисуке 2.8.

Установка для измерения краевых углов смачивания включает микроскоп 1, оптическая ось которого параллельна горизонтальной плоскости, осветитель 2, предметный столик с поворотной осью 3 для размещения на нем минерала, микрошприц 4 для смачивающей жидкости, объектив 5, цифровую видеокамеру 6, подсоединенную к персональному компьютеру 7. Установка закреплена на виброизоляционной платформе 8.

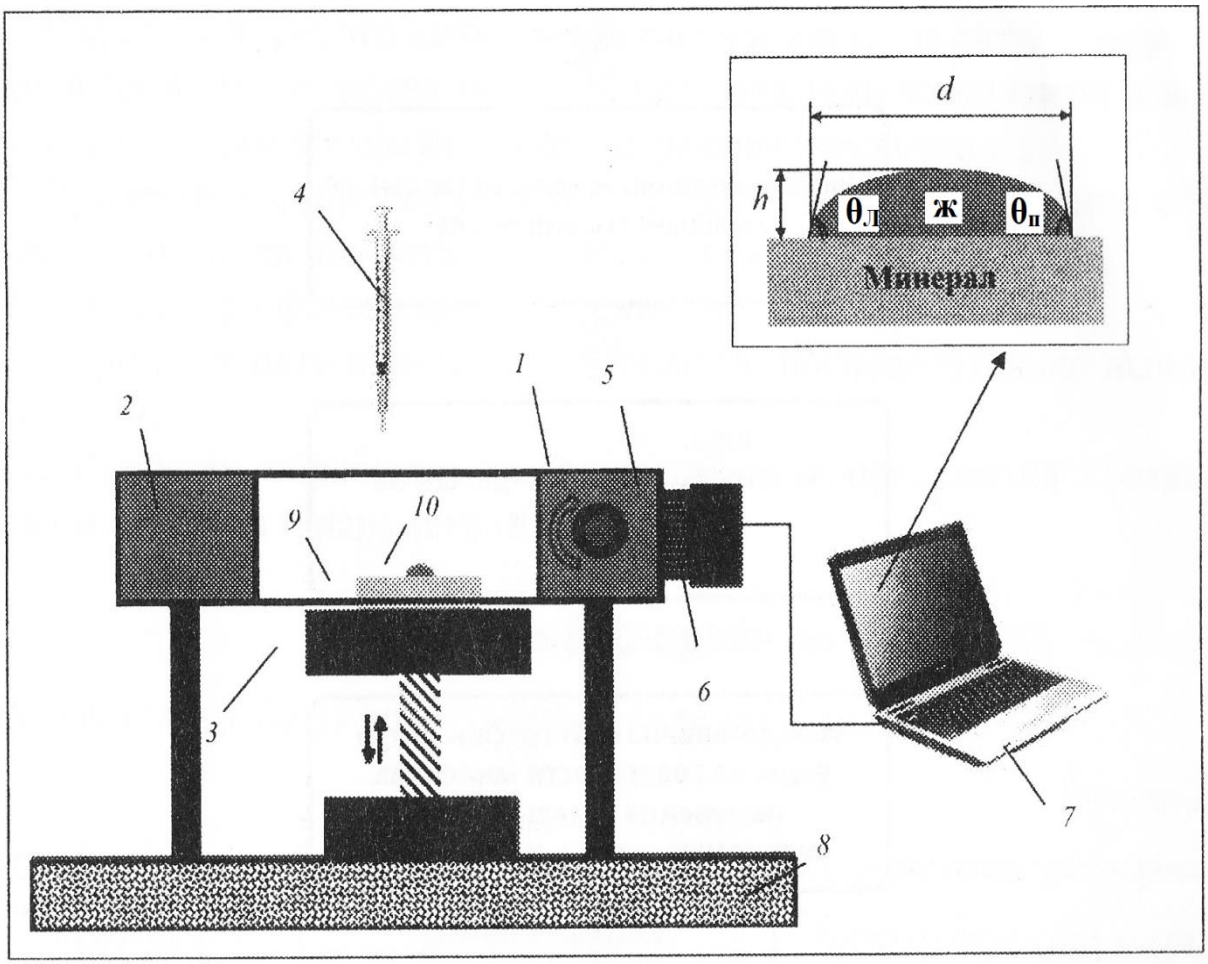


Рисунок. 2.8 – Схема установки для измерения краевых углов смачивания: 1 – микроскоп; 2 – осветитель; 3 – предметный столик с поворотной осью; 4 – микрошприц; 5 – объектив; 6 – цифровая видеокамера; 7 – персональный компьютер; 8 – платформа с виброизоляцией; 9 – минерал; 10 – капля жидкости [49]

Схема выполнения работы приведёна на рисуке 2.9. Согласно схеме производится последовательная, подготовка поверхности минерала, кондицирование с водой, нанесение капли жидкости на поверхности минерала, фотография капли, имидж-анализ фотографии капли и обработка результатов измерений.

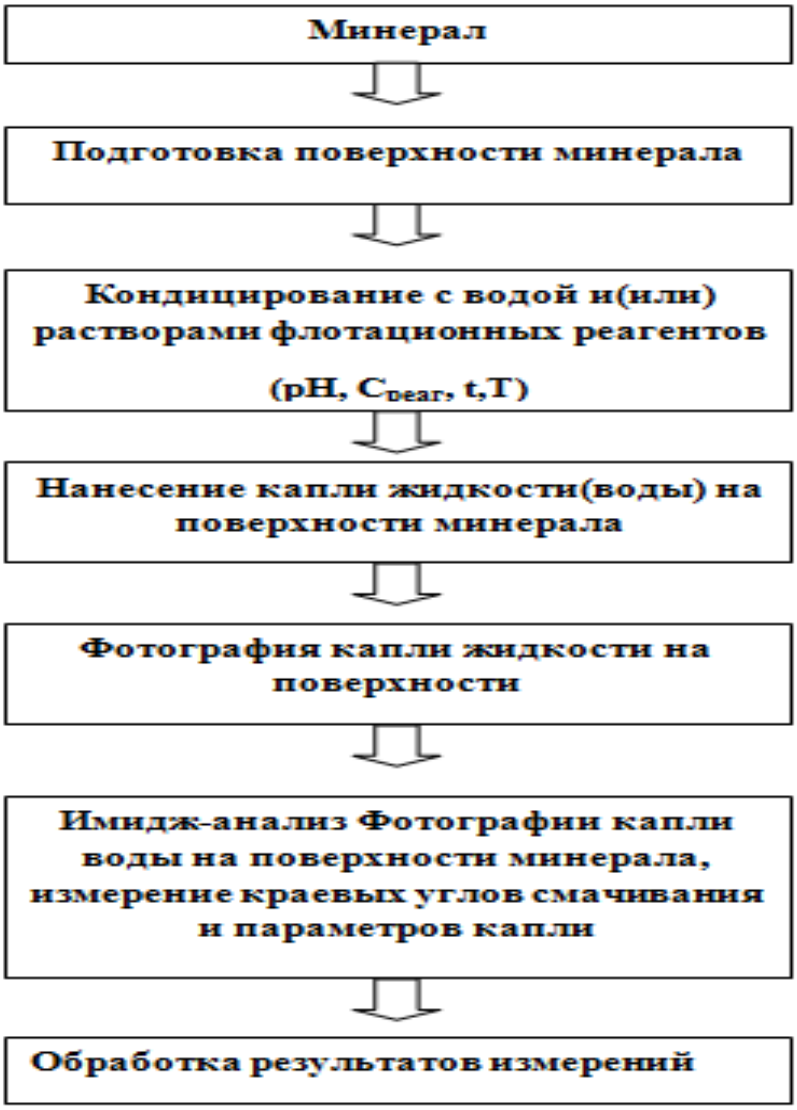


Рисунок. 2.9 – Схема измерения краевых углов смачивания

Подготовил поверхность образца минерала к измерению физико-химических характеристик смачивания (провести шлифование, полировку и удаление загрязнений поверхности). Приготовил растворы флотационных реагентов заданной концентрации (С) и pH, замерил их температуру (Т). Закрепил образец минерала на предметном стекле так, чтобы поверхность минерала была параллельна горизонтальной плоскости. Проводил кондиционирование поверхности минерала с водой и (или) флотационными реагентами в мерном стаканчике; контролировал время (t) и интенсивность кондиционирования с водой и реагентами. Убедившись в том, что

поверхность минерала параллельна горизонтальной плоскости, установил минерал на предметный столик. Поместил каплю жидкости (воды) постоянного объема на поверхность минерала, выдавив ее из микрошприца перпендикулярно поверхности с минимальной высоты, предварительно измерив температуру жидкости. Убедился в том, что изображение капли и минерала визуализировался и находился в центре экрана монитора персонального компьютера, а контуры капли и линии трехфазного периметра смачивания четкие. Проводил калибровку прибора при выбранном увеличении объектива микроскопа для установления истинного размера капли. Сделал три фотографии изображений. Проводил пять параллельных опытов, последовательно выполнив. Проводил обработку изображений для определения краевых углов смачивания и параметров капли.

Для оценки влияния типа собирателя и композиций на кинетику минерализации пузырька воздуха проведены исследования кинетики закрепления минеральных зерен на стационарно закрепленном на специальном держателе пузырьке воздуха в перемешиваемой суспензии сфалерита в растворах тиольных собирателей и их композиций при разном времени перемешивания. Общее время не превышало 120 с. Для оценки минеральной нагрузки пузырька воздуха проводили фотографирование пузырька воздуха с закрепившимися на нем зернами сфалерита через заданные промежутки времени и обработку цифрового изображения.

Выводы по главе 2

1. В работе использовались неактивированные пирит и сфалерит крупности -0,074+0,044 мм.

2. Определение массовых долей меди, цинка и железа велось на рентгено-флуоресцентном спектрометре ElvaX.

3. Изучение вещественного состава минералов проводилось с использованием современного комплекса MLA SystemQuanta 650.

4. Для анализа удельной поверхности использовали прибор NOVA 1200.

5. Пенную флотацию вели в механической флотационной машине с объемом камеры 100 и 3000 $см^3$ при постоянном расходе воздуха.

6. Пенную флотацию минералов вели в щелочной среде (pH = 8-12) с последующим добавлением собирателя или их композиции. В качестве собирателей использовали бутиловый ксантогенат калия, бутиловый дитиофосфат натрия, М-ТФ, композиции бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата, бутилового ксантогената калия и МТФ, бутилового дитиофосфата натрия и МТФ. В качестве пенообразователя применяли Т-80.

7. В работе использовались медно-цинковые сульфидные руды одного из месторождений Урала.

8. Пенную флотацию руды вели при pH-8 и 10. Расходы композиций собирателей были 20 г/т, пенообразователя (Т-80)10 г/тв коллективном и медно-цинковом циклах флотации.

9. Для флотометрических анализов кинетики флотации минералов использовали программа Spectr, разработанная Д.В. Шехиревым (кафедра ОПИ НИТУ «МИСиС»), позволяющая по данным кинетики флотации (выход твердого, извлечение ценных компонентов) рассчитать спектры флотируемости твердого и каждого компонента.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СФАЛЕРИТА В РАСТВОРАХ СУЛЬФГИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ

Флотация является процессом, в котором участвуют три фазы: твердая, жидкая и газообразная. В процессе флотации происходят столкновение минеральных зерен с пузырьками воздуха, закрепление минеральных зерен на пузырьках и массоперенос в пенный продукт (концентрат). Под элементарным актом флотации понимают столкновение минеральных зерен с пузырьком воздуха и закрепление их на нем [50-52].

В процессе массопереноса пузырьков воздуха с закрепившимися на них минералами к поверхности раздела «жидкость — газ» важно сохранить устойчивость и стабильность трехфазного контакта «твердое—жидкость—газ». Способность минерального зерна закрепиться на пузырьке воздуха зависит как от физико-химических характеристик его поверхности, так и от гидродинамического режима [11, 18, 53].

Характеристики смачивания поверхности минералов могут изменяться не только от обработки их поверхности флотационными реагентами, но и при изменении шероховатости, что характеризуется известными явлениями гистерезиса смачивания.

Поэтому перед изучением характеристик смачивания, была экспериментально определена шероховатость поверхности аншлифа сфалерита, проведенная на оптическом профилометре Veeco WYKO NT1100 (ИЛФП НУЦ «СВС», США), рисунок 3.1.

По результатам измерений шероховатости установлено, что средний коэффициент шероховатости поверхности аншлифа сфалерита составляет R_a = 811,55 нм, что свидетельствует о сравнительно небольшой шероховатости поверхности.

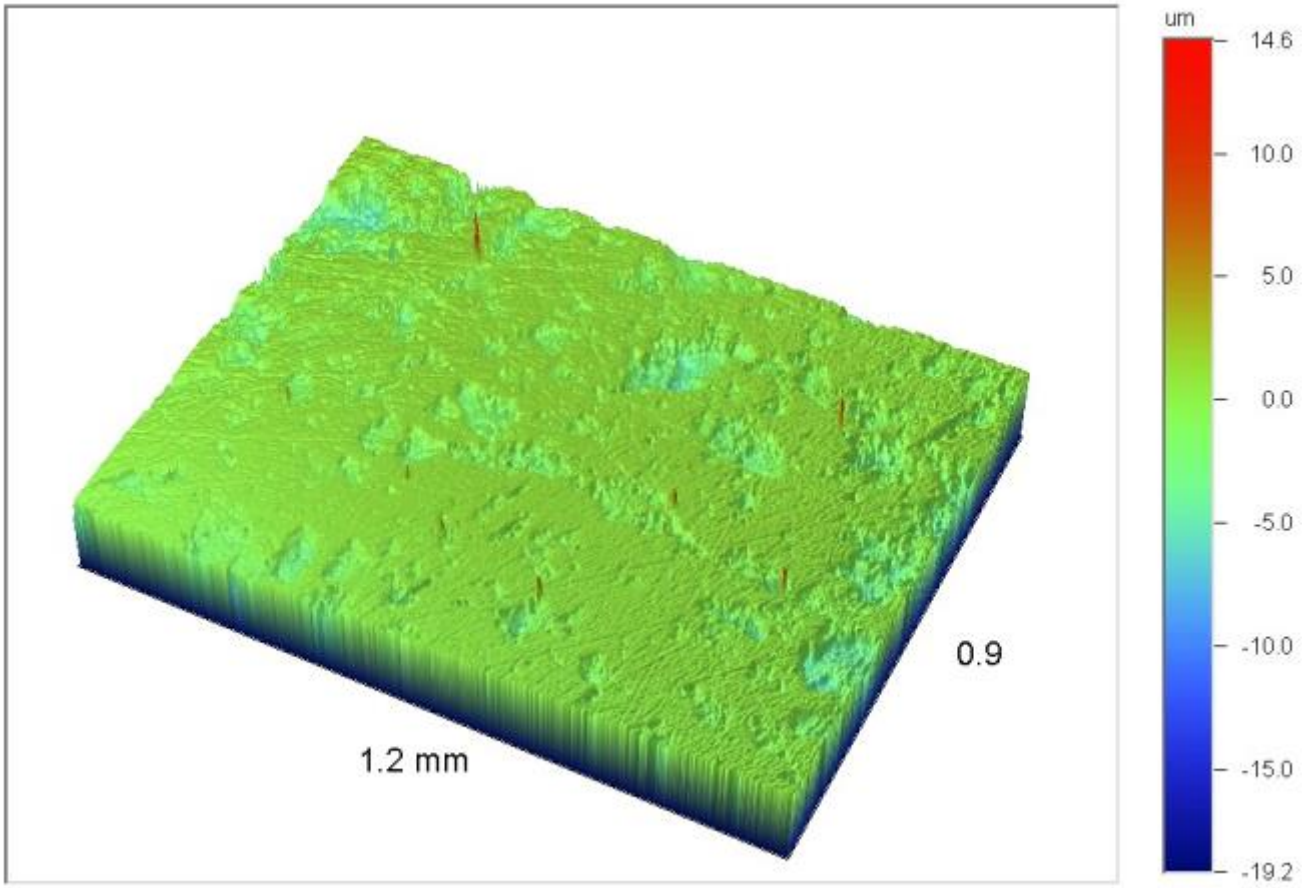


Рисунок 3.1 – Элемент поверхности аншлифа сфалерита, на котором проводилось измерение физико-химических характеристик смачивания

Следовательно, можно использовать метод нанесения капли воды на поверхность аншлифа сфалерита для изучения его смачиванивния его поверхности и считать полученные значения краевого угла смачивания равновесными.

Определены значения краевых углов смачивания поверхности аншлифа сфалерита водой после кондиционирования с растворами сильного и слабого собирателя, таблица 2.

Таблица 3.1 – Краевой угол смачивания и удельная работа адгезии воздуха к поверхности неактивированного образца сфалерита в растворах собирателей

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

Во флотационных условиях используют флотационные реагенты, которые могут, как увеличивать, так и уменьшать флотируемость минералов, поскольку влияют на способность минеральных зерен закрепляться на пузырьках воздуха. Поэтому важно оценить адгезию поверхности минерала к воздушной фазе.

Известно, что адгезию поверхности твердого тела к воздушной фазе можно рассчитать с использованием удельной работы адгезии и измеренных краевых углов смачивания:

$$W_a = \gamma_{ж-г}(1-\cos\theta) \qquad (3.1)$$

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

При pH=8 при увеличении концентрации растворов собирателей с 0,01% до 0,1% работа адгезии воздушной фазы к поверхности неактивированного сфалерита увеличивалась с 54,53 до 77,18 эрг/см^2 для BX (ΔW_a = 22,6 эрг/см^2) и с 60,42 до 68,3 эрг/см^2 для Af (ΔW_a = 7,88 эрг/см^2). В более щелочной среде аналогичное повышение концентрации приводило к повышению работы адгезии с 72,74 до 79,72 эрг/см^2 для BX (ΔW_a =6,97 эрг/см^2) и с 61,36 до 76,55 эрг/см^2 для Af (ΔW_a = 15,19 эрг/см^2).

То есть при малых концентрациях собирателя в слабощелочной среде, например в цикле коллективной флотации (pH = 8), относительно лучшим с

точки зрения флотируемости сфалерита должен быть Af, так как работа адгезии поверхности сфалерита к воздушной фазе на 4,75 эрг/см^2 выше, чем для ВХ. При больших расходах собирателя, соответствующего высоким концентрациям его в жидкой фазе пульпы, закрепление сфалерита на пузырьке воздуха должно быть лучшим при использовании в качестве собирателя ВХ, так как работа адгезии на 8,88 эрг/см^2 больше чем у Af. В более щелочных растворах, например при селективной флотации медно-цинковых руд (pH=10), и малых концентрациях собирателя лучшая флотируемость должна наблюдаться в случае использования ВХ, а при высоких концентрациях собирателя работа адгезии для ВХ и Af была сопоставимой, см. таблицу 3.1.

Влияние концентрации раствора собирателя на величину краевого угла смачивания сфалерита каплей воды на воздухе при pH=8 приведены на рисунке 3.2.

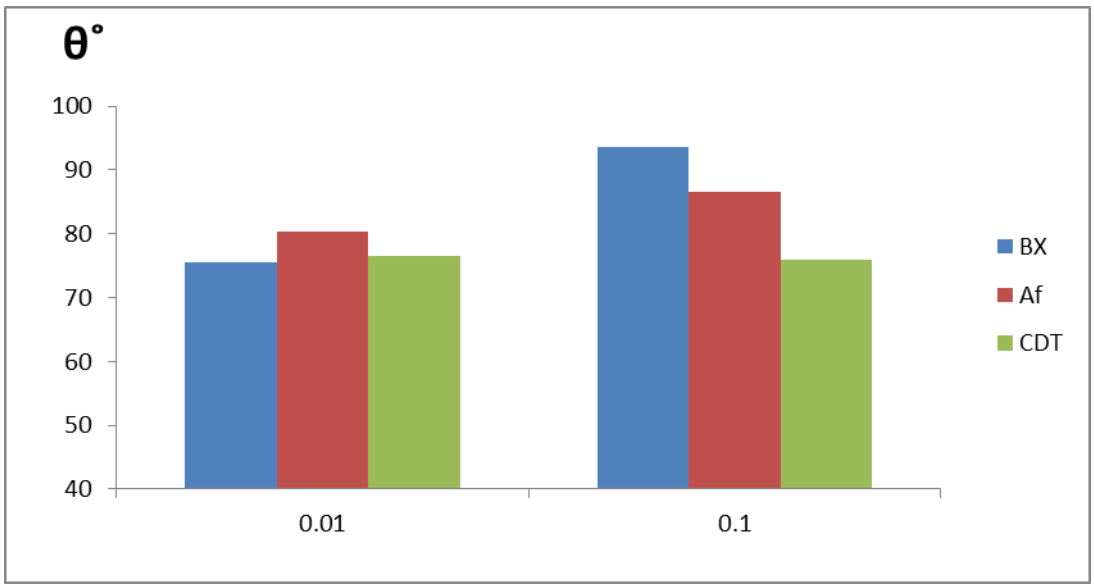


Рисунок.3.2 – Влияние концентрации раствора собирателя на величину краевого угла смачивания сфалерита каплей воды на воздухе (pH=8)

Из рисунка 3.2 следует, что с увеличением концентрации раствора собирателя с 0,01% до 0,1%, краевой угол смачивания сфалерита каплей воды

на воздухе повышался с 75,5˚ до 93,5˚ (BX), с 80,25˚ до 86,5˚ (Af) и практически не менялся для CDT (76,5-76˚).

В растворах с концентрацией собирателя 0,01% максимальный краевой угол смачивания сфалерита был после обработки сфалерита Af (80,25˚), а при использовании BX и CDT значения краевых углов смачивания были близкими (75,5-76,5˚).

Влияние концентрации раствора собирателя на величину краевого угла смачивания сфалерита каплей воды на воздухе при pH=10 показано на рисунке 3.3.

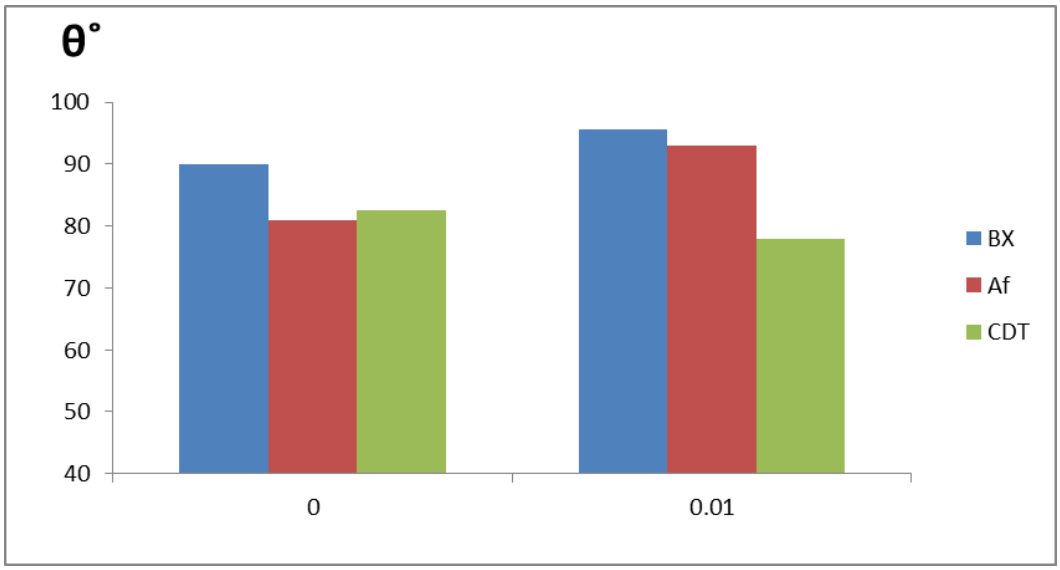


Рисунок.3.3 – Влияние концентрации раствора собирателя на величину краевого угла смачивания сфалерита каплей воды на воздухе (pH=10)

Из рисунка 3.3 следует, что аналогичное повышение концентрации собирателя приводило к тому, что краевой угол смачивания сфалерита увеличивался с 90˚ до 95,5˚ (BX) и с 81˚ до 93˚ (Af). В растворах CDT наблюдалось незначительное понижение угла с 82,5˚ до 78˚ При концентрации собирателя 0,01% максимальное значение краевого угла смачивания сфалерита (90˚) наблюдалось после его обработки BX, а при

использовании Af и CDT значения краевых углов смачивания были на уровне 81-82,5˚.

Значения показателя смачивания поверхности сфалерита каплей воды после обработки сульфгидрильными собирателями (pH=8) изображена на рисунке 3.4.

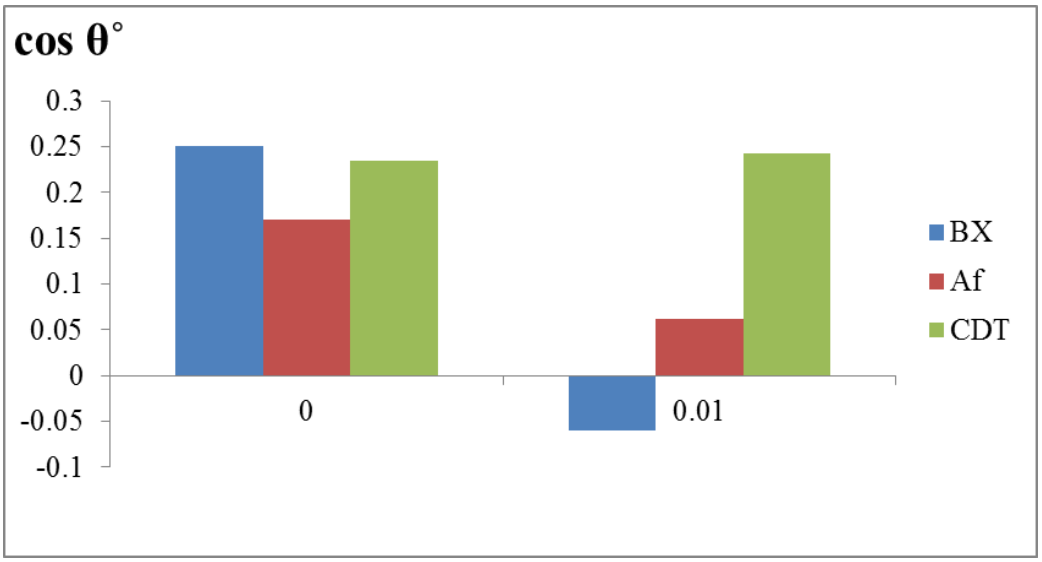


Рисунок.3.4 – Значения показателя смачивания поверхности сфалерита каплей воды после обработки сульфгидрильными собирателями (pH=8)

Из рисунка 3.4 следует, что с увеличением концентрации раствора собирателя с 0,01% до 0,1%, значение показателя смачивания поверхности сфалерита после обработки BX снижалось с 0,25 до -0,06, что свидетельствует о высокой гидрофобности поверхности. Для Af показатель смачивания снижался с 0,17 до 0,06 и практически его значение не менялось для CDT (0,23-0,24).

Значения показателя смачивания поверхности сфалерита каплей воды после обработки сульфгидрильными собирателями (pH=10) изображена на рисунке 3.5.

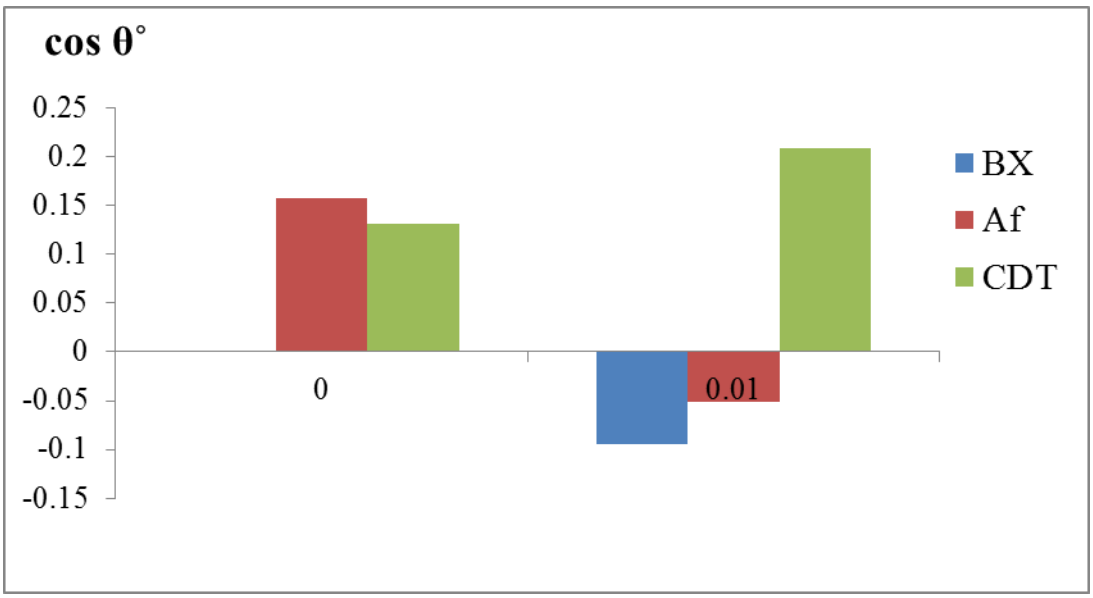


Рисунок 3.5 – Значения показателя смачивания поверхности сфалерита каплей воды после обработки сульфгидрильными собирателями (pH=10)

С ростом концентрации раствора собирателя до 0,1%, значения показателя смачивания поверхности сфалерита после обработки BX было отрицательным и снижалось с -0,001 до -0,09, что свидетельствует о высокой гидрофобности поверхности. Для Af показатель смачивания снижался с 0,16 до -0,05 и для CDT повышалось с 0,13 до 0,21 соответственно. Среди изученных собирателей (0,01%) минимальное значение показателя смачивания было для бутилового ксантогената.

Для оценки влияния типа собирателя и композиций на кинетику минерализации пузырька воздуха были проведены исследования кинетики закрепления минеральных зерен на стационарно закрепленном на специальном держателе пузырьке воздуха в перемешиваемой суспензии сфалерита в растворах тиольных собирателей и их композиций при разном времени перемешивания. Общее время не превышало 120 с. Для оценки минеральной нагрузки пузырька воздуха проводили фотографирование пузырька воздуха с закрепившимися на нем зернами сфалерита через

определенные промежутки времени и обработку цифрового изображения, схема расчета сегмента минерализации нагрузки на пузырьке рисунок 3.6.

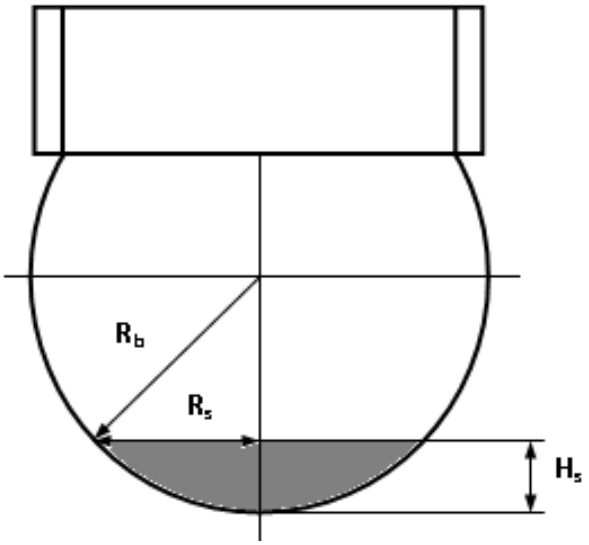


Рисунок 3.6 – Схема расчета сегмента минеральной нагрузки (серый фон) пузырька воздуха

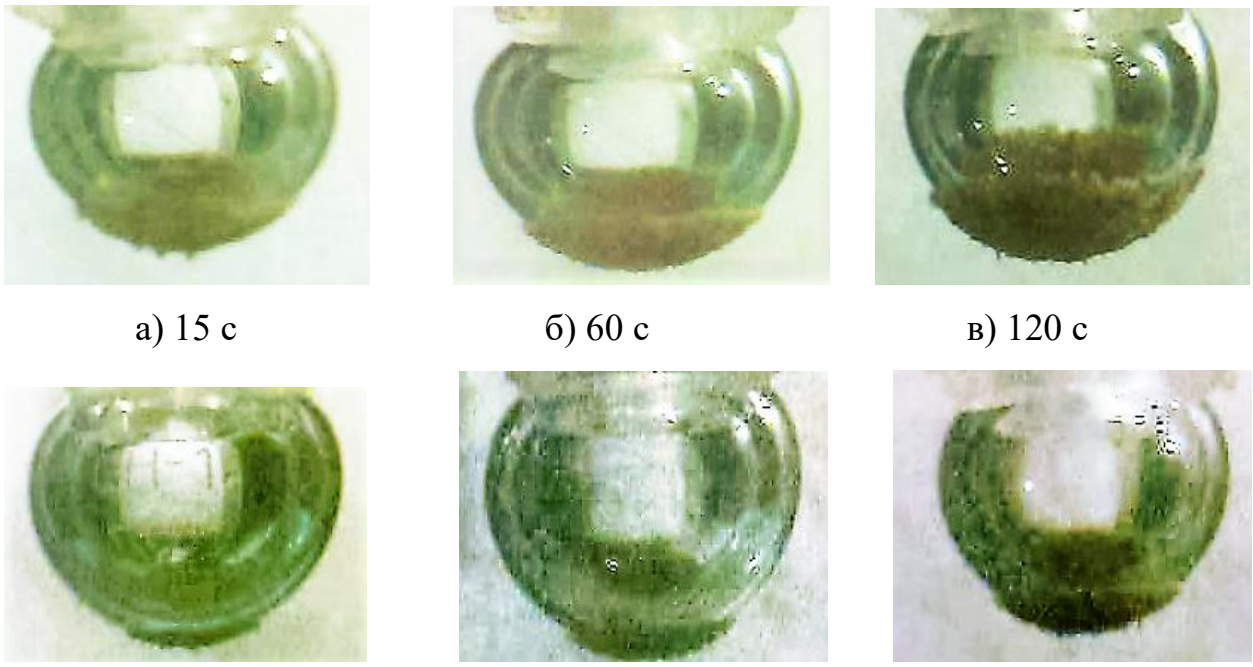
Результаты исследования кинетики минерализации пузырька воздуха в растворах с постоянной концентрацией собирателей 0,1% показаны на рисунках 3.7 – 3.8-. Фотографии пузырька воздуха с устойчиво закрепившимися на нем зернами сфалерита в растворах тиольных собирателей и их композиций показаны на рисунке 3.7.

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

Фотографии кинетики минерализации пузырька воздуха в растворах композиции собирателей представлены на рисунке 3.7.

Фотографии кинетики минерализации пузырька воздуха в растворах тиольных собирателей представлены на рисунке 3.8.

Визуально отмечается, что увеличение продолжительности агитации суспензии приводит к росту минеральной нагрузки пузырька воздуха. Количество закрепившихся на пузырьке частиц сфалерита зависит от типа собирателя, состава композиции и преобладания в ней сильного или слабого собирателя.



а) 15 с б) 60 с в) 120 с

г) 15 с д) 60 с ж) 120 с

Рисунок 3.7 – Минерализация пузырька воздуха в растворах композиций собирателей

а) – в) 75% BX – 25% Af, г) – ж) 25% BX – 75% Af



а) 15 с



б)60 с



в) 15 с



г) 60 с



д) 120 с

Рисунок 3.8 – Минерализация пузырька воздуха в растворах тиольных собирателей: а) и б) бутиловый ксантогенат калия, в) – г) бутилдитиофосфат натрия

Рассчитанная площадь шарового сегмента минеральной нагрузки относительно всей площади пузырька воздуха изменялась в зависимости от используемого собирателя (композиции), рисунок 3.9.

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

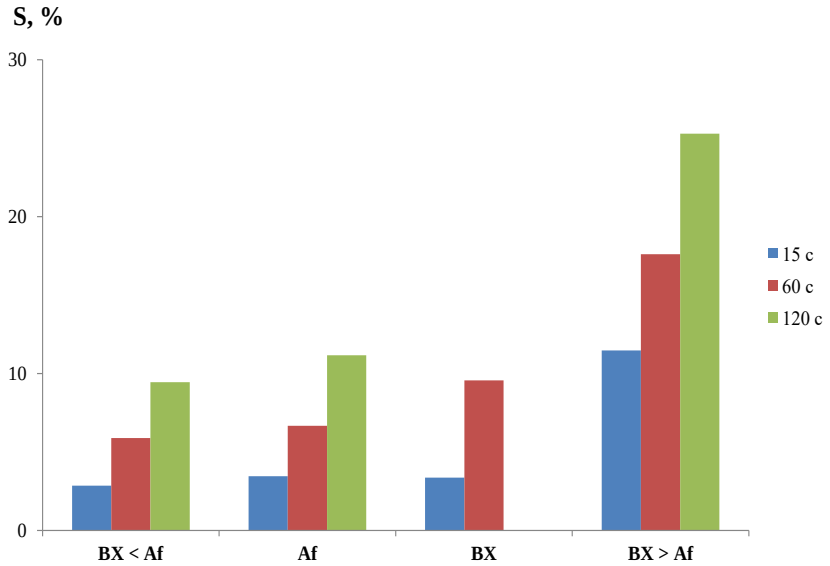
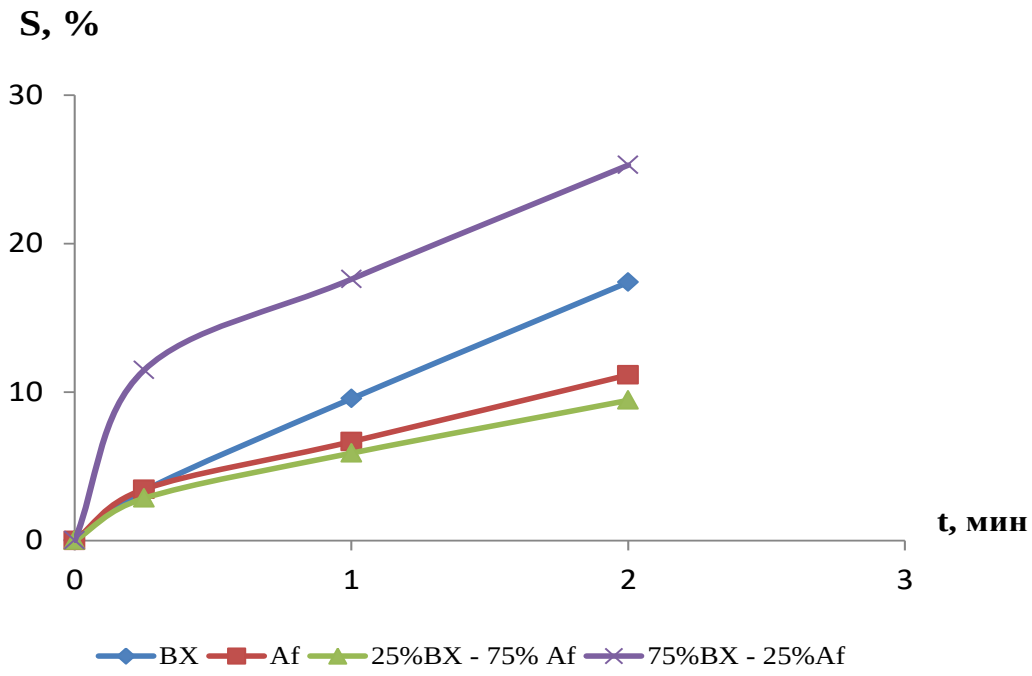


Рисунок 3.9 – Влияние типа собирателя и их композиций на относительную площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита при разной продолжительности перемешивания суспензии

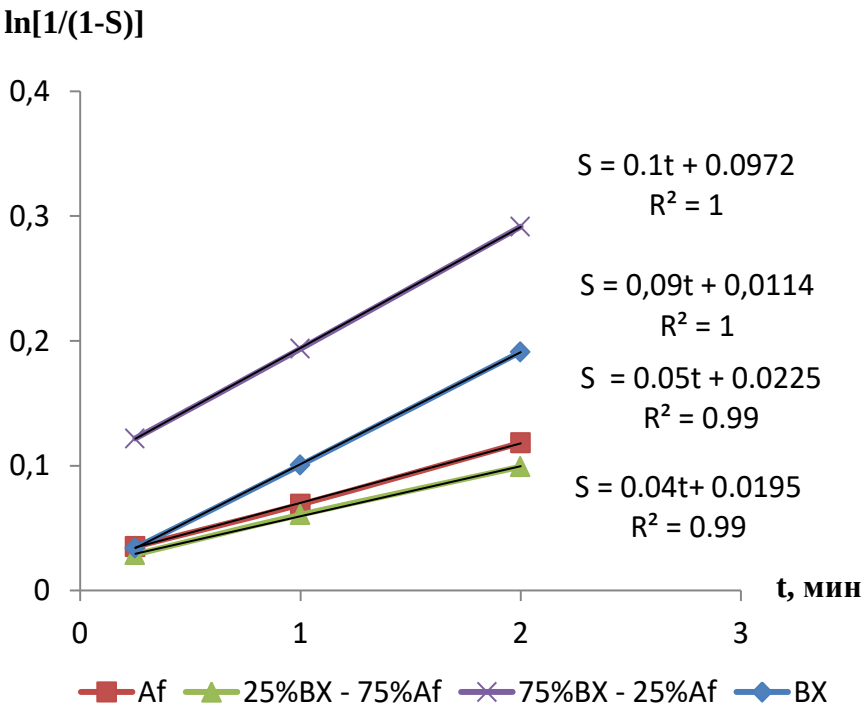
Более длительное кондиционирование суспензии (60 с) приводило к росту относительной площади минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита (BX) 9,56% и (Af) 6,67%. С применением композиции (BX–Af), когда в ней преобладал Af относительная площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита уменьшалась до 5,89%, а когда в композиции преобладал BX относительная площадь минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита увеличивалась до 17,61%.

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

Кинетика минерализации пузырька воздуха зернами сфалерита флотационной крупности изображена на рисунке 3.10.



а)



б)

Рисунок 3.10 – Кинетика минерализации пузырька воздуха сфалеритом при использовании сульфгидрильных собирателей и их композиций в классических *(а)* и спрямленных координатах *(б)*

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

$$S = 1 - \exp(-kt) \qquad (3.2)$$

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

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

Таким образом, в зависимости от типа собирателя поверхность сфалерита проявила разную флотационную активность в зависимости от pH и концентрации собирателя, что может быть главной причиной разной кинетики флотации.

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

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

Выводы по главе 3

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

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

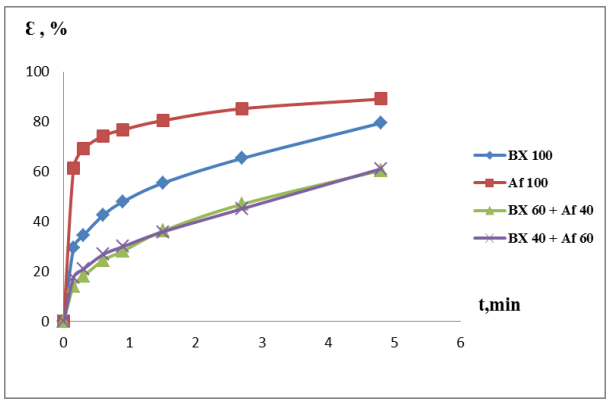
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФЛОТАЦИИ МИНЕРАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ТИОЛОВЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ

4.1. Исследование кинетики флотации сфалерита

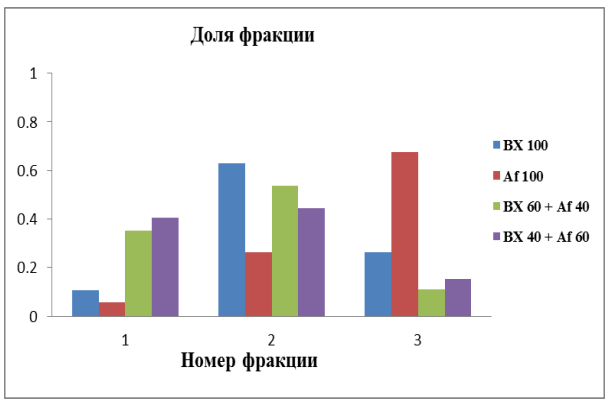
4.1.1. Исследование кинетики флотации сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=8

Проблема селективной флотации сульфидных руд цветных металлов остается актуальной до настоящего времени, несмотря на развитие обогатительной отрасли. Это особенно характерно для колчеданных медно-цинковых и полиметаллических руд. Существующие реагентные режимы, реализуемые на ряде обогатительных фабрик России и СНГ, не всегда позволяют получать продукты требуемого качества по содержанию ценного компонента и примесей, что проявляется во взаимном загрязнении моно концентратов, например медного концентрата цинком, цинкового свинцом, существует проблема присутствия пирита в них [54, 55].

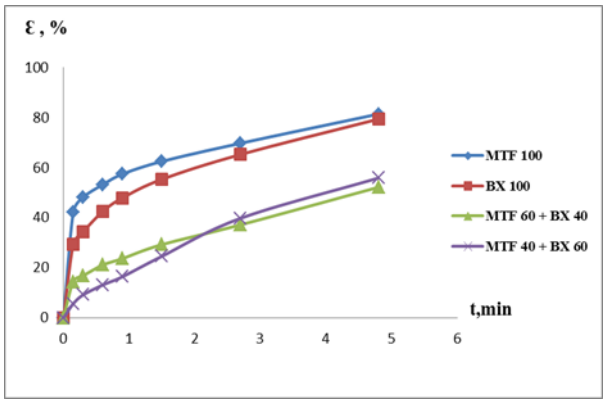
Результаты исследований кинетики флотации мономинеральных фракций сфалерита композицией собирателей в слабо щелочной среде (pH=8) представлены на рисунке 4.1.

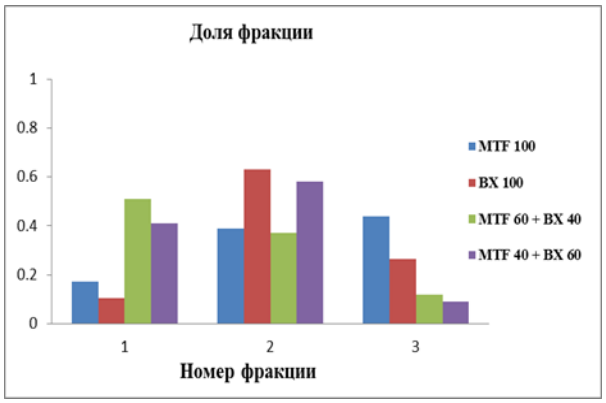


а)

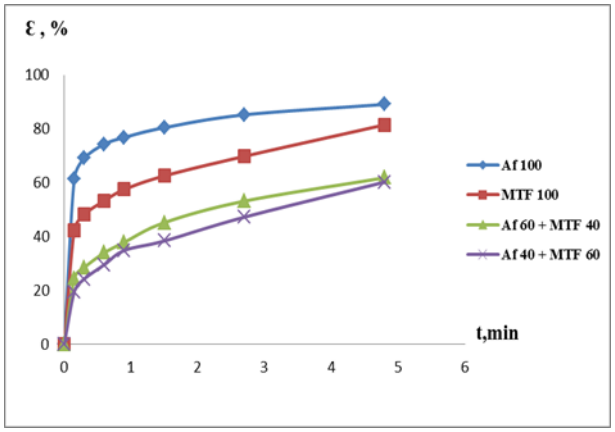


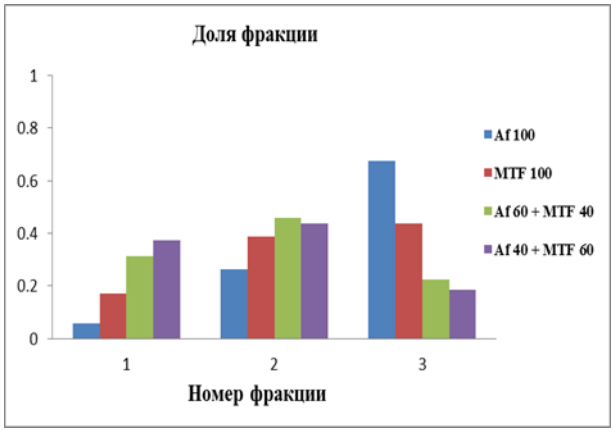
б)





в) г)





д) ж)

Рисунок 4.1 – Кинетика флотации сфалерита композицией собирателей при pH = 8 кинетические кривые и гистограмма спектра флотируемости 1= (К = 0,0001–0,01), 2=(К = 0,01–1), 3=(К = 1–100) : а) и б) BX–Af; в) и г) MTF–BX; д) и ж) Af–MTF

Анализ кинетики флотации сфалерита в слабощелочной среде (pH=8) при расходе (100 г/т) показал, что с увеличением времени флотации извлечение сфалерита в пенный продукт возрастало до 79,5% (BX), до 89,1% (Af), до 60,6% (BX>Af) и до 61,2% (BX < Af). При флотации сфалерита при pH = 8 и в расходе (100 г/т) максимальное извлечение наблюдалось (Af) [49].

Сфалерит был неоднороден по флотируемости, об этом свидетельствует наличие фракций с разной скоростью флотации: трудно флотируемая (1), средне флотируемая (2) и быстро флотируемая (3) с константой скорости флотации К1 = 0,0001–0,01 мин$^{-1}$, К2 = 0,01–1 мин$^{-1}$ и К3 =1–100 мин$^{-1}$.

При расходе 100г/т с применением собирателя (BX), то кинетика флотации сфалерита определялась среднефлотируемыми фракциями 2 (0,63отн. ед.) и быстрофлотируемыми фракциями 3 (0,26 отн. ед), доля труднофлотируемыми фракциями 1была низкой (0,11 отн. ед.). С применением собирателя (Af), кинетика флотации сфалерита определялась быстрофлотируемыми фракциям 3 (0,68 отн. ед) и среднефлотируемыми фракциями 2 (0,27отн. ед.). При флотации сфалерита композицией собирателей (BX – Af) картина гистограммы спектра флотируемости была приблизительно схожей.

Анализ кинетики флотации сфалерита в слабощелочной среде (pH=8) показал, что с увеличением времени флотации извлечение сфалерита в пенный продукт возрастало до 81,5% (MTF), 79,5% (BX), 52,2% (MTF>BX) и 55,9% (MTF<BX). То есть максимальное извлечение сфалерита наблюдалось (MTF).

При флотации сфалерита с (MTF) кинетика флотации сфалерита определялась быстрофлотируемыми фракциям 3 (0,44 отн. ед) и среднефлотируемыми фракциями 2 (0,39 отн. ед.). При флотации сфалерита композицией (MTF>BX) кинетика флотации сфалерита труднофлотируемых фракций был больше и когда использовал композиции (MTF<BX) среднефлотируемых фракций был больше.

При флотации сфалерита (Af) извлечение сфалерита 89,1% и (MTF) 81,5%. С применением композиции (Af>MTF) и (Af<MTF) извлечение сфалерита были близки 60,3 ~ 61,9%.

При преобладании доли (MTF) в композициивди гистограммы спектра флотируемости сфалерита был близок к гистограмме спектра флотируемости сфалерита когда преобладал доля Af в композиции.

Таким образом, при расходе композиции собирателей, содержащей (BX) установлено, что извлечения были сопоставимы и не зависли от соотношения собирателей.

При pH=8 среди исследованных собирателей и их композицией выявлено, что максимальное извлечение сфалерита 89,1% наблюдалось при его флотации (Af). Это стало следствием перераспределения между фракциями флотируемости. Так доля быстрофлотируемых фракций была максимальной 0,68, а доля труднофлотируемых фракций самая низкая 0,06.

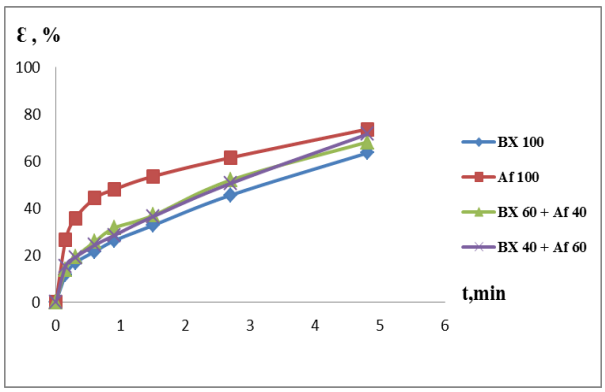
Анализ собирательной способности композиций показал, что вторая по собирательной способности смесь была двойная смесь Af–MTF.

В случае использования о композиции MTF–BX при расходе 100 г/т извлечение сфалерита было наименьшим 52,2-55,9%.

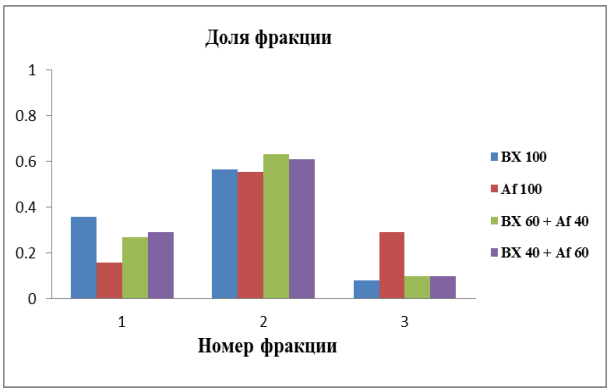
В цикле коллективной флотации (медная головка) может быть рекомендована композиции MTF+BX. В цикле медно-цинковой флотации (pH=8) может быть рекомендован Af или MTF.

4.1.2. Исследование кинетики флотации сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=10

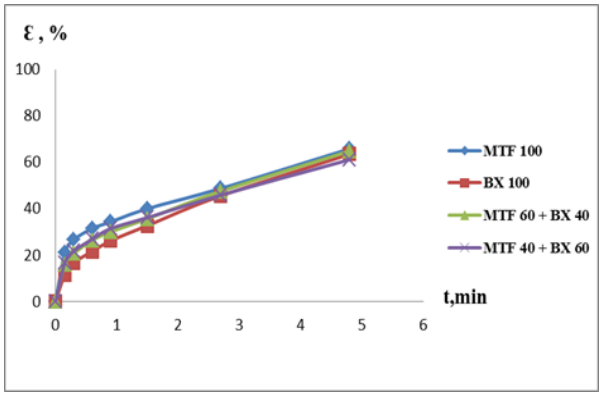
Результаты исследований кинетики флотации мономинеральных фракций сфалерита композицией собирателей в щелочной среде (pH=10) показаны на рисунке 4.2.

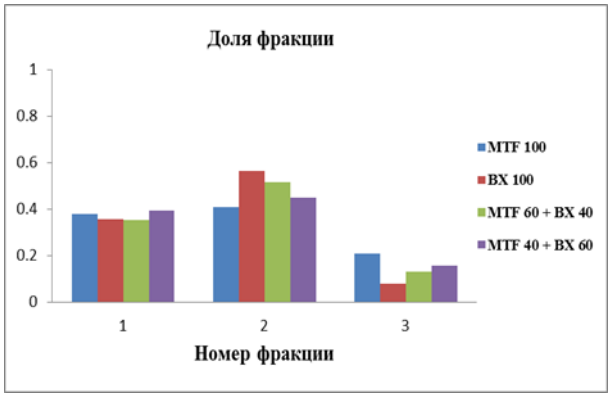


а)

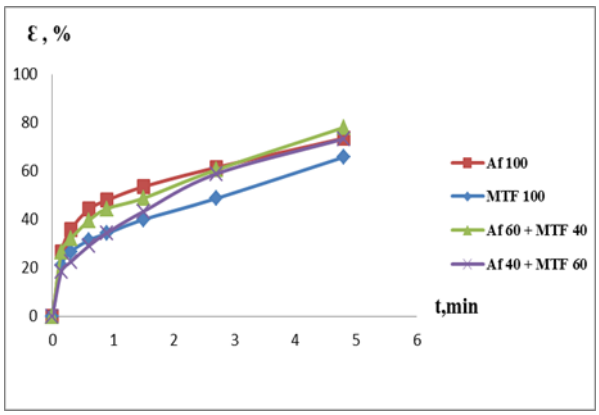


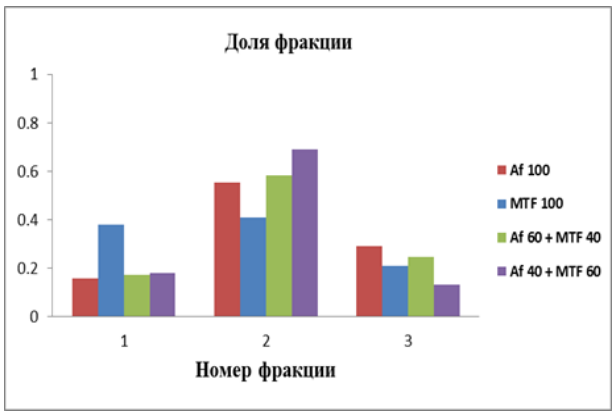
б)





в) г)





д) ж)

Рисунок 4.2 – Кинетика флотации сфалерита композицией собирателей при pH = 10 кинетические кривые и гистограмма спектра флотируемости : а) и б) BX–Af; в) и г) MTF–BX; д) и ж) Af–MTF

Анализ кинетики флотации сфалерита в щелочной среде (pH=10) показал, что с применением собирателя (BX) извлечение сфалерита 63,5%.С применением собирателя (Af) извлечение сфалерита 73,7%. При преобладании доли (BX) в композиции (BX – Af) извлечение сфалерита 68,2%, когда преобладал доли (Af) в композицииви извлечение сфалерита повышался до 71,5%.

При использовании (BX) и композиции (BX – Af) вид гистограммы спектр флотируемости сфалерита похожи на друг друга. При использовании (Af), кинетика флотация сфалерита доля быстрофлотируемых фракций 3 был

максимальный (0,29 отн. ед.) и доля труднофлотируемых фракций 1 был минимальный (0,16 отн. ед.).

Анализ кинетики флотации сфалерита в щелочной среде (pH=10) показал, что с увеличением времени флотации извлечение сфалерита в пенный продукт возрастало до 65,8% (MTF), до 63,5% (BX). С применением композиции (MTF–BX), причем доля (MTF) в композиции составляла 0,60 извлечение сфалерита 64,9%, когда доля в композиции составляла 0,40 извлечение сфалерита достигало 61,2%.

При флотации сфалерита композицией собирателей (MTF–BX), вид гистограммы спектр флотируемости сфалерита был близки. Максимальная доля быстрофлотируемых фракций наблюдалось (0,21 отн. ед.) при его флотации (MTF) и максимальная доля среднефлотируемых фракций наблюдалось (0,56 отн. ед.) при его флотации (BX).

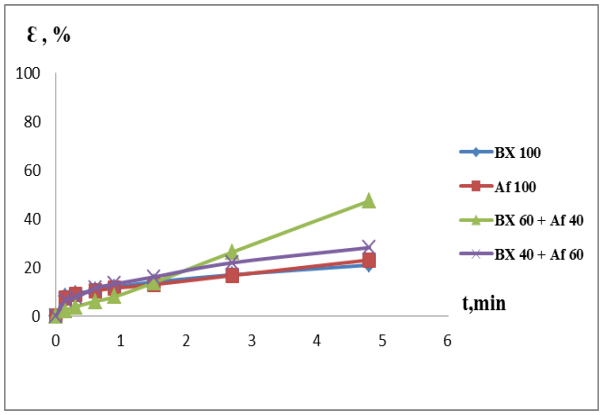
При флотации сфалерита при расходе 100 г/т извлечение сфалерита 78.1%, с применением композиции (Af–MTF), причем доля (Af) в композиции составляла 0,60. При тех же расходах собирателей, но когда доля Af в композиции составляла 0,40 извлечение сфалерита достигало 73 %.

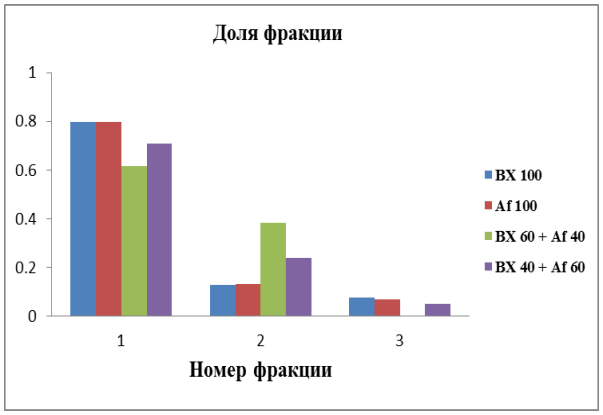
При преобладании доли (Af) в композиции кинетика флотации сфалерита определялась среднефлотируемыми фракциями 2 (0,58отн. ед.) и быстрофлотируемыми фракциями 3 (0,25отн. ед.). При преобладании доли (MTF) в композиции кинетика флотации сфалерита доля среднефлотируемых фракций повышался до (0.69 отн. ед.) и доля быстрофлотируемых фракций снижался до (0,13 отн. ед.)

Таким образом, при флотации сфалерита при (pH = 10), максимальное извлечение .сфалерита наблюдалось (73,7 - 78,1%) при его флотации (Af) и композицией (Af–MTF). Максимальная доля быстрофлотируемых фракций наблюдалось (0,29 отн. ед.) при его флотации (Af) и максимальная доля среднефлотируемых фракций наблюдалось (0,69 отн. ед.) при его флотации композиции (Af–MTF).

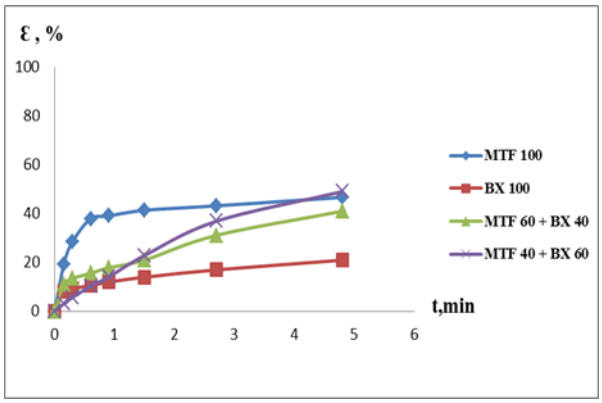
4.1.3. Исследование кинетики флотации сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=12

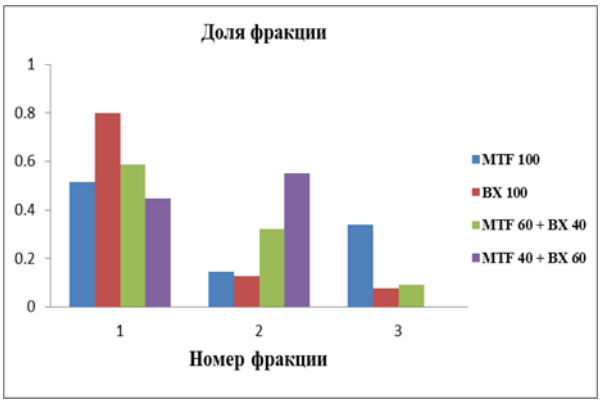
Результаты исследований кинетики флотации мономинеральных фракций сфалерита композицией собирателей в сильно щелочной среде (pH=12) показаны на рисунке 4.3.



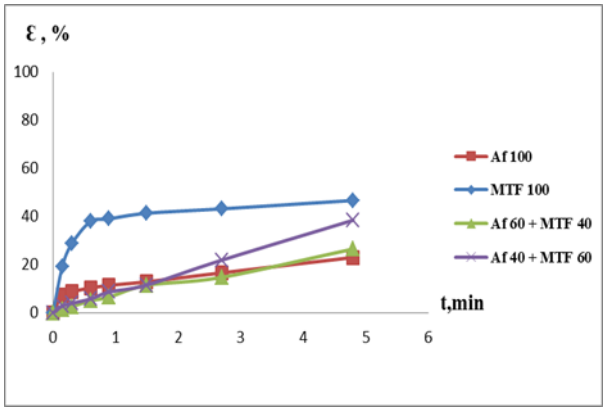


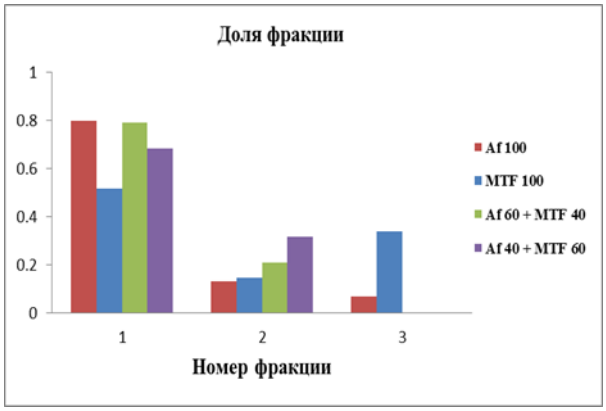
а) б)





в) г)





д) ж)

Рисунок 4.3 – Кинетика флотации сфалерита композицией собирателей при pH = 12 кинетические кривые и гистограмма спектра флотируемости : а) и б) BX–Af; в) и г) MTF–BX; д) и ж) Af–MTF

Анализ кинетики флотации сфалерита при (pH=12) с собирателем (BX) и (Af), извлечение сфалерита были близки (21-23,1%). При флотации сфалерита с применением композицией собирателей (BX – Af), когда преобладал в композиции (BX) извлечение сфалерита в пенный продукт возрастало до 47,4% и когда преобладал в композиции (Af) извлечение сфалерита снижался до 28,2%.

При флотации сфалерита при (pH=12) с собирателем (BX), (Af) и композицией собирателей (BX – Af) вид гистограммы спектра флотируемости сфалерита сосредоточены труднофлотируемых фракций и были близки. Когда преобладал в композиции (BX), кинетика флотация сфалерита среднефлотируемых фракций повышался до (0,39 отн. ед.) и была максимальная.

Аннализ кинетики флотации сфалерита в сильно щелочной среде (pH=12) показал, что с применением композиции (MTF–BX), причем доля (MTF) в композиции составляла 0,60 извлечение сфалерита 41,1% и когда доля (MTF) в композиции составляла 0,40 извлечение сфалерита 49,1%. С применением собирателя только (MTF) извлечение сфалерита 46,8%.

Кинетики флотации сфалерита доля максимальная труднофлотируемых фракций наблюдалась (BX) (0.79 отн. ед.), доля максимальная среднефлотируемых фракций наблюдалась композиции (MTF–BX), причем доля (MTF) в композиции составляла 0,40 (0,55 отн. ед.) и доля максимальная быстрофлотируемых фракций наблюдалась только (MTF) (0,34 отн. ед.).

При флотации сфалерита композицией (Af–MTF) при (pH=12), причем доля (Af) в композиции составляла 0,60, извлечение сфалерита 26,6% и когда

доля (Af) в композиции составляла 0,40 извлечение сфалерита повышался до 38,6%).

При флотации сфалерита композицией (Af–MTF), кинетика флотации сфалерита определялась труднофлотируемыми фракциями1 и среднефлотируемыми фракциями 2. При преобладании доли (Af) в композиции, кинетика флотации сфалерита доля труднофлотируемых фракций стало больше и при преобладании доли (MTF) в композиции, кинетика флотации сфалерита доля среднефлотируемых фракций стало больше.

Таким образом, при pH=12 извлечение неактивированного сфалерита было значительно меньше по сравнению с pH=8. Наибольший уровень извлечения сфалерита наблюдался при его флотации MTF и в 2 раза меньше по сравнению с тем же реагентом при pH=8.

При флотации только бутиловым ксантогенатом калия или только бутиловый аэрофлотом извлечения сфалерита были ниже чем композициями при pH=12 и в 3-5 раз меньше по сравнению с флотацией этими собирателями при pH=8.

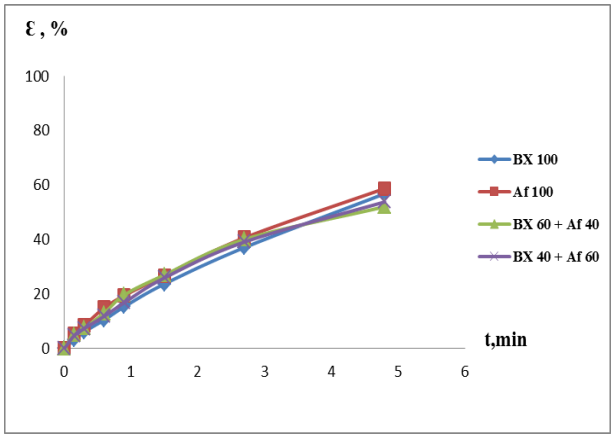
При флотации сфалерита (MTF) при pH=12, кинетика флотации сфалерита быстрофлотируемых фракций был максимальный (0,34 отн. ед.).

Анализ результатов флотации сфалерита показал, что в цикле цинковой флотации медно-цинковых сульфидных руд в качестве собирателя неактивированного сфалерита могут быть рекомендованы MTF и композиции BX+Af, MTF+Af, MTF+BX.

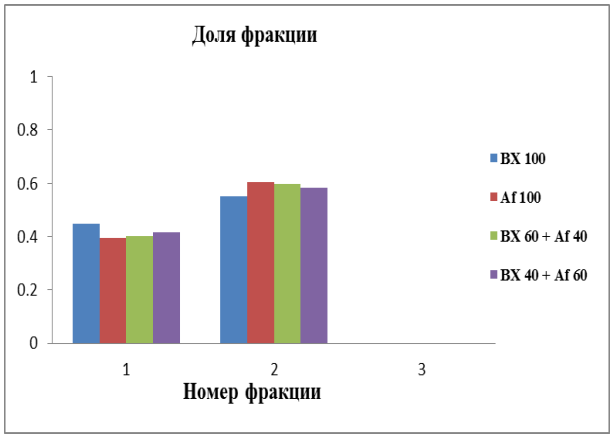
4.2 Исследование кинетики флотации пирита

4.2.1. Исследование кинетики флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=8

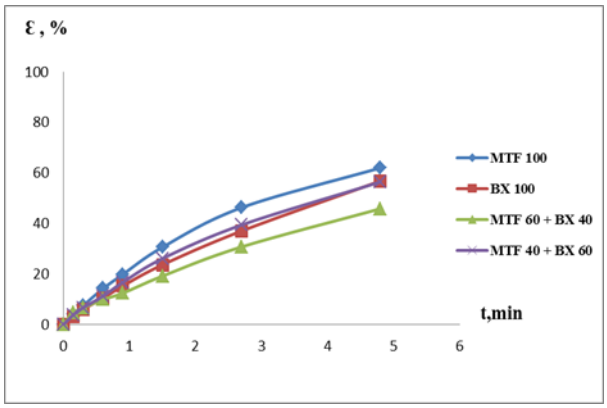
Результаты исследований кинетики флотации мономинеральных фракций пирита композицией собирателей в слабо щелочной среде (pH=8) представлены на рисунке 4.4.



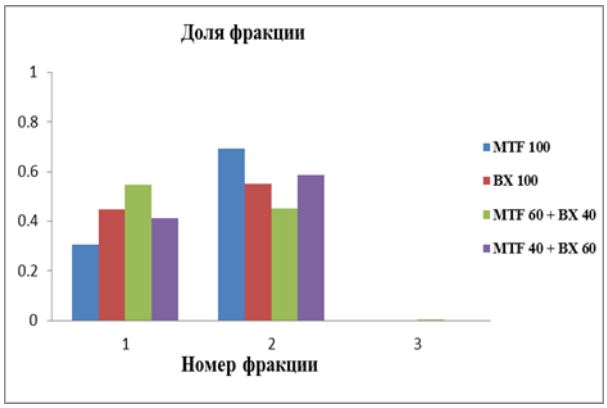
а)



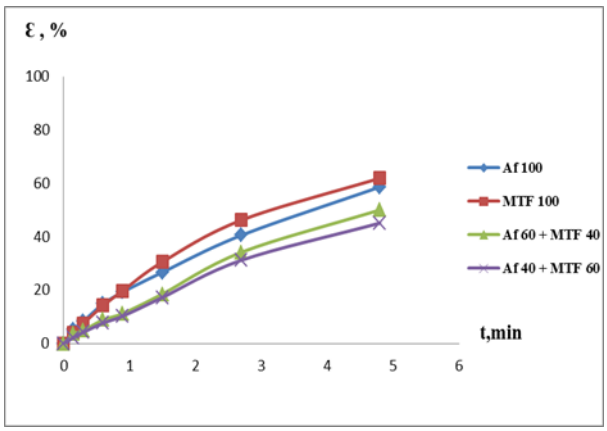
б)

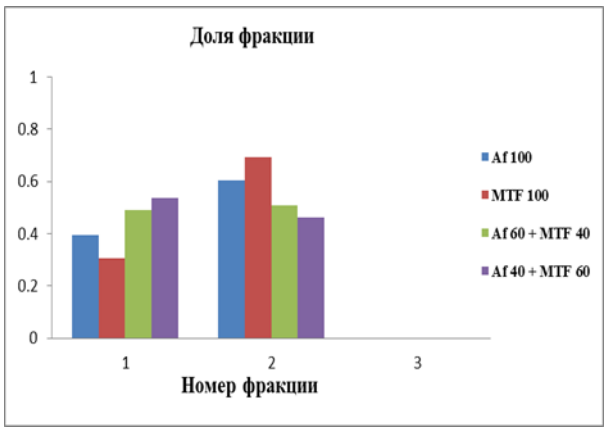


в)



г)





д) ж)

Рисунок 4.4 – Кинетика флотации пирита композицией собирателей при pH = 8 кинетические кривые и гистограмма спектра флотируемости : а) и б) BX–Af; в) и г) MTF–BX; д) и ж) Af–MTF

Анализ кинетики флотации пирита в слабощелочной среде (pH=8) показал, что с увеличением времени флотации извлечение пирита в пенный продукт возрастало до 56,8% с применением собирателя (BX) и с применением собирателя (Af) 58,7 %. При использовании композиции (BX>Af) и (BX<Af) извлечение пирита были близки (52 – 53,8%).

Кинетика флотации пирита композицией собирателей (BX– Af), вид гистограммы спектра флотируемости пирита похожа на друг друга и определялась среднефлотируемыми фракциями 2 и труднофлотируемыми фракциями 1.

При флотации пирита с (MTF), извлечение пирита 61,9%, с (BX) 56,8%. При преобладании доли (MTF) в композиции извлечение пирита 45,8% и когда преобладал доля (BX) в композиции извлечение пирита 56,4%.

При флотации пирита композицией собирателей (MTF–BX), кинетика флотации пирита определялась среднефлотируемыми фракциями 2 и труднофлотируемыми фракциями 1.

То есть, максимальное извлечение пирита наблюдалось (MTF) и с увеличением извлечение пирита, кинетика флотации пирита

среднефлотируемых фракций повышался и с уменьшением извлечение пирита, кинетика флотации пирита труднофлотируемых фракций повышался.

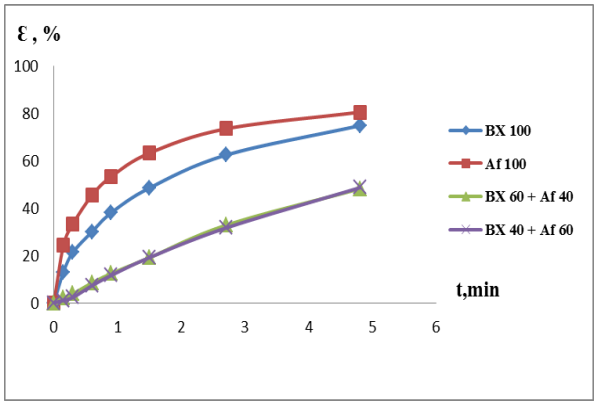
При флотации пирита композицией (Af–MTF), при преобладании доли Af в композиции извлечение пирита составило 50,1%, когда преобладал (MTF) в композиции извлечение пирита снижался до 45,2%.

При флотации пирита композицией собирателей (Af–MTF), кинетика флотации пирита определялась между среднефлотируемыми фракциями 2 и труднофлотируемыми фракциями 1.

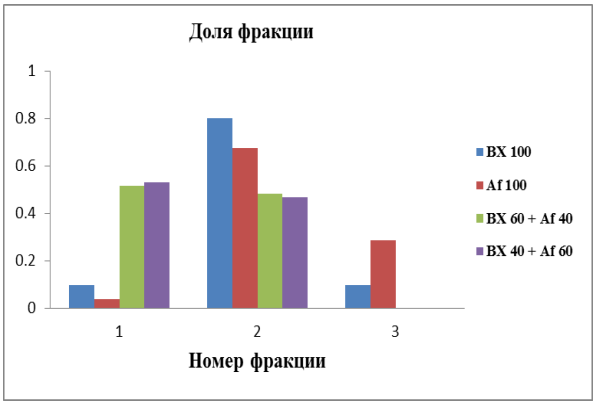
Таким образом, при флотации пирита при pH = 8, максимальное извлечение пирита (61,9%), наблюдалось при его флотации (MTF). При (pH=8) кинетика флотации пирита определялась между среднефлотируемыми фракциями и труднофлотируемыми фракциями и не появился быстрофлотируемых фракций. Максимальная среднефлотируемая фракция пирита была (0,69 отн. ед.) наблюдалась (MTF) .

4.2.2. Исследование кинетики флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=10

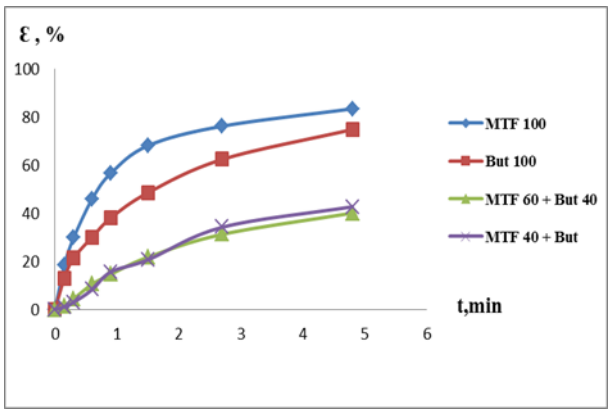
Результаты исследований кинетики флотации мономинеральных фракций пирита композицией собирателей в щелочной среде (pH=10) представлены на рисунке 4.5.

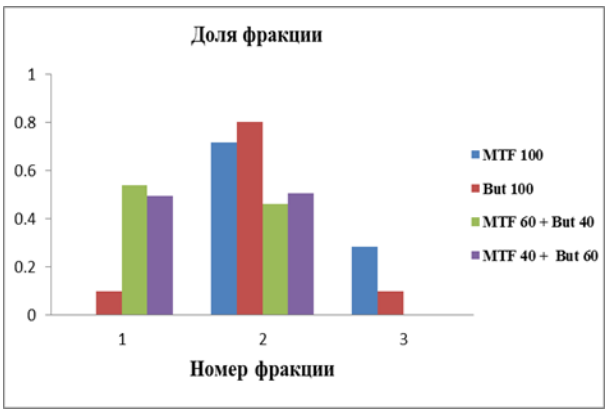


а)

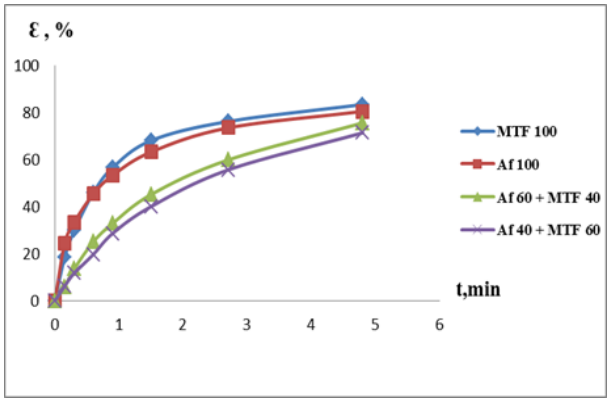


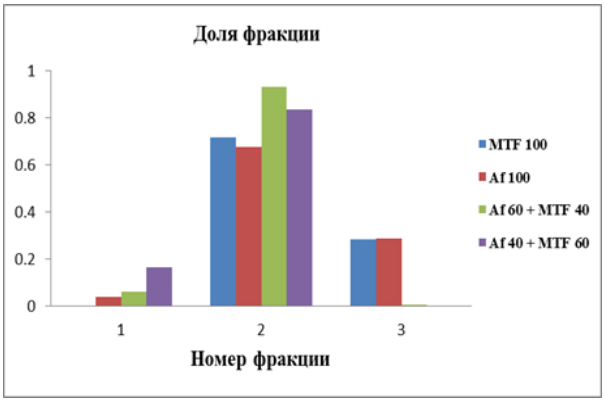
б)





в) г)





д) ж)

Рисунок 4.5 – Кинетика флотации пирита композицией собирателей при pH = 10 кинетические кривые и гистограмма спектра флотируемости : а) и б) BX–Af; в) и г) MTF–BX; д) и ж) Af–MTF

Анализ кинетики флотации пирита в щелочной среде (pH=10) показал, что с увеличением времени флотации извлечение пирита в пенный продукт возрастало до 74,7% (BX), и до 80,4% (Af), с применением композиции (BX–Af) извлечение пирита на уровне (~48%).

При флотации пирита (BX), кинетика флотация пирита доля среднефлотируемых фракций был максимальный (0,8 отн. ед.) и с применением (Af), кинетика флотация пирита доля быстрофлотируемых фракций был максимальный (0,29 отн. ед.). При флотации пирита композицией собирателей (BX – Af), кинетика флотация пирита определялась между средне и труднофлотируемыми фракциями.

При флотации пирита композицией (MTF–BX) при pH=10, когда преобладал (MTF) в композиции, извлечение пирита 40%, когда преобладал (BX) в композиции, извлечение пирита 42,6%. С применением собирателя (MTF), извлечение пирита 83,3% и с применением собирателя (BX), извлечение пирита 74,7%. То есть извлечение пирита с применением (MTF) 2 раза больше по сравнению с применением композиции (MTF–BX).

При флотации пирита композицией собирателей (MTF–BX), кинетика флотация пирита определялась между средне и труднофлотируемыми фракциями и вид гистограммы спектра флотируемости пирита были приблизительно схожий. С использованием собирателя (MTF), кинетика флотация пирита быстрофлотируемых фракций был максимальный (0.28 отн. ед.).

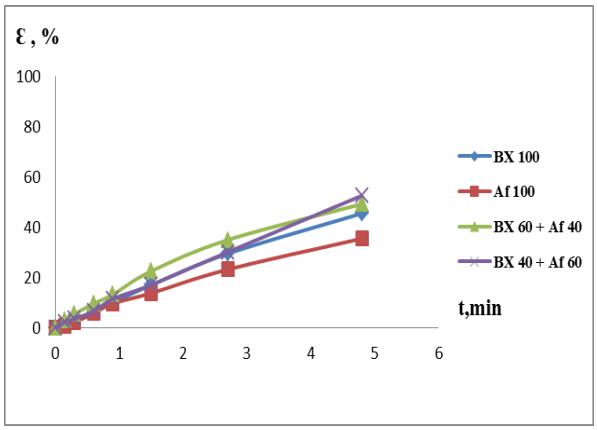
Кинетики флотации пирита композицией собирателей (Af –MTF) в щелочной среде (pH=10) извлечение пирита были близки (71,3-75,5%).

Вид гистограммы спектра флотируемости пирита тоже были схожей и при использованием композиции собирателей (Af–MTF), кинетика флотация пирита сосредоточены среднефлотируемых фракций и при использованием (Af) и (MTF), кинетика флотация пирита появилась быстрофлотируемых фракций.

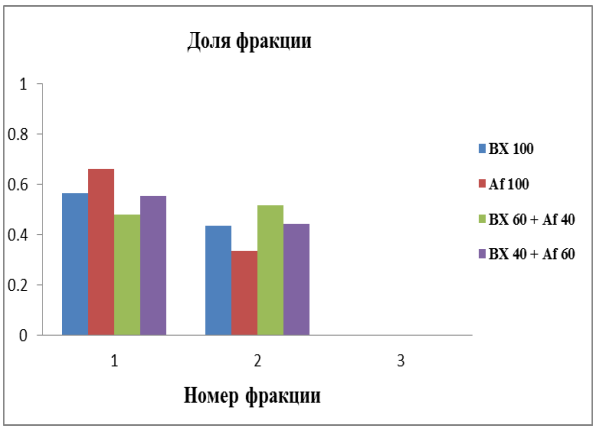
Таким образом, при флотации пирита при pH =10, максимальное извлечение пирита (83,3%), наблюдалось при его флотации (MTF). При (pH=10) когда использовал композиции собиратели, кинетика флотации пирита определялась между среднефлотируемыми фракциями и труднофлотируемыми фракциями и не появился быстрофлотируемых фракций. Когда использовал просто просто собиратели (BX), (Af) и (MTF) появился быстрофлотируемых фракций и максимальная быстрофлотируемая фракция пирита была (0,29 отн. ед.) наблюдалась (Af) .

4.2.3. Исследование кинетики флотации пирита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=12

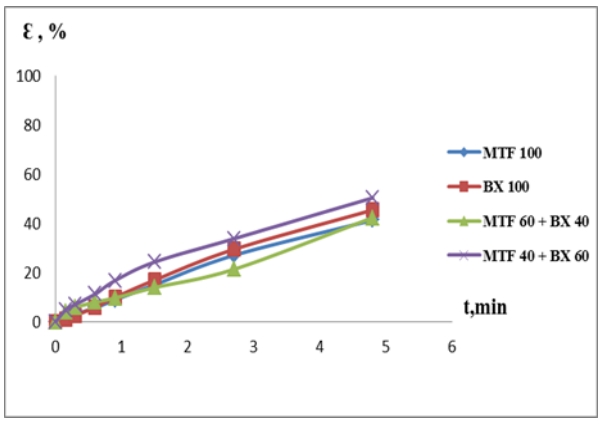
Результаты исследований кинетики флотации мономинеральных фракций пирита композицией собирателей в сильно щелочной среде (pH=12) представлены на рисунке 4.6.



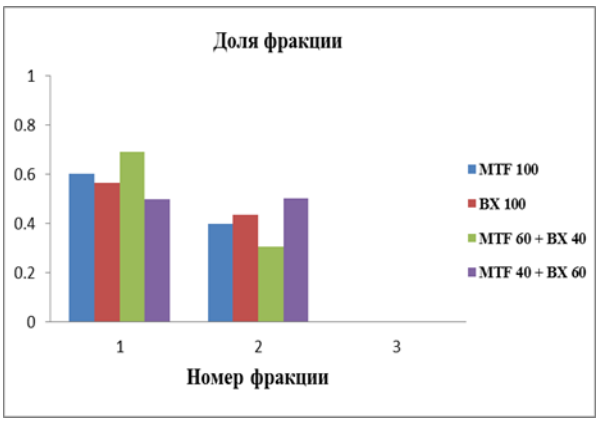
а)



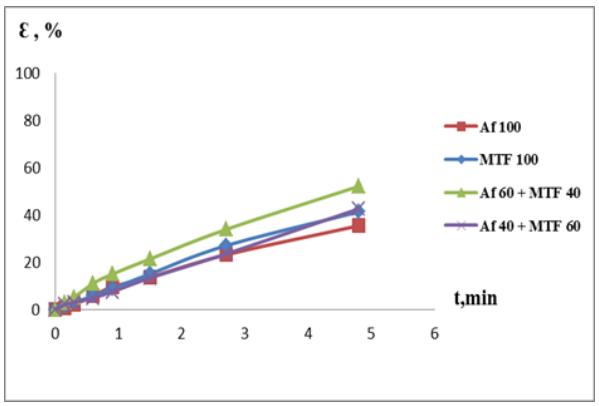
б)



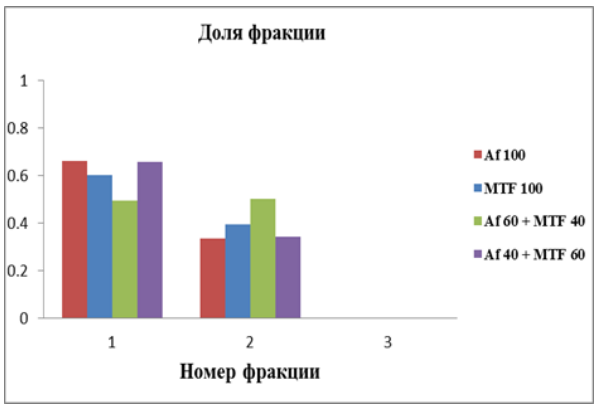
в)



г)



д)



ж)

Рисунок 4.6 – Кинетика флотации пирита композицией собирателей при pH = 12 кинетические кривые и гистограмма спектра флотируемости : а) и б) BX–Af; в) и г) MTF–BX; д) и ж) Af–MTF

Анализ кинетики флотации пирита в сильно щелочной среде (pH=12) показал, что с увеличением времени флотации извлечение пирита в пенный продукт возрастало до 45% с применением собирателя (BX) и с применением собирателя (Af) извлечение пирита 35,5%. С применением композици (BX – Af) извлечение пирита (49,3-52,5%).

При флотации пирита (BX), (Af) и композици (BX – Af) при pH = 12, то кинетики флотации пирита определялись между средне и труднофлотируемыми фракциями .

Анализ кинетики флотации пиритав сильно щелочной среде (pH=12) показал, что с увеличением времени флотации извлечение пирита в пенный продукт возрастало до 42,4% с применением композиции (MTF–BX), причем доля (MTF) в композиции составляла 0,60. При тех же расходах собирателей, но когда доля (MTF) в композиции составляла 0,40 извлечение пиритадостигало 50,4%. С применением собирателя MTF извлечение пирита 41,4%.

При преобладании доли (MTF) в композиции (BX–MTF), то кинетика флотации пирита вид гистограммы спектра флотируемости пирита труднофлотируемых фракций был максимальный (0,69 отн. ед.). При преобладании доли (BX) в композиции, кинетика флотации пирита среднефлотируемых фракций был максимальный (0,5 отн. ед.).

При преобладании доли (Af) в композиции (Af–MTF), извлечение пирита 52%, когда преобладал в композиции (MTF), извлечение пирита 42%. Кинетики флотации пирита определялись средне и труднофлотируемыми фракциями и вид гистограммы спектра флотируемости пирита были близки.

Таким образом, при флотации пирита при pH =12, извлечение пирита меньше чем (52,5%). На все случае, кинетика флотации пирита определялась

между среднефлотируемыми фракциями и труднофлотируемыми фракциями и не появился быстрофлотируемых фракций и вид гистограммы спектр флотируемости пирита похожи на друг друга.

4.3. Исследование селективности флотации сфалерита и пирита при использовании разных композиций тиоловых собирателей

Результаты исследований кинетики флотации сульфидных минералов композициями сульфгидрильных собирателей. Такое исследование выполнено для пирита и сфалерита, являющимися основными промышленными минералами при обогащении сульфидных медно-цинковых и полиметаллических руд. Предложен расчет показателя фракционной селективности минералов с учетом кинетики их флотации и распределения минералов по фракциям флотируемости. Использование предложенного расчета и методики позволило оценить показатели селективности сфалерита и пирита с учетом кинетики флотации их трудно, средне и быстро флотируемых фракций при использовании в качестве собирателей бутилового ксантогената калия, дитиофосфата натрия, М-ТФ и их композиций в щелочной среде [56-60].

При флотации минерального сырья актуальной задачей остается не только выбор селективных собирателей и исследованиевлиянияреагентных режимов флотации на общее извлечение ценного компонента, но также и кинетику флотации минералов. Данное обстоятельство проявляется в неодинаковых извлечениях разных минералов в пенный и камерный продукты по фронту флотации промышленных флотационных машин. Все это в полной мере относится и к обогащению сульфидных медно-цинковых руд.

Кинетика флотации сульфидных минералов в разных циклах флотации (коллективных, селективных) может быть близкой, а может и отличаться, что

в итоге может сказываться на плановых технологических показателях работы обогатительной фабрики.

С другой стороны, одним из основных показателей работы флотационной машины служит ее производительность, которая зависит от скорости флотации обогащаемого минерального сырья в целом и от кинетики флотации конкретного минерала в частности. Последняя, в свою очередь, тоже меняется со временем.

На кинетику извлечения минералов при флотации оказывают влияние, как физико-химические, так и гидродинамические факторы. К первой группе факторов относят такие, как тип и расход флотационных реагентов, pH и окислительно-восстановительный потенциал и ионный состав жидкой фазы пульпы.

В коллективных циклах флотации сульфидных медно-цинковых, полиметаллических руд, проводимых с использованием сульфгидрильных собирателей, сульфиды меди и сфалерит выделяют в пенный продукт флотации. В последующих циклах медной флотации руд сфалерит, часто совместно с пиритом переводят в камерный продукт флотации. Активация сфалерита, его флотация и депрессия флотации пирита ведется в щелочной среде, причем pH меняется от слабо до сильно щелочного.

Закономерности флотация активированного сфалерита, механизм его активации ионами меди и технологические аспекты рассмотрены в работах. Вместе с тем, известно, что как сфалерит, так и пирит могут иметь разнуюфлотоактивностьможет флотироваться по-разному, что приводит к неудовлетворительному флотационному обогащению руд. Все это существенно влияет и на конечные технологические показатели работы обогатительной фабрики.

Именно поэтому исследованию флотации пирита и сфалерита посвящено большое количество работ.

В работах приведены результаты исследований кинетики флотации пирита бутиловымксантогенатом калия и дитиофосфатом натрия, рассмотрено влияние ионов тяжелых металлов на кинетику флотации узких классов крупности пирита.

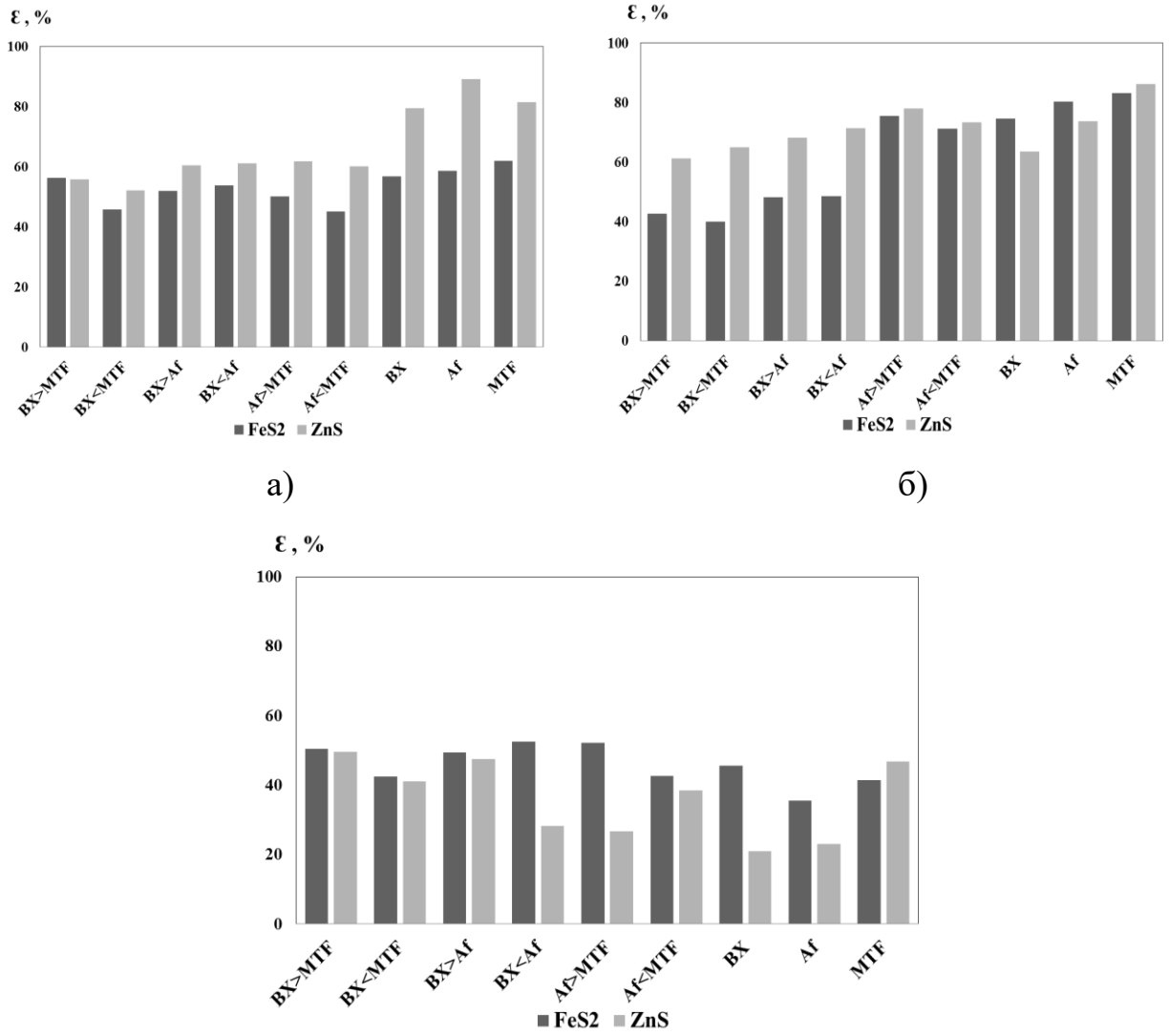
В работе рассмотрены некоторые результаты исследований кинетики флотации неактивированного сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей в щелочных средах и выявлены закономерности изменения извлечения минерала в пенный продукт в зависимости от доли фракций разной флотируемости.

В настоящей статье приведены результаты исследований кинетики флотации пирита и сфалерита композициями сульфигидрильных собирателей. Изучено влияние типа собирателя и состава композиций на распределение пирита и сфалерита по фракциям флотируемости. Предложена методика по расчету показателя фракционной селективности минералов с учетом кинетики их флотации и распределения по фракциям флотируемости. Использование предложенной методики позволило рассчитать показатели селективности сфалерита и пирита по трудно, средне и быстро флотируемым фракциям и изучить селективность собирателей и их композиций на кинетику флотации [56, 61-63].

Извлечение пирита и сфалерита в пенный продукт при их раздельной флотации композициями сульфгидрильных собирателей при постоянном расходе (q=100 г/т) в щелочной среде приведены на рисунке 4.7.

При pH=8 и расходе собирателя 100 г/т минимальное извлечение пирита в опытах (~45%) наблюдалось при его флотации композицией BX<MTF и Af<MTF, а наибольшее при флотации пирита только MTF (62%). Минимальное извлечение сфалерита (52,2%) наблюдалось при его флотации BX<MTF, а максимальное (89,1%) при флотации только Af. Для сравнения, извлечение пирита только Af составило 58,7%, а сфалерита только MTF 81,5%.

При pH=10 минимальное извлечение пирита 40,0–42,6% наблюдалось для композиции BX–MTF. Наиболее высокие извлечения пирита 83,3% и 80,4% наблюдались при его флотации только MTF или Af. Не намного меньшим (71–75%) было извлечение пирита композицией Af–MTF или только BX.



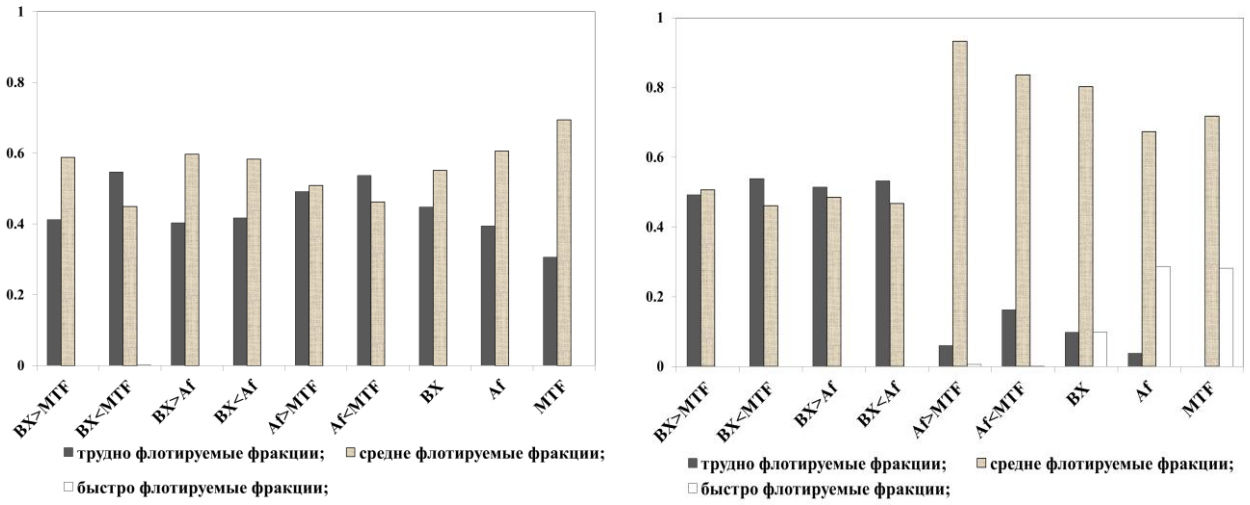
а) б)

в)

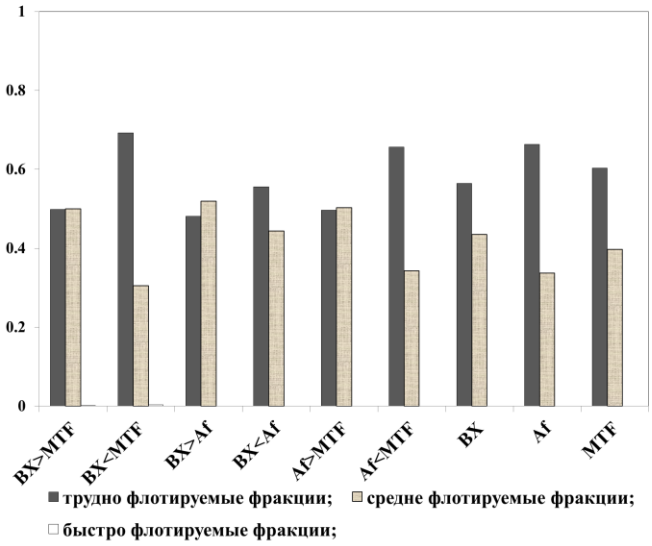
Рисунок 4.7 – Извлечение сфалерита и пирита в пенный продукт при их раздельной флотации пирита и сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей (q=100 г/т): а) pH=8; б) pH=10 в) pH=12

При pH=10 нижняя граница извлечения сфалерита 61,2% и 63,5% достигалась для композиции BX>MTF и одного BX соответственно, а верхняя (86,2%) наблюдалась при флотации MTF.

Влияние композиций собирателей нашло свое отражение и на спектре флотируемости минералов. Нарисунке 4.8 изображены гистограммы спектрафлотируемости пирита.



а) б)

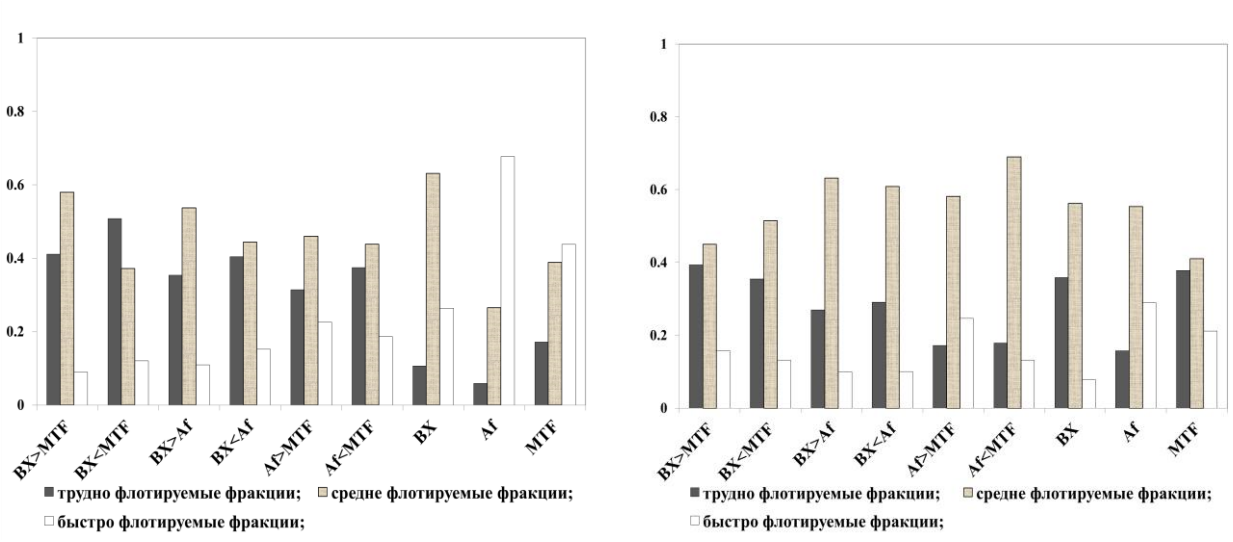


в)

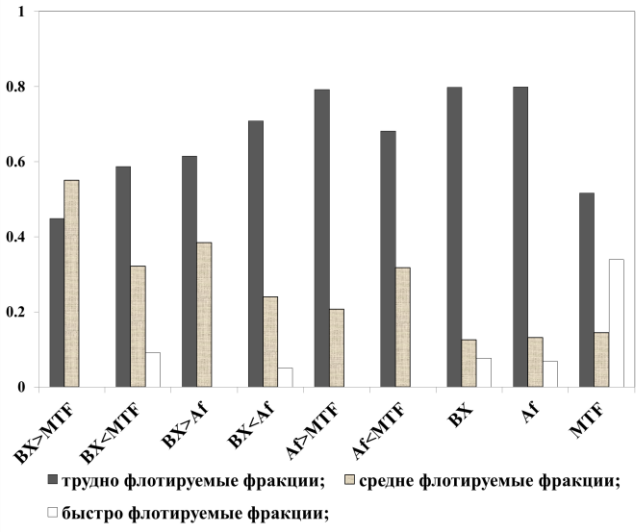
Рисунок 4.8 – Гистограмма спектра флотируемости пирита композициями сульфгидрильных собирателей q=100 г/т: а) pH=8; б) pH=10 в) pH=12

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

Принципиально иной был вид гистограммы спектра флотируемости сфалерита, изображенный на рисунке 4.9.



а) б)



в)

Рисунок 4.9 – Гистограмма спектра флотируемости сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей q=100 г/т: а) pH=8; б) pH=10; в) pH=12

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

Анализ спектров флотируемости рутинных кинетических опытов по флотации нескольких минералов разными собирателями при разных pH, а тем более реагентных режимах флотации, является весьма трудоемкой операцией. Поэтому актуальной задачей является расчет универсального показателя, позволяющий сравнить кинетику флотации по фракциям флотируемости. Поэтому для анализа кинетических данных нами предложено использовать показатели селективности по фракциям флотируемости.

По аналогии с классическим показателем селективности по извлечению ценного компонента (минерала), который рассчитывается, как например может быть рассчитан, как разность между извлечениями сфалерита и пирита в пенный продукт:

$$E_{\varepsilon} = \varepsilon^{ZnS} - \varepsilon^{FeS_2}, \quad (4.1)$$

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

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

Показатель селективности по извлечению, однако, не позволяет учесть различия в кинетике флотации минералов. Именно поэтому в работе было предложено использовать показатель фракционной селективности, рассчитанный, как разница долей фракций флотируемости между минералами, в данном случае между сфалеритом и пиритом:

$$E_т = f_т^{ZnS} - f_т^{FeS_2} \quad (4.2)$$

$$E_с = f_с^{ZnS} - f_с^{FeS_2} \quad (4.3)$$

$$E_б = f_б^{ZnS} - f_б^{FeS_2} \quad (4.4)$$

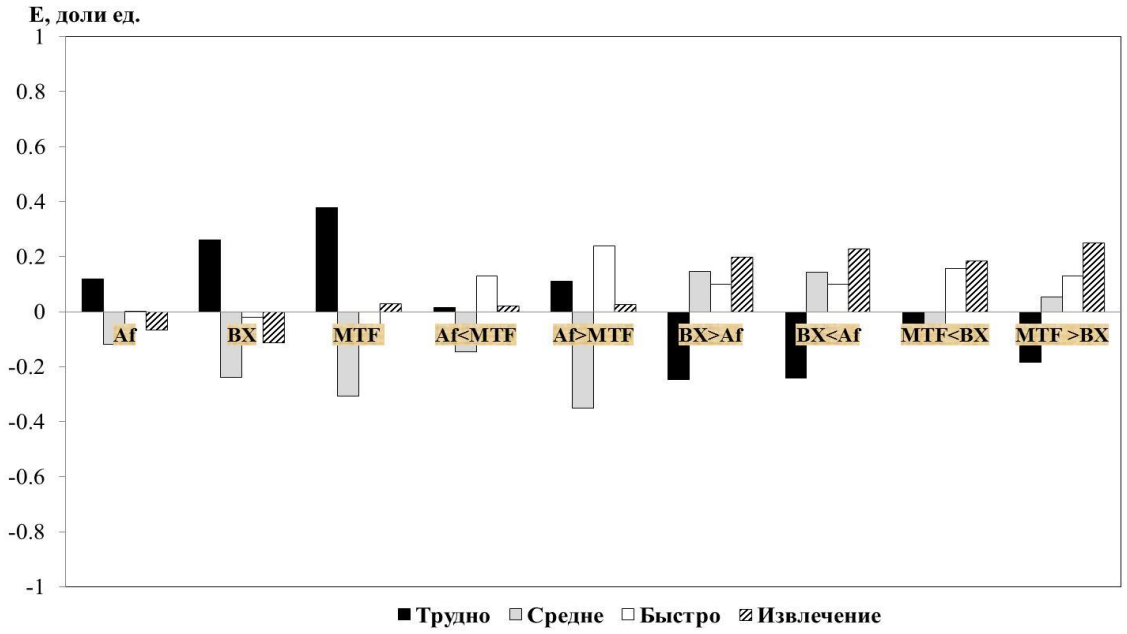
где $f_т^{ZnS}$, $f_с^{ZnS}$ и $f_б^{ZnS}$ – доля фракций трудно, средне и быстро флотируемых фракций сфалерита, $f_т^{FeS_2}$, $f_с^{FeS_2}$, $f_б^{FeS_2}$ доля трудно, средне и быстро флотируемых фракций пирита.

В таблице 3 приведены условия, при которых показатель фракционной селективности меньше, больше или равен нулю.

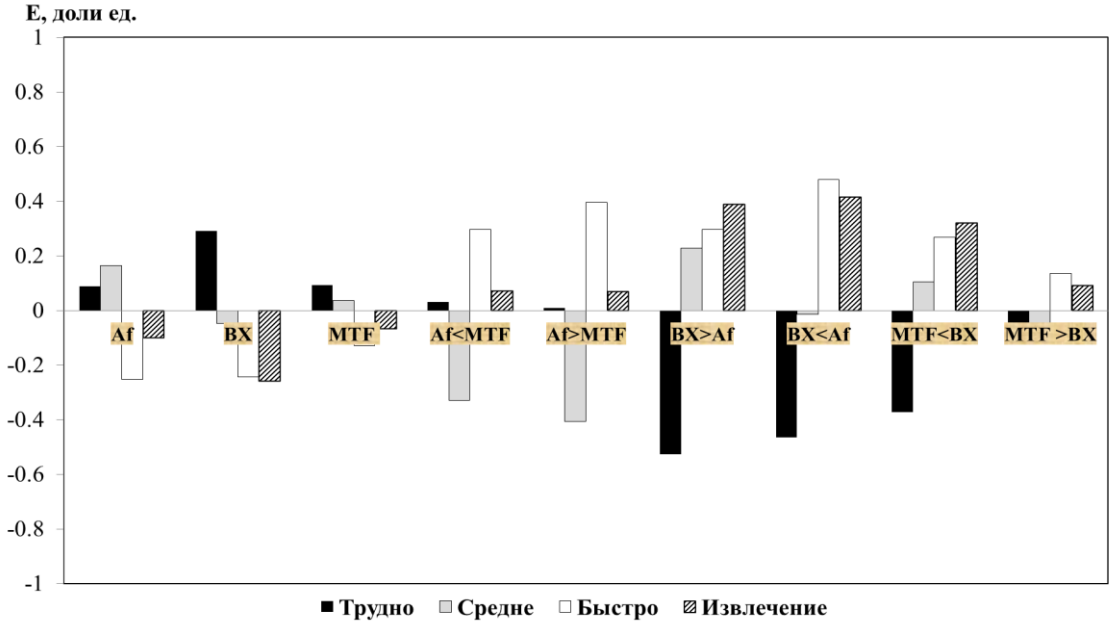
Таблица 4.1 – Показатели фракционной селективности минералов с учетом кинетики их флотации

Трудно флотируемые фракции		Средне флотируемые фракции		Быстро флотируемые фракции	
$E_т > 0$	$f_т^{ZnS} > f_т^{FeS_2}$	$E_с > 0$	$f_с^{ZnS} > f_с^{FeS_2}$	$E_б > 0$	$f_б^{ZnS} > f_б^{FeS_2}$
$E_т < 0$	$f_т^{ZnS} < f_т^{FeS_2}$	$E_с < 0$	$f_с^{ZnS} < f_с^{FeS_2}$	$E_б < 0$	$f_б^{ZnS} < f_б^{FeS_2}$
$E_т = 0$	$f_т^{ZnS} = f_т^{FeS_2}$	$E_с = 0$	$f_с^{ZnS} = f_с^{FeS_2}$	$E_б = 0$	$f_б^{ZnS} = f_б^{FeS_2}$

Результаты расчетов показателей фракционной селективности при флотации пирита и сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей для вышеуказанных условий флотации приведены на гистограммах, изображенных на рисунках 4.10 и 4.11.



а)



б)

Рисунок 4.10 – Показатель селективности при флотации сфалерита и пирита композициями сульфгидрильных собирателей при pH=10 и расходах собирателей 100 г/т (а) и 200 г/т (б)

Анализ показателя селективности по извлечению E_ε показал, что при pH=10 наибольшие значения E_ε = 0,186–0,25 наблюдались для композиций

MTF–BX и BX–Af при расходе 100 г/т.То есть извлечение сфалерита при флотации этими композициями было выше по сравнению с пиритом.

Для композиций Af–MTF или только MTF уровень извлечения сфалерита и пирита практически не отличался, о чем свидетельствуют близкие к нулю значения E_ε =0,02, то есть, селективность этой композиции снизилась в 10 раз по сравнению с предыдущей. Флотация минералов только Af или только BX приводила к тому, что показатель селективности становился отрицательным E_ε = –0,07 или –0,11, то есть извлечение пирита было выше по сравнению со сфалеритом.

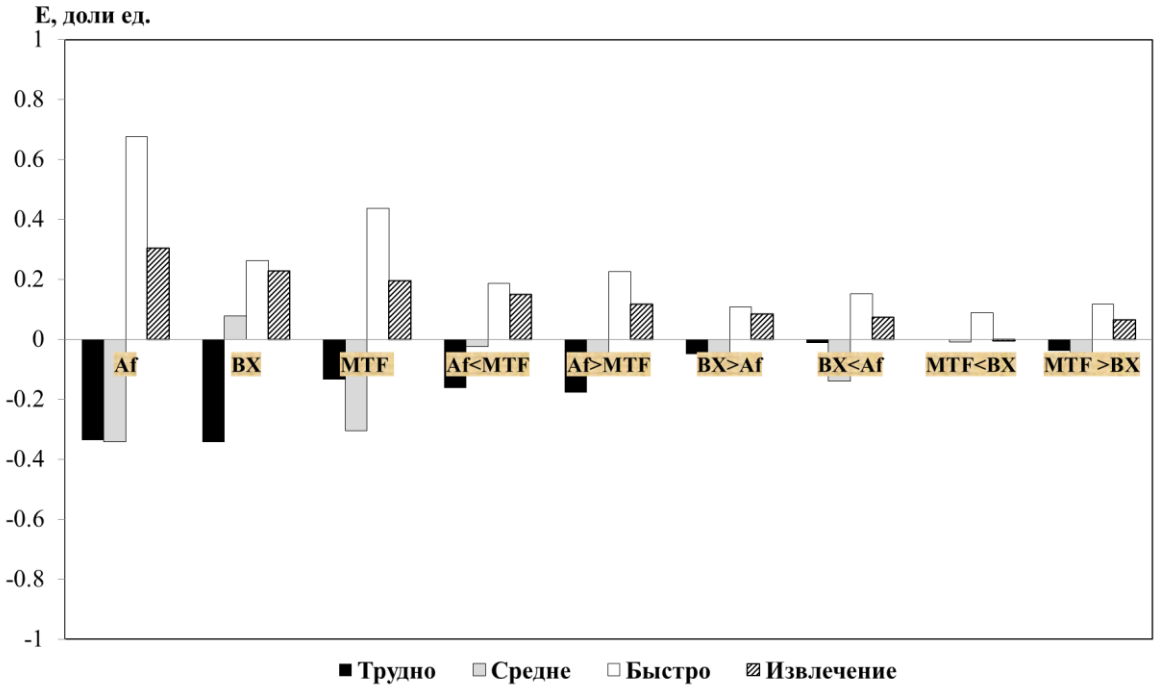
Кинетика флотации минералов зависела от значений показателя фракционной селективности. Так для композиций MTF–BX и BX–Af показатель $E_т$= -0,1– -0,25, что означает пробладание доли трудно флотируемых фракций пирита над сфалеритом, а $E_б$ = 0,1 – 0,24, то есть доля быстрофлотируемых фракций сфалерита было больше, чем у пирита. Отмечено, что для этой композиции показатель $E_с$> 0 за исключением случая MTF<BX.

При использовании композиций Af–MTF или только MTF кинетика флотации минералов менялась: так значение $E_т$> 0, причем максимальное $E_т$ = 0,38 было для MTF и снижалось до 0,11 и 0,02 для композиции Af>MTF и Af<MTFсоответственно.Показатель селективности быстро флотируемых фракций$E_б \geq 0$ и составлил 0,13 и 0,24 для Af<MTF и Af>MTF соответственно, а показатель для средне флотируемых $E_с$< 0, то есть доля средне флотируемых фракций пирита была выше, чем сфалерита.

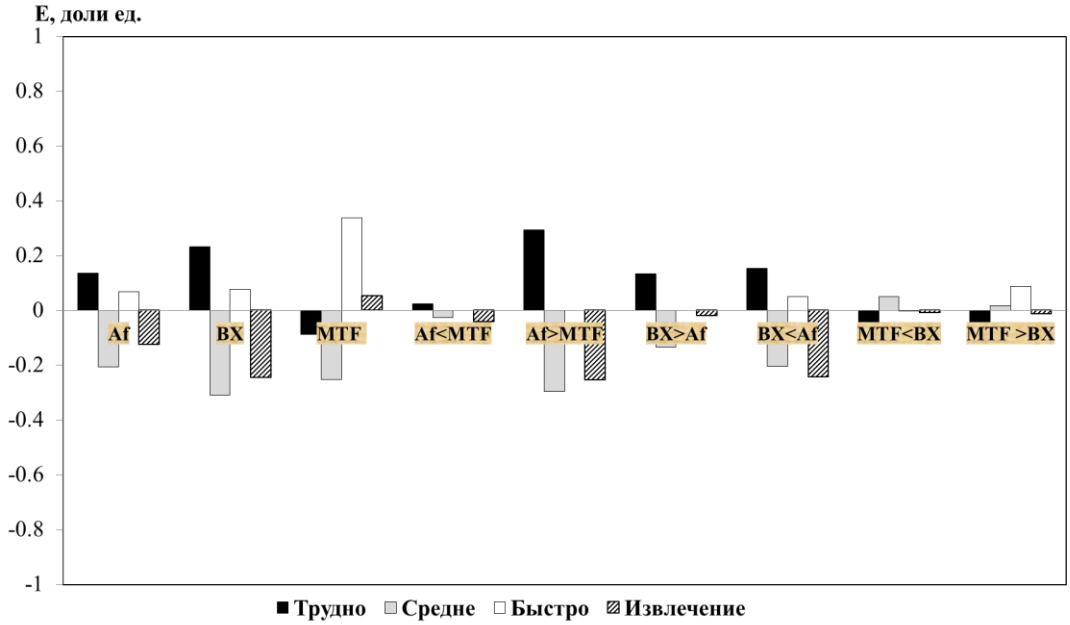
Кинетика флотации минералов только собирателями BX, Af и MTF показала, что отличия $E_б$< 0, то есть доля быстро флотируемых фракций пирита превышала долю таких же фракций сфалерита, а показатели $E_т$< 0, $E_с$< 0.

На рисунке 4.11 показано влияние композиций сульфгидрильных собирателей на селективность сфалерита и пирита в слабо и сильно щелочных средах.

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



а)



б)

Рисунок 4.11 – Показатель селективности при флотации сфалерита и пирита композициями сульфгидрильных собирателей (100 г/т): а) pH=8; б) pH=12

Принципиально иными были значения показателей селективности при флотации минералов в сильно щелочной среде (pH=12). Как было отмечено выше, при данном значении pH пирит флотировался с большим извлечением по сравнению со сфалеритом. Об этом свидетельствуют отрицательные значения $E_\varepsilon < 0$ для всех собирателей и композиций, за исключением MTF(E_ε = 0,053). Отмечено, что наименьшие значения E_ε ~ -0,25 наблюдались при использовании в качестве собирателя композиций Af>MTF, BX<Af или BX.

Влияние pH проявилось и в отличиях кинетики флотации минералов. Так селективность по средне флотируемым фракциям для BX и Af>MTF была близкой (E_c = -0,3), а для композиции BX<Af составила E_c = -0,2. Отличия в доле трудно флотируемых фракциях проявлялись по-разному: для большинства собирателей $E_т > 0$, а для собирателей MTF и MTF-BX $E_т > 0$. То есть, для трех последних собирателей доля трудно флотируемых фракций сфалерита была больше, чем доля трудно флотируемых фракций пирита ($E_т$ =0,05 – 0,1).

Анализ селективности быстро флотируемых фракций установил, что в сильно щелочной среде для Af, BX, BX<Af, MTF>BX показатель $E_б$ = 0,05 – 0,09, а для остальных собирателей и композиций $E_б$ = 0. С учетом спектра флотируемости пирита при pH=12 (см. рис. 4.9в), в котором отсутствовали быстро флотируемые фракции, справедлив вывод о том, что кинетика флотации пирита и селективность в большей степени определялась средне флотируемыми фракциями. Исключением стал MTF, при котором $E_б$ = 0,34.

Выводы по главе 4

1. Выявлено, что при использовании тиольных собирателей и их композиций результаты флотации сфалерита и селективность процесса по отношению к пириту тесно коррелируют, что позволяет использовать критерий фракционной селективности, рассчитываемого, как разность между трудно флотируемыми фракциями сфалерита и пирита или средне флотируемыми фракциями сфалерита и пирита.

2. Предложена методика и расчет показателя фракционной селективности минералов с учетом кинетики их флотации на примере сфалерита и пирита, позволяющий рассчитать показатели их селективности по трудно, средне и быстро флотируемым фракциям сульфгидрильными собирателями и их композициями.

ГЛАВА 5. УКРУПНЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ФЛОТАЦИИ КОЛЧЕДАННОЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ

5.1 Описание объекта исследования

В работе пенную флотацию медно-цинковой сульфидной руды одного из месторождений Урала вели в лабораторной флотационной машине с объемом камеры 3 л при постоянном расходе воздуха. Навеску руды массой 1 кг предварительно измельчали в шаровой мельнице стальными шарами (6 кг) с добавлением 0,4 л воды. Время измельчения 30 мин, содержание класса -0,074+0 мм в измельченной руде 75-80% [64,65]. Схема флотации руды изображена на рисунке 5.1.

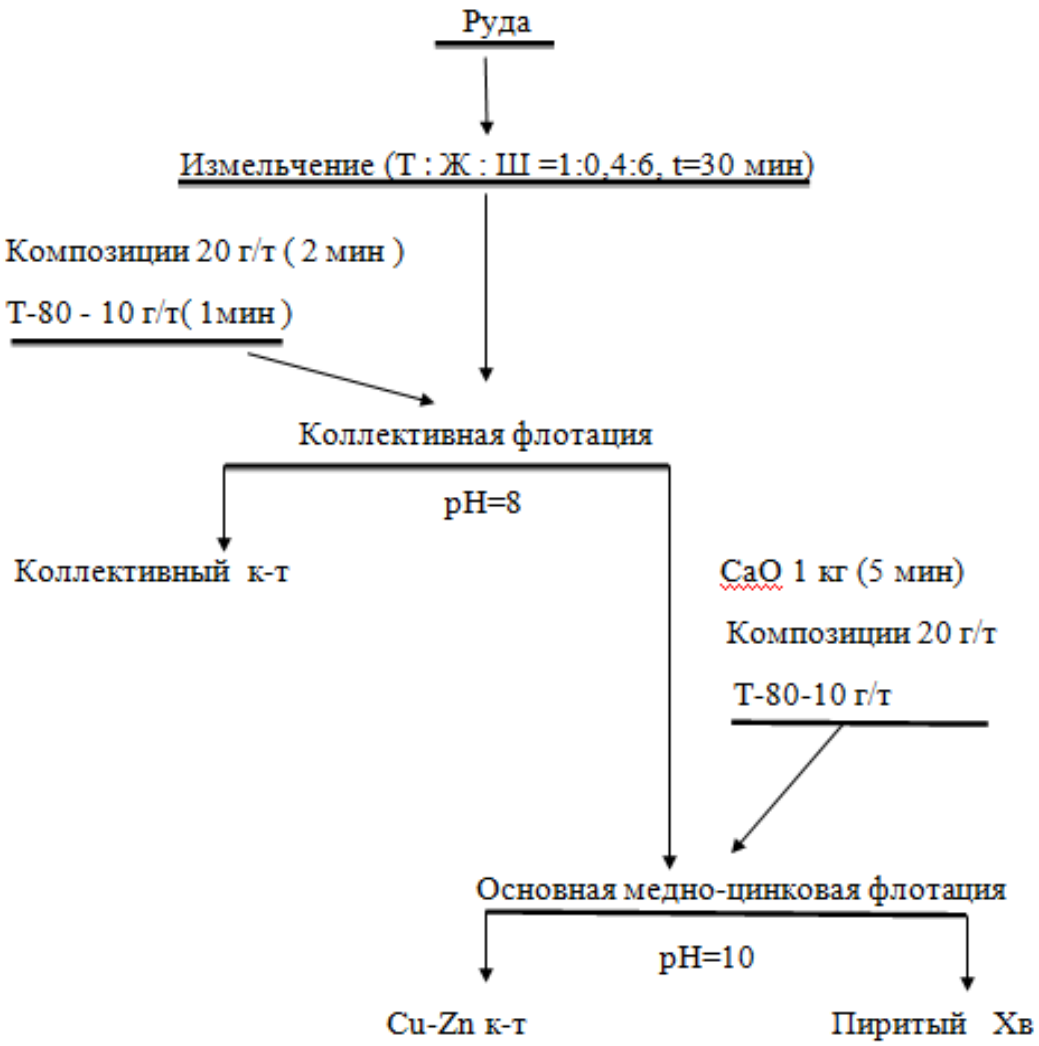


Рисунок 5.1 – Схема флотации медно-цинковые руды

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

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний флотации сульфидной медно-цинковой руды приведены в таблице 5.1 и 5.3.

5.2. Коллективная флотация колчеданной медно-цинковой руды

В таблицах 5.1 и 5.3 приведены обобщенные результаты укрупненно-лабораторных испытаний флотации медно-цинковой руды с использованием тиольных собирателей и их композиций. В таблице 5.1 приведены технологические показатели коллективой флотации. Извлечение в концентраты рассчитаны от руды.

Таблица 5.1 – Технологические показатели коллективой флотации сульфидной медно-цинковой руды

№,№ опыта	Содержание в руде, %			Выход, %	Содержание в концентрате коллективной флотации			Извлечеие в концентрате коллективной флотации		
	Cu,%	Fe,%	Zn,%		Cu,%	Fe,%	Zn,%	Cu,%	Fe,%	Zn,%
1	1.39	23.73	0.78	10.72	2.12	35.60	0.31	16.34	16.09	4.26
2	1.21	22.70	0.50	10.32	4.78	34.54	1.02	40.66	15.70	21.15
3	1.13	22.10	0.93	26.97	2.55	35.55	0.69	60.97	43.38	20.09
4	1.02	21.27	0.95	16.58	1.89	35.84	0.54	30.63	27.94	9.41
5	1.21	21.42	0.48	21.22	2.99	35.39	0.50	52.51	35.07	22.21
6	1.10	20.21	0.48	14.83	4.77	34.50	1.10	64.25	25.31	34.12
7	1.41	22.17	0.82	30.65	2.41	35.84	0.37	32.52	30.71	8.53
8	1.39	23.20	0.70	8.14	2.24	35.36	0.35	13.15	12.41	4.04
9	1.18	20.13	0.47	19.6	4.33	34.94	1.03	71.75	34.02	43.06
10	1.15	21.84	0.48	12.04	4.12	34.62	0.77	43.10	19.09	19.40
11	1.22	22.02	0.51	13.12	4.76	34.30	1.06	51.12	20.44	27.19
12	1.20	20.65	0.49	18.69	4.11	35.13	0.91	64.24	31.80	35.00
13	1.38	22.12	0.62	4.09	3.02	34.73	0.40	8.96	6.42	2.64
14	1.37	21.83	0.73	7.42	2.47	35.86	0.34	13.39	12.19	3.46
15	1.16	20.06	0.46	17.68	4.25	34.74	0.97	64.59	30.62	37.13
16	1.17	21.22	0.51	12.35	5.09	34.42	1.23	53.79	20.02	29.86
17	1.04	21.99	0.44	12.29	4.83	34.09	1.03	56.92	19.05	28.75
18	1.13	21.07	0.54	19.39	4.13	34.84	1.43	71.05	32.06	51.55

Влияние состава композиции собирателей на отношение содержания меди и цинка в коллективном концентрате показано на рисунке 5.2. На рисунке также приведены данные по суммарному извлечению меди, ицинка минус извлечение железа.

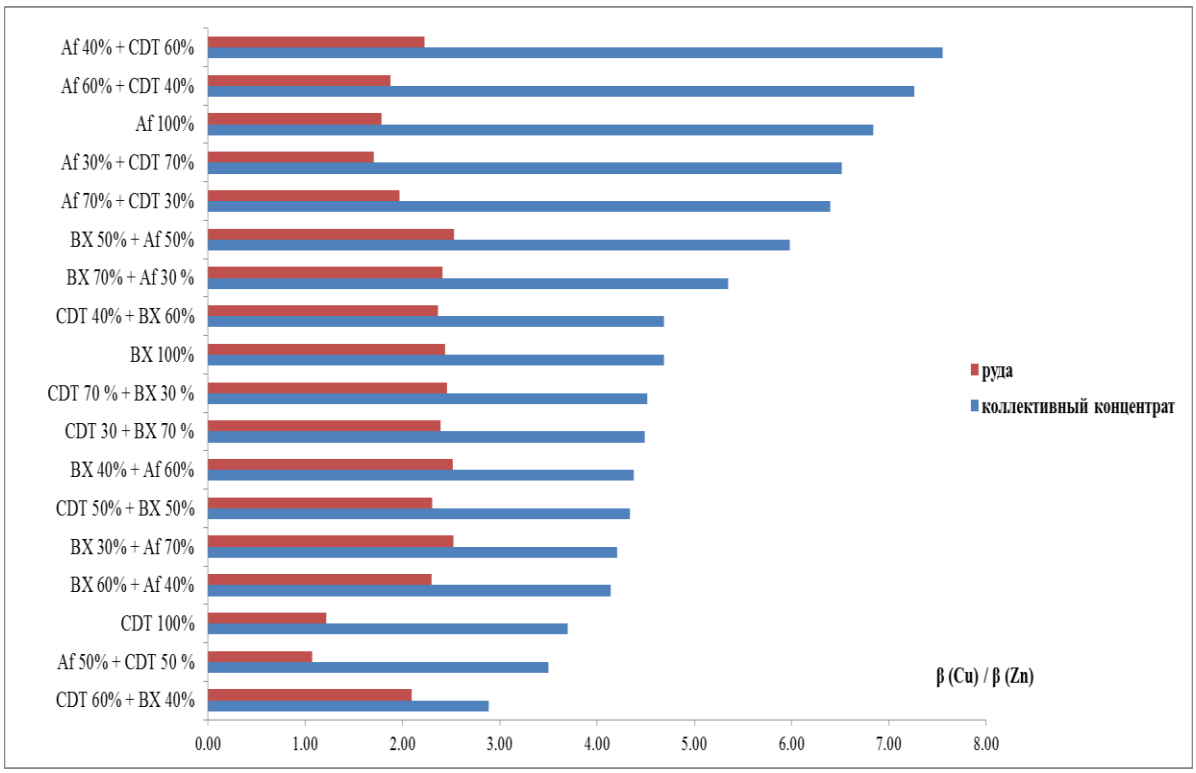


Рисунок 5.2 – Влияние состава композиции собирателей на отношение содержания меди и цинка и суммарное извлечение меди и цинка минус железа в коллективный концентрат

Наилучшее извлечение $\varepsilon_{Cu+Zn-Fe}$= 90,54% в коллективном цикле флотации наблюдалось при использовании композиции CDT 60% + BX 40%. Для этого случая отношение β (Cu/Zn) = 2,89, то есть было минимальным.

В качестве базового режима выбран реагентный режим с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената калия. В соответствии с этим режимом $\varepsilon_{Cu+Zn-Fe}$= 46,11%, причем β (Cu/Zn) = 4,69.

Анализ показал, что суммарное извлечение по испытуемому режиму было на 44,43% выше по сравнению с базовым реагентным режимом.

Влияние состава композиции собирателей на отношение содержания железа и меди в коллективном концентрате показано на рисунке 5.3. На рисунке также приведены данные по суммарному извлечению меди, цинка минус извлечение железа.

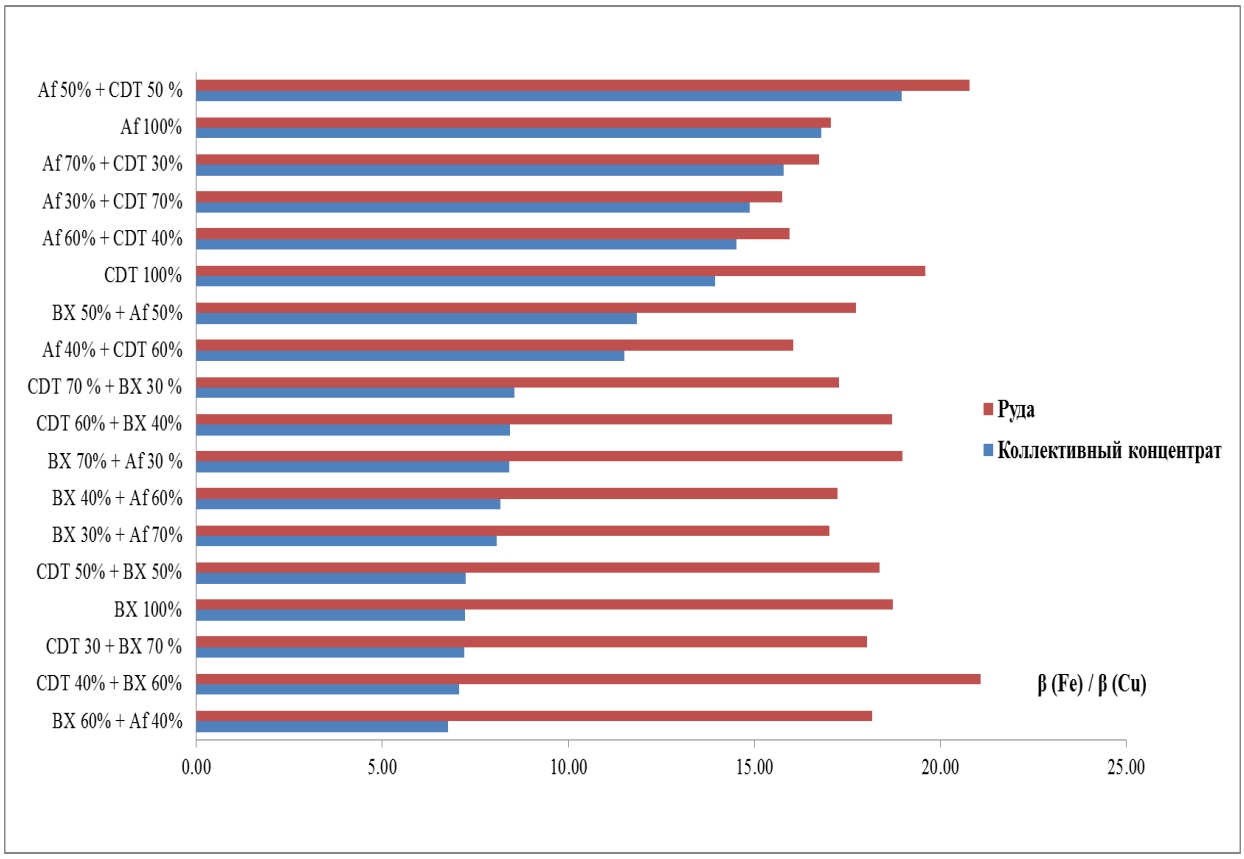


Рисунок 5.3 – Влияние состава композиции собирателей на отношение содержания железа и меди и суммарное извлечение меди и цинка минус железа в коллективный концентрат

При использовании композиции CDT 60% + BX 40% отношение содержания железа к меди составило β (Fe/Cu) = 8,44. Когда в качестве собирателя использовали бутиловый ксантогенат калия отношение железа к меди составило β (Fe/Cu) = 7,23.

Влияние состава композиции собирателей на отношение содержания железа и цинка в коллективном концентрате показано на рисунке 5.4. На рисунке также приведены данные по суммарному извлечению меди, ицинка минус извлечение железа.

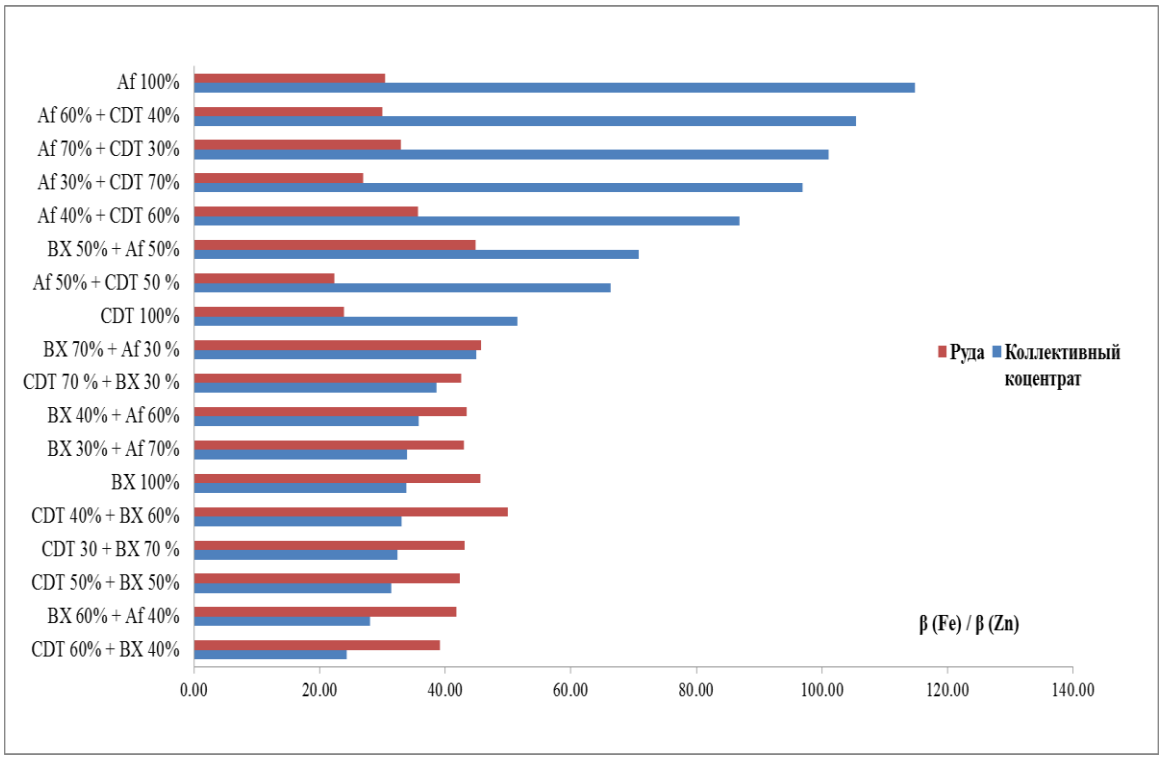


Рисунок 5.4 – Влияние состава композиции собирателей на отношение содержания железа и цинка и суммарное извлечение меди и цинка минус железа в коллективный концентрат

При использовании композиции CDT 60% + BX 40% отношение β (Fe/Zn) = 24,36. Когда в качестве собирателя использовали бутиловый ксантогенат калия, отношение содержания железа к цинку повышалось до β (Fe/Zn) = 33,86.

На основе проведенного анализа разработан реагентный режим флотации сульфидной медно-цинковой руды в коллективном цикле флотации. В соответствии с режимом в качестве собирателя используется композиция, состоящая композиций CDT (12 г/т) и бутилового ксантогената калия (BX, 8 г/т), в качестве пенообразователя – Т-80 (10 г/т).

В качестве базового режима используется режим, при котором в качестве собирателя используется бутиловый ксантогенат калия при расходе 20 г/т и тот же пенообразователь.

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний флотации сульфидной медно-цинковой руды в коллективном цикле флотации приведены в таблице 5.2.

Использование разработанного режима флотации позволило добиться получения коллективного концентрата с извлечением в него меди 71,05%, что на 30,39% выше по сравнению с базовым. Извлечение цинка в коллективный концентрат по предлагаемому режиму флотации в 2,4 раза превышает извлечение цинка по базовому варианту при сопоставимом качестве по меди, цинку и железу.

Таблица 5.2 – Сравнительные показатели базового и предлагаемого режимов для коллективного цикла флотации сульфидной медно-цинковой руды

Реагентнй режим	Расход г/т	Наименование Продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
				Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Базовый	BX20	Коллективный концентрат	10,32	4,78	1,02	34,54	40,66	21,15	15,70
		Хвосты коллективный флотации	89,68	0,80	0,44	21,34	59,34	78,85	84,30
		Руда	100	1,21	0,78	23,73	100	100	100
Испытываемый	CDT12+BX8	Коллективный концентрат	19,39	4,13	1,43	34,84	71,05	51,55	32,06
		Хвосты коллективный флотации	80,61	0,40	0,32	17,76	28,95	48,45	67,94
		Руда	100	1,13	0,54	21,07	100	100	100

Из таблицы 5.2 следует, что разработанный режим флотации, предусматривающий использование в качестве собирателя композиции CDT и бутилового ксантогената калия в коллективном цикле флотации, позволил повысить извлечение меди и цинка в коллективный концентрат при сохранении его качества по сравнению базовым режимом, использующим в качестве собирателя только бутиловый ксантогенат калия. Об этом свидетельствуют более высокие суммарные извлечения меди, цинка с вычетом извлечения железа в коллективный концентрат (90,54%) по предлагаемому режиму и низкие (46,11%) по базовому режиму.

5.3. Медно-цинковая флотация колчеданной медно-цинковой руды

В таблице 5.3 приведены технологические показатели флотации сульфидной медно-цинковой руды в медно-цинковом цикле флотации.

Таблица 5.3 – Технологические показатели флотации сульфидной медно-цинковой руды в медно-цинковом цикле флотации

№, № опыта	Содержание в хвосте после коллективная флотация, %			Выход,%	Содержание в концентрате медно-цинковой флотации			Извлечеие в концентрате медно-цинковой флотации		
	Cu,%	Fe,%	Zn, %		Cu,%	Fe,%	Zn, %	Cu,%	Fe,%	Zn,%
1	1.30	22.30	0.84	40.31	2.68	33.28	1.50	77.67	56.54	77.53
2	0.80	21.34	0.44	22.98	2.58	34.96	1.33	48.89	35.39	61.43
3	0.60	17.13	1.01	24.82	1.56	34.06	2.71	34.33	38.25	72.62
4	0.85	18.37	1.03	33.68	1.96	34.24	2.22	64.51	54.22	78.57
5	0.73	17.66	0.47	22.45	2.23	34.83	1.43	41.43	36.50	67.18
6	0.46	17.72	0.37	26.58	1.26	34.79	1.03	30.43	45.76	57.29
7	1.17	18.96	0.93	30.65	2.82	33.46	2.13	61.40	46.27	79.25
8	1.31	22.12	0.74	37.84	2.91	34.54	1.43	79.44	56.35	76.79
9	0.42	16.52	0.33	27	1.02	34.76	0.89	23.28	46.62	51.25
10	0.74	20.09	0.44	25.71	2.16	35.28	1.28	48.25	41.55	68.88
11	0.69	20.16	0.43	26.03	1.92	35.05	1.22	40.91	41.45	62.10
12	0.53	17.32	0.39	25.43	1.44	35.10	1.11	30.62	43.23	58.10
13	1.31	21.58	0.63	39.98	2.86	34.56	1.34	82.93	62.47	86.52
14	1.28	20.70	0.76	37.94	2.88	33.81	1.61	79.82	58.77	83.79
15	0.50	16.90	0.35	26.72	1.25	34.85	0.92	28.72	46.43	53.24
16	0.62	19.36	0.41	30.20	1.54	35.50	1.01	39.81	50.52	59.98
17	0.51	20.30	0.36	29.73	1.18	35.13	0.88	33.63	47.49	59.40
18	0.40	17.76	0.32	29.59	0.93	34.94	0.76	24.42	49.07	41.81

На основе проведенного анализа разработан реагентный режим флотации сульфидной медно-цинковой руды в медно-цинковом цикле флотации. В соответствии с режимом в качестве собирателя используется композиция, состоящая из бутилового дитиофосфата натрия (8 г/т) и CDT (12 г/т), в качестве пенообразователя – Т-80 (10 г/т), флотация ведется в известковой среде – CaO (1 кг/т).

В качестве базового режима используется режим, при котором в качестве собирателя дозируется бутиловый ксантогенат калия. Расходы остальных флотационных реагентов аналогичны предыдущему режиму флотации.

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний флотации сульфидной медно-цинковой руды в медно-цинковом цикле флотации по разработанному (испытываемому) и базовому режимам приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Сравнительные показатели базового и предлагаемого режимов для медно-цинкового цикла флотации сульфидной медно-цинковой руды.

Реагентный режим	Расход г/т	Наименование Продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
				Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Базовый	BX20	Cu-Zn концентрат	22,98	2,58	1,33	34,96	48,89	61,43	35,39
		Хвосты Cu-Zn флотации	66,70	0,19	0,13	16,65	10,45	17,43	48,92
Испытыва-емый	Af8+CDT12	Cu-Zn концентрат	39,98	2,86	1,34	34,56	82,93	86,52	62,47
		Хвосты Cu-Zn флотации	55,93	0,20	0,12	12,30	8,11	10,84	31,11

Результаты флотации показали, что извлечение меди и цинка по разработанному режиму (82,93% и 86,52%) значительно превышали

извлечения меди и цинка по базовому (48,89% и 51,43%). Качество медно-цинкового концентрата по разработанному режиму в части содержания меди на 0,28% превышало качество, полученное при базовом режиме. По содержанию цинка и железа в медно-цинковом концентрате результаты были близкими в обоих случаях.

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

Выводы по главе 5

1. В коллективном цикле флотации использование в качестве собирателя композиции CDT и бутилового ксантогената калия (CDT (12 г/т)+BX (8 г/т)) позволило повысить извлечение меди и цинка в коллективный концентрат при сохранении качества по сравнению с использованием в качестве собирателя только бутилового ксантогената калия. Об этом свидетельствуют суммарные извлечения меди, цинка с вычетом извлечения железа в коллективный концентрат 90,54% по предлагаемому режиму и 46,11% по базовому режиму.

2. В медно-цинковом цикле флотации лучшие технологические показатели достигнуты при использовании в качестве собирателя композиции бутилового дитиофосфата натрия и CDT (Af (8 г/т) + CDT (12 г/т)), суммарное извлечение меди, цинка за вычетом извлечения железа в медно-цинковый концентрат составило 106,98%, что больше извлечения по сравнению с базовым режимом 74,93%.

3. Разработан реагентный режим флотации колчеданных руд с использованием композиции собирателей в коллективном и медно-цинковом

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

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

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии, под научн. ред/ А.Г.Бетехтин, Б.И. Пирогов, Б.Б. Шкурск – М.: КДУ, 2007. – 721 с.

2. Адамов Э. В. Технология руд цветных металлов/ Э. В .Адамов – М.: МИСиС, 2007. – 515 с.

3. Suzette M.K. Mineral commodity summaries/ M.K. Suzette, J. Sally – Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2016. – 202 p.

4. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения/ А.А. Абрамов – М.: МГГУ, 2008. – 710 с.

5. Бочаров В.А. Технология обогащения полезных ископаемых: В2т. Т.1: 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. – 472 с.

6. Bulatovic S.M. Handbook of Flotation Reagents Chemistry Theory and Practice, Flotation of Sulfide Ores, Volume-1/ S.M. Bulatovic – Petersborough, Ontario, Canada.: Elsevier-Science. 2007. – 446 p.

7. 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/ A.P. Chandra //Advances in Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 145, – p. 97–110.

8. Finkelstein N.P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review / N.P. Finkelstein // International Journal of Mineral Processing. – 1997. – Vol. 52. – p. 81–120.

9. Dichmann T.K. The role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity/ T.K. Dichmann, J.A. Finch // Minerals Engineering. – 2001. – Vol. 4. Iss. 2. – p. 217–225.

10. Митрофанов С.И. Селективная флотация / С.И. Митрофанов – М.: Недра, 1967. – 584 с.

11. Богданов О.С. Теория и технология флотации руд/ О.С. Богданов, И.И. Максимов, А.К. Поднек – М.: Недра, 1990. – 363 с.

12. Бочаров В.А. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов/ В.А. Бочаров, М.Я. Рыскин – М.: Недра, 1993. – 305 с.

13. Шубов Л.Я. Запатентованные флотационные реагенты: Справочное пособие / Л.Я. Шубов – М.: Недра, 1992. – 362 с.

14. Богуш И.А. Кристалломорфологический анализ пирита из руд Комсомольского медно-колчеданного месторождения/ И.А. Богуш // ЗВМО. – 1991. – 120. – №3. – С. 43-48.

15. Самбаллхундэв Ц. Кристалломорфология пирита из скарнов и магнетитовых руд Сарбайского месторождения / Ц. Самбаллхундэв // ЗВМО. – 1998. – №3, – С. 295-300.

16. Прохоров В.Г. Пирит (к геохимии, минералогии, экономике и промышленному использованию)/ В.Г. Прохоров – Новосибирск: Наука, 1970. – 188 с.

17. Авдохин В.М. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения/ В.М.Авдохин, А.А. Абрамов – М.: Недра, 1989. – 232 с.

18. Чантурия В. А. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации/ В. А. Чантурия, В. Е. Вигдергауз – М.: ИД «Руда и Металлы», 2008. – 272 с.

19. Абрамов А.А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов / А.А. Абрамов – М.: Горная книга, 2010. – 607 с.

20. Рябой В.И. Применение аэрофлотов при флотации руд/ В.И. Рябой, В.А. Шендерович, В.П. Кретов// Обогащение руд. – 2005. – № 6. – С. 43–44.

21. Плаксин И.Н. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минерала с их флотационными свойствами/И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия// Труды VIII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых. – Л.: Механобр, – 1968. – Т. 2. – С. 1–8.

22. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. / А.А. Абрамов – М.: Недра, 1978. – 280 с.

23. Игнаткина В.А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: 25.00.13/ В.А. Игнаткина – М.,2011– 46 с.

24. 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.

25. Игнаткина В.А. Выбор селективных собирателей при флотации сульфидных минералов / В.А .Игнаткина // Цветные металлы. – 2009. – № 6. – С.4 – 7.

26. Пунцукова Б.Т. Повышение селективности флотации колчеданных медно-цинковых руд с использованием сочетания ионогенных и неионогенных сульфгидрильных собирателей: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: 25.00.13/ Б.Т. Пунцукова – М.,2010 – 30 с.

27. Игнаткина В.А. Исследования селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматом/ В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Б.Т. Пунцукова, Д.А. Алексейчук// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. –2010. –№ 3 –С. 105–115.

28. Ignatkina V.A. Combinations of different-class collectors in selective sulphide-ore flotation/ V.A. Ignatkina, V.A. Bocharov, B.T. Tubdenova (Puntsukova). // Journal of Mining Science, Springer New York. – 2010. –vol. 46. –No. 1 – p. 82–88.

29. Ignatkina V.A. Analysis of selectivity of thionocarbamate combinations with butyl xanthate and dithiophosphate/ V.A. Ignatkina, V.A. Bocharov, B.T. Puntsukova, D.A. Alekseychuk// Journal of Mining Science, Springer New York. – 2010. –vol. 46. –No. 3–p. 324–332.

30. Бочаров В.А. Исследование применения ионогенных и неионогенных собирателей для повышения селективности флотации сульфидных руд/ В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, Б.Т. Пунцукова// ГИАБ Обогащение полезных ископаемых. – 2009. – № 14. – С . 456 – 471.

31. Игнаткина В.А. Применение композиций модифицированных собирателей для снижения флотируемости пирита при флотации сульфидных руд/ В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Б.Т. Пунцукова// Материалы международного совещания «Плаксинские чтения». – 2009, Новосибирск, С. 168 – 170.

32. Зимин А.В.Разработка технологии обогащения медно-цинковых руд с предварительной отмывкой класса 5мм / А.В. Зимин, О.И. Скарин, Л.А. Немчинова и др. //Горный журнал. – 2010 , выпуск – №10, – С.57– 60

33. Немчинова Л.А. Интенсификация процесса селективной флотации медно-цинковых руд на основе химических и механических методов модифицирования поверхности цинковых минералов: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: 25.00.13/ Л.А. Немчинова – М., 2013 – 30 с.

34. Немчинова Л.А. Совершенствование технологии обогащения медных руд и конвертерных шлаков на обогатительной фабрике ОАО «СВЯТОГОР»/ Л.А. Немчинова, М.И. Ткаченко, Ю.Б. Алексеева // Горный журнал. – 2012г, – № 11. – С. 20–23.

35. Зимбовский И.Г. Современные реагенты-собиратели для флотации медно-цинковых сульфидных руд/ И.Г. Зимбовский// Обогащение углей. Том 2 . Технологии, –2012. – С.117–122.

36. Асончик К.М. Повышение качества медного концентрата при флотации медно-цинковых руд Гайского месторождения / К.М.Асончик // Обогащение руд. — 2006. — №6 — С.7-9.

37. 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. ─ С.16-21.

38. Бочаров В.А. Способ флотации колчеданных пирротино-пиритных руд цветных и благородных металлов/ В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, Л.С. Хачатрян, М. И. Херсонский, А.А. Бондарев, В.Л. Комаровский// Патент 2499633 — 2013.11.27.

39. 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.

40. 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.

41. Рябой В.И. 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.

42. Горячев Б.Е. Принципы использования бутилового ксантогената калия и бутилового дитиофосфата натрия в разных циклах флотации медно-цинковых колчеданных руд / Б.Е.Горячев, Наинг Лин У , А.А.Николаев// (ноу-нау) НИТУ «МИСиС» 11-009-2014 ОИС. 24.04.2014.

43. Khmeleva T.N. Depression mechanisms of sodium bisulphite in the xanthate-induced flotation of copper activated sphalerite / T.N. Khmeleva, J. K. Chapelet, W. M. Skinner, D. A. Beattie // Int. J. Miner. Process. –2006. –Vol. 79. – P. 61–75.

44. Dichmann T. K. The role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity/ T. K. Dichmann, J. A. Finch // Minerals Engineering. –2001. –Vol. 4. – Iss. 2. –P. 217–225.

45. Бочаров В.А. Технология селективной флотации колчеданных медно-цинковых руд / В. А. Бочаров, В. А. Игнаткина, Л.С. Хачатрян, А.Р. Макавецкас, А.А. Бондарев // Горный журнал. –2012. –№ 6. –С. 70–74.

46. Игнаткина В.А. Селективный реагентный режим флотации колчеданной медно-цинковой руды Юбилейного месторождения с использованием сочетания сульфгидрильных собирателей / В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, М.Н. Сабанова, Н.Н. Орехова// Цветные металлы. – 2012. –№ 2. –С. 16–20.

47. Ignatkina V.A. Influence of sulfhydryl collectors on formation of copper-ion-bearing precipitates in aqueous solutions/ V.A. Ignatkina, V. D. Samygin, V.A. Bocharov// Journal of Mining Science. –2009. –Vol. 45. – P. 75–59

48. Ignatkina V. A. Collecting Properties of Diisobutyl Dithiophosphinate in Sulfide Mineral Flotation from Sulfide Ore/ V. A. Ignatkina, V.A. Bocharov, F.G. D'yachkov // Journal of Mining Science. –2013. –Vol. 49. –No 5. –P. 795–802.

49. Николаев А.А. Физико-химические методы исследований флотационных систем/ А.А. Николаев. Лабораторный практикум .–2013. – 73 с.

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

51. Классен В. И. Введение в теорию флотации. 2-е изд./ В. И. Классен, В.А. Мокроусов, М.: Госгортехиздат, – 1959. – 352с.

52. Кондратьев С.А. Минерализация пузырьков во флотационном процессе/С.А. Кондратьев// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. –2004. –№ 1. –С. 99–107.

53. Verrelli D.I. Particle–bubble interaction and attachment in flotation/ D.I. Verrelli, P.T.L. Koh, A.V. Nguyen // Chemical Engineering Science. –2011. –Vol. 66, –Iss. 23. –P. 5910–5921.

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

55. Бочаров В.А. Технология кондиционирования и селективной флотации руд цветных металлов/ В.А. Бочаров, М.Я. Рыскин. – М.: Недра, 1993. – 305 с.

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

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

58. Николаев А.А. Исследование кинетики флотации сфалерита и пирита сочетаниями сульфгидрильных собирателей / А.А.Николаев, Со Ту, Б.Е.Горячев // 11-ая Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых», М:ИПКОН РАН, – 2014. – С. 315-317.

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

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

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

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

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

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

65. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«Утверждаю»
Проректор по науке и инновациям
НИТУ МИСиС.

д.т.н.

М.Р. Филонов

«Утверждаю»
Генеральный директор
АО «СОМЭКС»

А. Ю. Никитин

АКТ

по результатам укрупненных лабораторных испытаний реагентных режимов коллективной и медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды

В НИТУ «МИСиС» выполняются работы по совершенствованию реагентного режима коллективного и медно-цинкового циклов флотации колчеданной руды с использованием композиций сульфгидрильных собирателей в рамках прикладные научных исследований Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» и теме «Комбинированная технология комплексной переработки трудообогатимых руд и техногенного сырья цветных н благородных металлов» (RFMEF157514X0085).

В соответствии с соглашением о предоставлении субсидии №14.575.21.0085 от 20.10.2014 результаты научно-технической деятельности, полученные в рамках данного проекта, передаются Индустриальному партнеру АО «СОМЭКС» для коммерциализации результатов работы на территории Российской Федерации.

С целью повышения извлечения меди, цинка в коллективный и медно-цинковый концентраты в НИТУ «МИСиС» предложено использовать композиции сульфгидрильных реагентов-собирателей, применеиие которых в лабораторных условиях дало положительный технологический эффект.

В 2015 г. проведены укрупненные лабораторные испытания композиций сульфгидрильных собирателей для флотации колчеданной медно-цинковой руды одного из месторождений России.

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

1. Коллективный цикл флотации.

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

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

2. Медно-цинковый цикл флотации.

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

Испытываемый . Композиция дибутиловый дитиофосфат натрия (8 г/т) и CDT (12 г/т), Т-80 (10 г/т).ам:

Таблица 1 – Сравнительные показатели базового и предлагаемого режимов для коллективного цикла флотации сульфидной медно-цинковой руды

Реагентнй режим	Расход г/т	Наименование Продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
				Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Базовый	BX20	Коллективный концентрат	10,32	4,78	1,02	34,54	40,66	21,15	15,70
		Хвосты коллективный флотации	89,68	0,80	0,44	21,34	59,34	78,85	84,30
		Руда	100	1,21	0,78	23,73	100	100	100
Испытываемый	CDT12+BX8	Коллективный концентрат	19,39	4,13	1,43	34,84	71,05	51,55	32,06
		Хвосты коллективный флотации	80,61	0,40	0,32	17,76	28,95	48,45	67,94
		Руда	100	1,13	0,54	21,07	100	100	100

Таблица 2 – Сравнительные показатели базового и предлагаемого режимов для медно-цинкового цикла флотации сульфидной медно-цинковой руды

Реагентный режим	Расход собирателя, г/т	Наименование Продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
				Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Базовый	BX20	Cu-Zn концентрат	22,98	2,58	1,33	34,96	48,89	61,43	35,39
		Хвосты Cu-Zn флотации	66,70	0,19	0,13	16,65	10,45	17,43	48,92
Испытыва-емый	Af8+CDT12	Cu-Zn концентрат	39,98	2,86	1,34	34,56	82,93	86,52	62,47
		Хвосты Cu-Zn флотации	55,93	0,20	0,12	12,30	8,11	10,84	31,11

От НИТУ «МИСиС»
профессор кафедры ОПИ
к.т.н.

Д.В. Шехирев

От АО «СОМЭКС»
главный конструктор
руководитель работ по ФЦП от ИП

П. А. Межевов