

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

ПЬЕ ЧЖО ЧЖО

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

Специальность 2.8.9 - Обогащение полезных ископаемых

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Горячев Борис Евгеньевич

Москва–2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. изучить взаимодействие поверхности минералов сфалерита и пирита с продуктами гидролиза и диссоциации железного купороса - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и медного купороса - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методами рентгено-флюоресцентной спектроскопии и измерения дзета-потенциала, определяющее сорбцию собирателя на поверхности сфалерита и пирита,
2. изучить влияние продуктов гидролиза и диссоциации медного и железного купоросов на гидрофобизацию поверхности таблеток, изготовленных из порошков сфалерита и пирита, в растворах бутилового ксантогената калия,
3. изучить влияние pH водных растворов реагентов-модификаторов поверхности сфалерита и пирита на окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы перед подачей их в медно-цинковую флотацию,
4. с использованием симплекс-планирования экспериментов провести моделирование зависимости технологических показателей флотации медно-цинковой колчеданной руды от соотношения реагентов-модификаторов в их смеси при постоянном общем ее расходе для определения оптимального состава смеси, обеспечивающего, максимальные извлечения меди и цинка в концентраты флотации.

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

Научная новизна:

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

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

Практическое значение:

На основании экспериментальных данных флотации руды показано, что введение смеси железного и медного купоросов в соотношении $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50 г/т железного купороса + 50 г/т медного купороса) во флотационную пульпу медно-цинковой флотации, при селекции коллективного медно-цинкового концентрата приводит к извлечению меди в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации, равному 76,6%, и цинка в цинковый продукт той же флотации 70% от руды.

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

На защиту выносятся:

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

2. Установленные закономерности взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с медь- и железосодержащими ионами, образующимися в растворах железного и

медного купоросов и их смеси, полученные в результате измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя на поверхности указанных минералов,

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

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

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

Апробация работы

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

Публикации

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

Достоверность результатов

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

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлены основные характеристики медно-цинковых руд, включая их химический состав, составные минералы, технологические свойства медно-цинковых руд, проанализированы методы обработки и реагентные режимы при флотации медно-цинковых руд.

Медно-цинковые колчеданные руды месторождений, расположенных в России, являются одними из самых сложных объектов для флотационного обогащения. Высокое содержание пирита в руде (до 85–90%) и мелкие, неправильной формы взаимопрорастания сульфидных минералов друг с другом и с образующими породу минералами делают их особенно трудными для обогащения.

Уральские месторождения отличаются самыми богатыми запасами медно-цинковых руд в России. Основным компонентом этих руд является пирит. Минералы руд представлены в основном халькопиритом, сфалеритом и пиритом, концентрация которого может достигать 90%. Содержание других сульфидов, таких как халькопирит, борнит, ковеллин, халькозин и сфалерит, достигает 15-20%. Пустая порода состоит из серицита, хлорита, барита и кварца. Массовая доля меди в рудах в среднем лежит в пределах 0,5-0,7%; массовая доля Zn - 0,8-1,0 %. По количеству слагающих их сульфидов (содержанию серы в медно-цинковом типе руд выделяют сплошные (более 35 % серы) и вкрапленные (до 35 % серы) руды.

При флотации медно-цинковых руд используют как прямую селективную, так и коллективно-селективные схемы. Выбор технологической схемы осуществляется на основе анализа минералогического состава руды, типа включений, степени окисления сульфидных минералов, содержания пирита и вторичных сульфидов меди, а также степени природной активации сфалерита.

Схема прямой селективной флотации. Для переработки первичных вкрапленных и сплошных руд с низким содержанием вторичной меди, низкой активацией цинковой обманки и потенциальным освобождением минералов без чрезмерного измельчения (обычно 60-70% класса $-0,074$ мм) используется флотационный процесс для последовательного получения медных, цинковых и пиритовых концентратов. В России прямая селективная флотация для медно-цинковых руд используется на Сибайской обогатительной фабрике, в Канаде - на фабриках «Руттен», «Фокс», «Экстол» и «Квемонт». Такие схемы также используются на фабриках в США, Финляндии, Японии и Норвегии.

Схема коллективно-селективной флотации. При переработке медно-цинковых руд с высоким содержанием вторичных сульфидов меди применяют коллективно-селективные флотационные схемы. Коллективно-селективная схема флотации медно-цинковых руд применяется на Гайской и Учалинской обогатительных фабриках, где перерабатываются сплошные и вкрапленные медно-цинковые руды.

В разных циклах флотации используются сульфид натрия (Na_2S) и цинковый купорос ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) для депрессии флотации сфалерита, известь (CaO) - для подавления пирита. В процесс дозируется бутиловый ксантогенат калия, вспениватель – Т-92, МИБК, медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в качестве активатора сфалерита.

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

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

Во второй главе приведены материалы и методы исследований.

Изучение состояния поверхности сфалерита и пирита после обработки водными растворами железного купороса, медного купороса и их смеси проводилось с использованием метода рентгено-флуоресцентной спектроскопии путем измерения интенсивности $K\alpha$ -линий меди, железа и цинка на спектрометре «ElvaX» при токах рентгеновской трубки 3, 5, 7, 10 и 12 мкА.

Порошок сфалерита или пирита был перемешан в течение 5 минут с 25 мл дистиллированной воды или 25 мл раствора с концентрацией 8 мг/л железного, или медного купоросов или их смеси, что соответствует расходу этих реагентов во флотации 100 г/т руды. После чего порошок фильтровался и сушился на воздухе при комнатной температуре. Подготовленные таким образом сухие пробы пирита и сфалерита помещались в кюветы спектрометра и были измерены интенсивности $K\alpha$ -линий меди, железа и цинка.

Изучение состояния водных растворов реагентов-модификаторов, используемых в работе, таких, как железный купорос, медный купорос и их смесь изучалось с применением рН – метрии, Red/Ox – метрии и кондуктометрии. Суспензии гидроксидов железа(III) и гидроксида меди(II) образовывались при дозировании исходных растворов железного и медного купоросов в реактор с водой со значениями рН 6.7 – 7.1. и окислительно-восстановительного потенциала +152,5 мВ. Объем реактора составлял 0.5 литра. Используемые исходные растворы каждого из купоросов имели концентрацию 10 г/л. При добавлении в реактор 5 мл раствора железного купороса его начальная концентрация составляет 100 мг/л или $3.6 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л. Начальная концентрация медного купороса тоже составляла 100 мг/л или $4 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л. Суспензии гидроксидов железа (III) и гидроксида меди (II) образовывались при дозировании исходных растворов железного и медного купоросов в реактор с водой и с суспензией гидроксида кальция. В этом случае сначала в реактор с 500 мл воды добавлялось 500 мг оксида кальция. Затем, в суспензию гидроксида кальция вводят раствор железного купороса или медного купороса в объеме от 1 мл до 10 мл. Для их исследования использовались кондуктометр «Анион-4100» и рН-метр-иономер «ЭКСПЕРТ-001». Данные исследования проводились с целью определения исходного состояния жидкой фазы флотационной пульпы при взаимодействии продуктов гидролиза и диссоциации железного и медного купоросов с минералами меди, цинка и пирита в коллективном цикле флотации колчеданной медно-цинковой руды.

Для изучения взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с медь- и железосодержащими ионами, образующимися в растворах железного и медного купоросов, были проведены измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя на поверхности указанных минералов. Навеска порошка сфалерита или пирита массой 1 г. с размером частиц -0,074 была перемешана в 50 мл либо дистиллированной воды, либо в растворе железного или медного купоросов, или их смеси, в течение 5 минут. Раствор медного купороса или железного купороса в ячейке, имел концентрацию 2мг/л. Указанная концентрация каждого из купоросов принята из условия соответствия их количества, приходящегося на 1 грамм минерала, исходя из расхода 100 г/т минерала.

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

Приготовленная таким образом минеральная суспензия фильтровалась, и помещалась в электрохимическую ячейку для измерений дзета-потенциала, которая заполнялась дистиллированной водой.

Изучение влияния металлосодержащих реагентов-модификаторов на гидрофобизацию сфалерита и пирита бутиловым ксантогенатом калия. В качестве твердого тела использовалась таблетка спрессованного порошка сфалерита и пирита, крупностью -0,044 + 0 мм и массой 2 г, предварительного обработанного раствором либо железного купороса, либо медного купороса, либо их смесью с концентрацией 80 мг/л. Таблетка помещалась в стеклянную кювету, в которую заливалась либо дистиллированная вода, либо раствор бутилового ксантогената калия заданной концентрации. Время контакта таблетки с раствором составляло 10 минут. Затем на поверхность таблетки была нанесена капля органической жидкости ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга), и измерен краевой угол смачивания с помощью цифрового микроскопа **Levenhuk «DTX 90»**, который подключен к компьютеру через USB-кабель.

Методика проведения флотационных опытов с получением коллективного медно-цинкового концентрата

Флотационные исследования проводились на частных пробах руды массой 250 г, приготовленных из валовой пробы руды 40 кг. Размер кусков руды уменьшился до необходимой флотационной крупности путем дробления и измельчения до крупности 80% кл. -0.074 мм. Флотация I («медная головка» и флотация II (основная медно-цинковая флотация) проводились в «голодном режиме» по собирателю (расход БКК 10 г/т). Флотация II велась в известковой среде (расход извести 2000 г/т) с добавлением исследуемых реагентов-модификаторов – медного, цинкового и железного купоросов и их двойных и тройных смесей с их общим расходом 100 г/т. Расход соснового масла в обе флотации составлял 56 г/т. На рисунке 1 изображена схема и реагентный режим проведения лабораторных исследований флотации медно-цинковой руды.

При проведении флотационных опытов и расчета моделей для оптимизации ведения

основной медно-цинковой флотации использовался симплекс–решётчатый план Шеффе {3,4}. План Шеффе (Рис.2) был применен для установления зависимости между функцией отклика (выход, содержание и извлечение металлов в концентрат флотации II) и тремя переменными (расход железного купороса x_1 , расход цинкового купороса x_2 и расход медного купороса x_3) во флотации II.

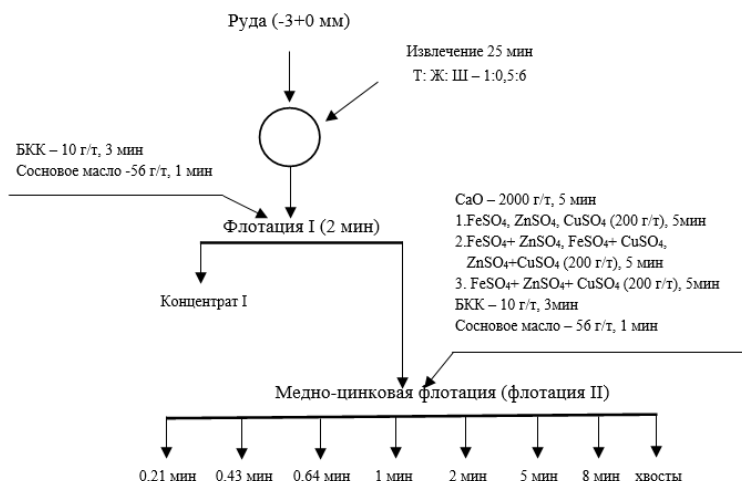


Рисунок 1 – Схема коллективной медно-цинковой флотации руды

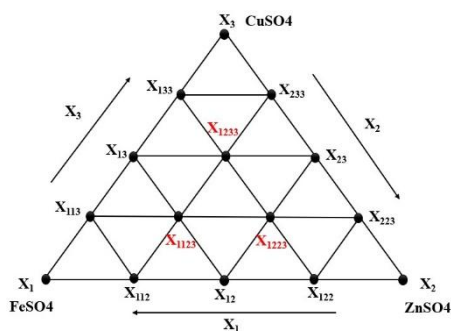


Рисунок 2 – Решётчатый план Шеффе {3,4}

Методика проведения селекции коллективного медно-цинкового концентрата.

В данной серии опытов проводилось разделение коллективного медно-цинкового концентрата с получением медно-пиритного концентрата и цинкового продукта. В данном случае основная медно-цинковая флотация проводилась на частных пробах руды массой 1000 г, приготовленных из валовой пробы руды 40 кг. Крупность подготовленного к медно-пиритной флотации коллективного медно-пиритного концентрата составляла 90% класса - 0.044 мм. Все флотационные опыты проводились с использованием бутилового ксантогенат калия, соснового масла и извести при «голодном» режиме флотации с расходом собирателя 10 г/т, пенообразователя 56 г/т и регулятора среды - извести 2000 г/т в операциях флотации. Введение смеси железного и медного купороса при их общем расходе 100 г/т осуществлялось во флотацию II (медно-цинковая флотация). Конечным продуктом медно-цинкового цикла флотации явились объединенный концентрат флотаций I и II (основной медно-цинковый концентрат) и отвальные хвосты. Десорбция собирателя с медно-цинкового концентрата проводилась с использованием сернистого натрия 2000 г/т и

активированного угля 300 г/т. Далее проводилось сгущение концентрата с добавлением сернистого натрия 500 г/т. Затем коллективный концентрат доизмельчался до крупности 90% кл. -0.044 мм с добавлением извести (800 г/т), а затем обрабатывался сернистым натрием (300 г/т), цинковым купоросом (4000 г/т) и известью (350 г/т). Подготовленный таким образом концентрат флотировался в медно-пиритной флотации с получением медно-пиритного концентрата пенным и цинкового продукта камерным продуктами. Медно-пиритная флотация велась при двух реагентных режимах. Отличие второго реагентного режима от первого заключалось в том, что в селективную флотацию основного коллективного медно-цинкового концентрата помимо указанных выше реагентов, добавлялся бутиловый ксантогенат калия (2 г/т). Конкретные расходы реагентов указаны на схеме рисунка 3.

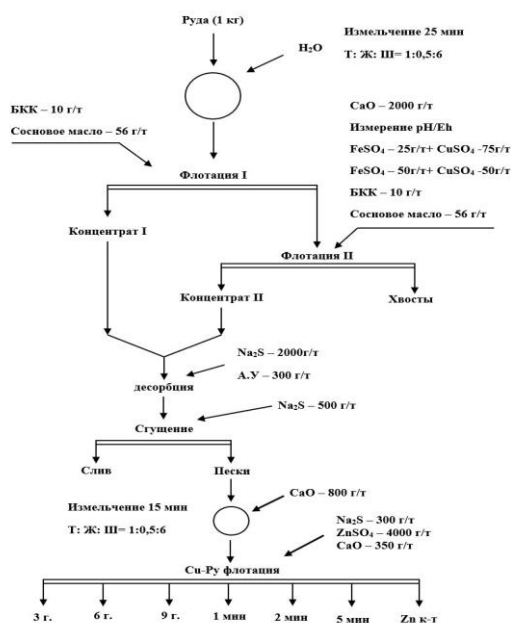


Рисунок 3 – Схема селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата

В третьей главе представлены результаты различных физических и физико-химических исследований процесса взаимодействия металлосодержащих реагентомодификаторов поверхности двух основных минералов, входящих в состав медно-цинковых колчеданных руд – сфалерита и пирита. Наличие меди, цинка и железа на поверхности тонко измельченных навесок сфалерита и пирита после их взаимодействия с водными растворами железного, медного купоросов устанавливалось с использованием рентгено-флуорисцентной спектроскопии. Состояние водных растворов реагентомодификаторов, используемых в работе, таких как железный купорос, медный купорос и их смесь изучалось с применением pH-, Red/Ox- и кондуктометрии. Для изучения взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с медь- и железосодержащими ионами, образующимися в растворах железного и медного купоросов, были проведены измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя на поверхности указанных минералов в растворах различного состава. В главе также представлены результаты

измерения краевого угла смачивания поверхности таблеток, изготовленных из тонкоизмельченного сфалерита и пирита, в дистиллированной воде и в растворах бутилового ксантогената калия при нанесении на поверхность таблетки капли органической, нерастворимой в воде жидкости (тяжелый газойль каталитического крекинга).

При измерениях **интенсивностей рентгенофлуоресценции сфалерита и пирита**, К-линии спектров меди, железа и цинка соответствуют энергиям 8.046 кэВ для меди, 6.403 кэВ для железа 8.637 кэВ для цинка (рис.4).

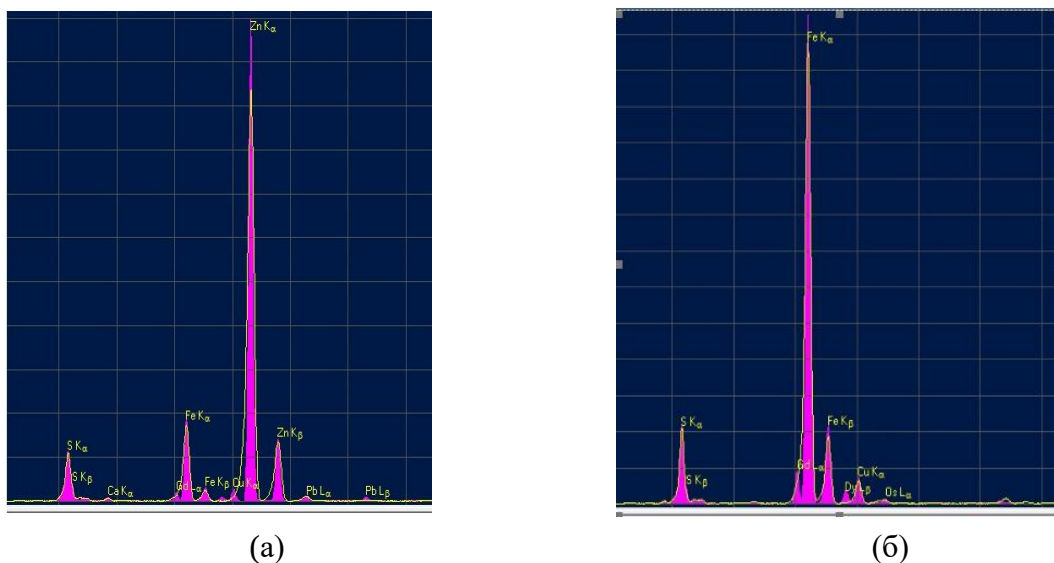


Рисунок 4 – Спектры рентгенофлуоресценции порошков сфалерита (а) и пирита (б), обработанные раствором смеси железного и медного купоросов состава 50%/50%

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при обработке проб порошков сфалерита растворами, содержащими медный купорос наблюдается сорбция катионов меди на поверхности зерен сфалерита. Необходимо отметить, что используемый в данных исследованиях метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии реагирует не только на объемную, но и на поверхностную концентрацию меди в исследованных образцах сфалерита.

Что касается пирита, то наибольшая величина интенсивности К-линии меди наблюдается в случае обработки сфалерита медным купоросом, которая составляет 120893 импульса. При этом, интенсивность той же линии в спектре пирита, обработанного дистиллированной водой, составляет 113776 импульсов, при одинаковом времени облучения образцов и токе 10 мкА. При обработке проб пирита раствором смеси железного и медного купоросов интенсивность К-линии меди меньше, чем у первого и второго образцов.

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

Еще одним подтверждением взаимодействия поверхности зерен сфалерита и пирита с продуктами гидролиза и диссоциации железного и медного купоросов явились результаты

измерения дзета-потенциалов указанных минералов в растворах, содержащих железный и медный купоросы и их смесь. Измерение дзета-потенциалов сфалерита и пирита флотационной крупности проводилось методом электроосмоса. На рисунке 5 представлены результаты измерений. Измерения проводились в растворах следующего состава:

1 – дистиллированная вода, 2 – раствор железного купороса, 3 – раствор медного купороса, 4 – раствор со смесью железного и медного купоросов в соотношении 25%/75%, 5 – раствор со смесью железного и медного купоросов в соотношении 50%/50%.

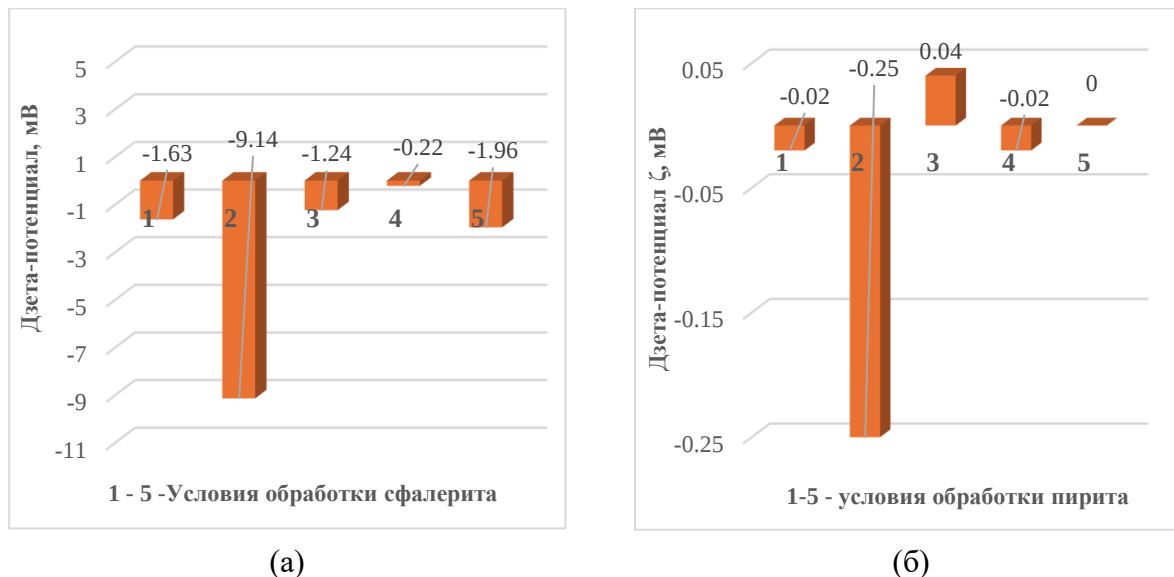
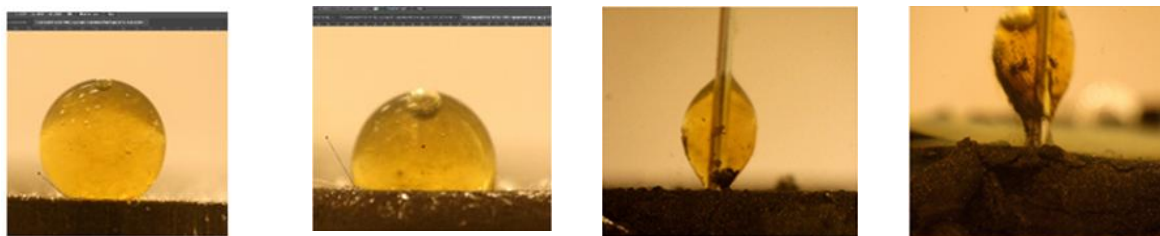


Рис. 5 – Значение дзета-потенциала сфалерита (а) и пирита (б) в растворах различного состава: 1 – минерал в дистиллированной воде, 2 – в растворе железного купороса, 3 – в растворе медного купороса, 4 – в растворе смеси железного и медного купороса в соотношении 0,25 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,75 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 – в растворе смеси железного и медного купороса в соотношении 0,5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,5 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Измерения дзета-потенциала двойного электрического слоя зерен сфалерита и пирита в растворах железного и медного купоросов и их смесей показали различие зарядов поверхности зерен этих минералов по знаку и величине. Для сфалерита дзета-потенциал имеет отрицательное значение, что свидетельствует о положительном заряде самой поверхности его зерен. Такой знак поверхности может способствовать закреплению на поверхности зерен минерала анионных сульфгидрильных собирателей и приводить к флотации сфалерита. В то же время, для пирита наблюдается перезарядка поверхности при введении его зерен в контакт с раствором медного купороса с положительного знака заряда на отрицательный и отсутствие заряда поверхности при обработке пирита смесью железного и медного купоросов при их соотношении в смеси 50%/50%. Поэтому использование раствора железного купороса, раствора медного купороса и смеси этих растворов в процессе флотации может улучшать флотацию сфалерита и ухудшать флотацию пирита.

Полученные закономерности сорбции купоросов меди и железа на поверхности зерен сфалерита и пирита, способствующей закреплению ксантогенат-ионов на поверхности сфалерита подтверждены результатами исследований гидрофобности

поверхности таблеток, изготовленных из порошков указанных минералов, обработанных растворами, состав которых приведен выше. Гидрофобность поверхности таблеток изучалась методом измерения краевых углов смачивания при нанесении на поверхность таблетки капли неполярной органической жидкости в дистиллированной воде, или в растворе бутилового ксантогената калия (рис. 6).



ZnS в дист. воде

ZnS в р-ре БКК

FeS₂ в дист. воде

FeS₂ в р-ре БКК

Рисунок 6 – Фотография капли ГТКК на поверхности таблеток сфалерита и пирита, в дистиллированной воде и в растворе бутилового ксантогената калия

Выполненные исследования показали, что предлагаемая в работе смесь железного и медного купоросов при их соотношении в смеси 50% железного и 50% медного купоросов способствует гидрофобизации поверхности сфалерита бутиловым ксантогенатом калия.

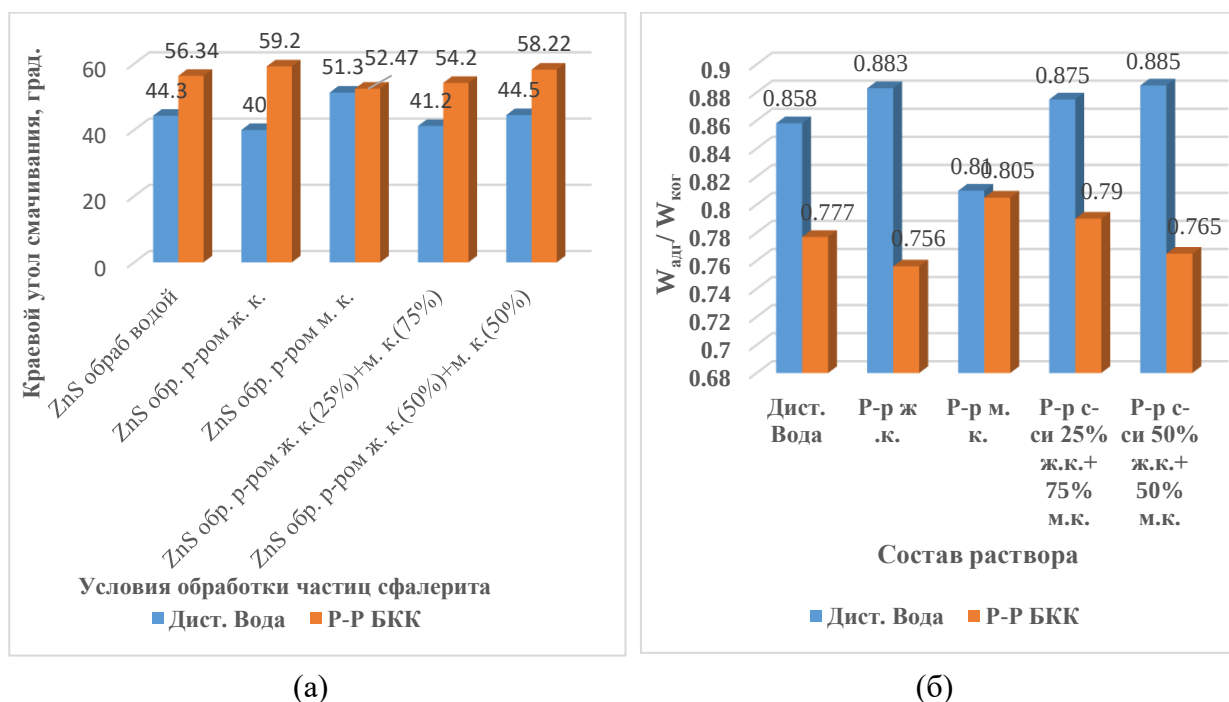


Рисунок 7 – Краевой угол смачивания таблеток сфалерита в дистиллированной воде и растворе бутилового ксантогената калия (а) и соотношение работ адгезии и когезии при смачивании поверхности таблетки сфалерита каплей ГТКК в дистиллированной воде и в растворе бутилового ксантогената калия (б)

Обработка поверхности зерен пирита теми же растворами не приводит к активации поверхности зерен при их дальнейшем контакте с ксантогенат- ионами.

Кроме того, в третьей главе изучено состояние растворов медного и железного купоросов и их смесей при разных значениях рН. Установлено образование осадков

гидроксидов меди и железа при растворении купоросов в воде и в жидкой фазе суспензии гидроксида кальция.

В четвертой главе представлены результаты флотационных исследований и моделирования связи технологических показателей медно-цинковой флотации с относительными долями каждого из металлосодержащих реагентов-модификаторов, таких как железный, цинковый и медный купоросы, в их двойных и тройных смесях, при флотации колчеданной медно-цинковой руды.

Целью лабораторных исследований явилось определение соотношений железного и медного купоросов в их смеси, при котором наблюдается наибольшее извлечение меди и цинка в коллективный медно-цинковый концентрат и получение экспериментальных данных для моделирования взаимосвязи технологических показателей флотацией с составом смеси железного и медного купоросов, дозируемой в коллективную медно-цинковую флотацию:

1. Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов на коллективную медно-цинковую флотацию медно-цинковой колчеданной руды.
2. Моделирование связи технологических показателей обогащения с относительными долями каждого из купоросов меди, цинка и железа в их смеси для операции медно-цинковой флотации колчеданной медно-цинковой руды.

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

Лабораторные флотационные исследования проводились согласно схеме, представленной на рис.1.

Флотация I («медная головка») проводилась с дозированием в нее собирателя и пенообразователя без добавления извести, железного, цинкового и медного купоросов. Во всех трех сериях флотационных экспериментов, флотация руды проводилось в условиях «голодного режима» по собирателю, расход которого составлял 10 г/т, что позволило сфлотировать наиболее флотоактивную часть сульфидов в концентрат флотации. Расход пенообразователя составлял 56 г/т. Для концентрата флотации I, полученный средний уровень извлечения меди из руды составил 55,56%, пирита – 20% и цинка – 25,3% при содержании меди в концентрате 3,08%, и цинка — 2,23%. Анализ результатов флотации I («медной головки») показал, что флотация меди протекала наиболее неустойчиво по сравнению с флотацией пирита и сфалерита. При этом, в данной операции, именно минералы меди характеризуются большей обогатимостью по сравнению со сфалеритом. Выбор «голодного» режима флотации по собирателю обусловлен необходимостью флотации наиболее флотоактивной части сульфидов, составляющих руду.

Как следует из схемы флотации (рис.1), питанием медно-цинковой флотации явились хвосты флотации I. Медно-цинковая флотация также проводилась в «голодном режиме» по собирателю (расход БКК 10 г/т) в известковой среде (расход извести 2000 г/т) и с добавлением реагентов-модификаторов при их общем расходе 100 г/т руды. Расход соснового масла во флотацию составлял 56 г/т. Порядок подачи реагентов в медно-

цинковую флотацию приведен на рисунке 1. Результаты флотации представлены на рисунках 7 и 8.

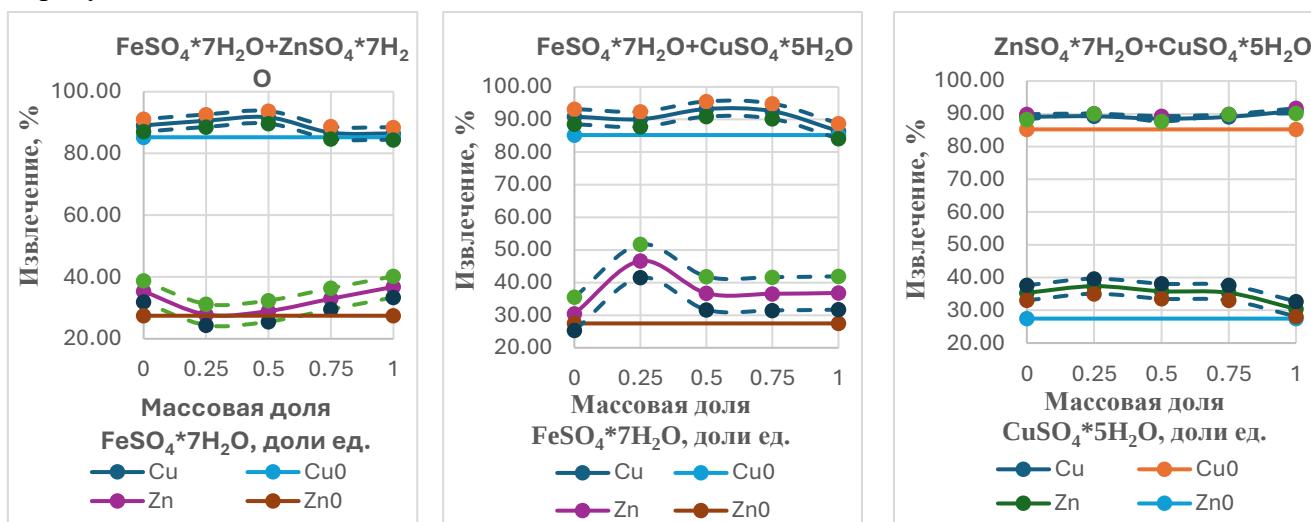


Рисунок 7 – Зависимость извлечения меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации от относительной доли одного из купоросов в двойных смесях модификаторов, дозируемых во флотацию при их общем расходе 100 г/т

Анализ рисунка 7 показывает, что наибольшая активация флотации меди и цинка наблюдается при дозировании в медно-цинковую флотацию смеси железного и медного купоросов. Так при относительной доли железного и медного купоросов в их смеси каждого купороса $0,25\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 г/т + 75 г/т соответственно) извлечение меди в концентрат флотации составило 90.1%, а цинка – 46.6%, или суммарное извлечение меди и цинка в концентрат достигает 136.7%, что на 24% больше по сравнению с суммарным извлечением тех же металлов в концентрат, полученный без добавки указанных модификаторов во флотацию. Однако, максимальное извлечение меди в концентрат наблюдается при дозировании той же смеси модификаторов, но при ее составе $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50 г/т + 50 г/т соответственно). В этом случае извлечение меди в концентрат составило 93.2%, а цинка 36.7% (суммарно – 129.9%).

На рис. 8 показано, как меняется качество концентрата медно-цинковой флотации в зависимости от состава смеси модификаторов, состоящих из двух купоросов, железного и цинкового, железного и медного и цинкового и медного.

Данные рисунка 8 подтверждают вывод о том, что наибольшее активирующее действие на флотацию хвостов флотации I (медной головки) оказывает смесь железного и медного купоросов содержащая $0,25\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полученный в этом случае концентрат флотации II характеризуется минимальным содержанием в нем пирита (20%) и максимальным содержанием цинка (7.4%) при содержании в нем меди 3.2%.

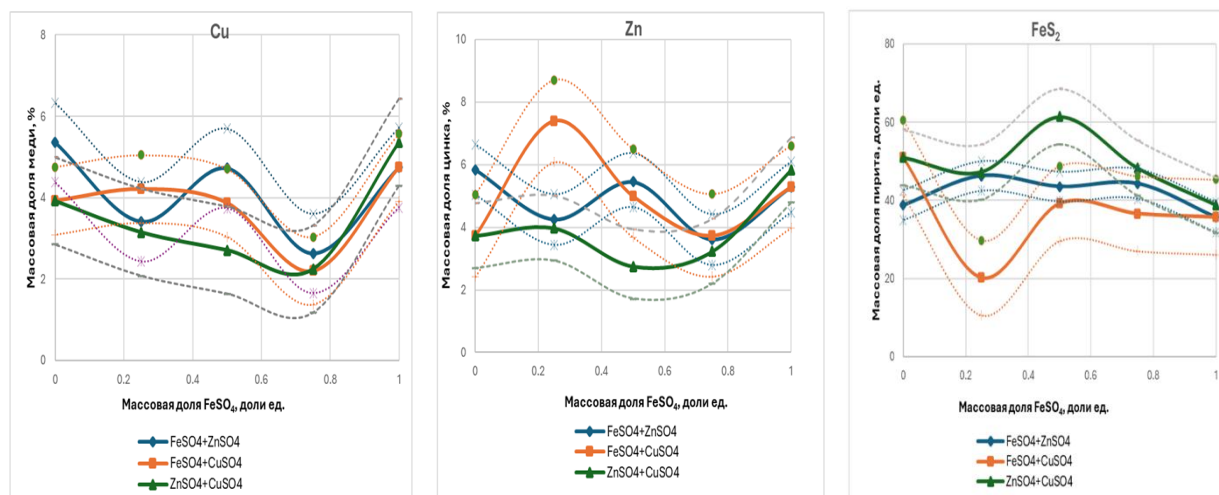


Рисунок 8 – Зависимость массовой доли меди, цинка и пирита в концентрате медно-цинковой флотации от относительной доли одного из купоросов в двойных смесях модификаторов, дозируемых во флотацию при их общем расходе 100 г/т

Максимальное извлечение меди из хвостов флотации I («медной головки») в концентрат медно-цинковой флотации наблюдается при применении смеси железного и медного купоросов состава $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50 г/т + 50 г/т каждого из купоросов) и достигает 91.6%. Наибольшее извлечение цинка в концентрат этой флотации получено при применении смеси тех же реагентов, но состава $0,25\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 г/т + 75 г/т каждого из купоросов) при массовой доле цинка в концентрате 7.1%. В этом случае извлечение цинка в концентрат составило 46.6% за 1 минуту флотации.

Дозирование в медно-цинковую флотацию трехкомпонентных смесей железного, цинкового и медного купоросов при расходе смеси 100 г/т является менее эффективным по сравнению с дозированием в ту же флотацию двухкомпонентных смесей тех же купоросов. Результаты более подробного фракционного анализа кинетики флотации меди и цинка в концентрат медно-цинковой флотации представлены на рисунке 9.

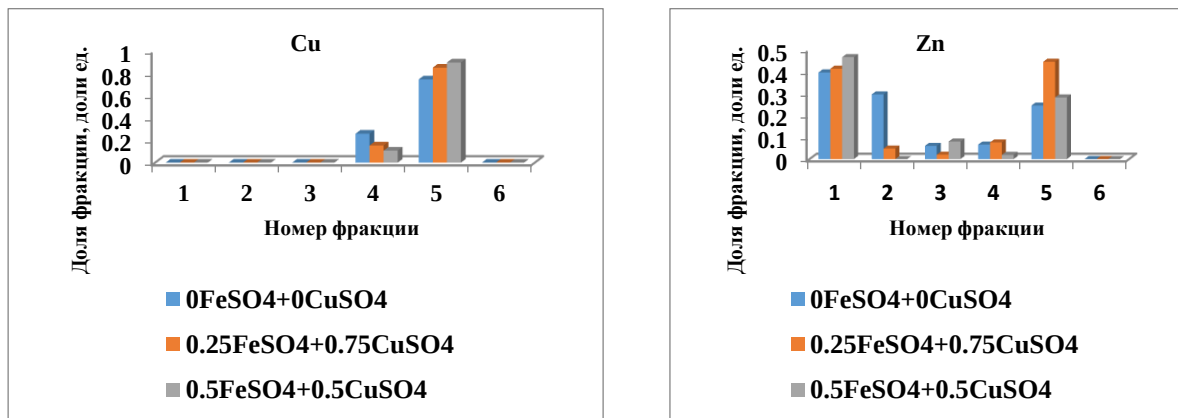


Рисунок 9 – Распределение меди и цинка по фракциям их флотуемости из хвостов флотации I («медной головки») в концентрат медно-цинковой флотации.

1 – $0 < K < 0.0001 \text{ мин}^{-1}$, 2 – $0.0001 < K < 0.001 \text{ мин}^{-1}$, 3 – $0.001 < K < 0.01 \text{ мин}^{-1}$,
4 – $0.1 < K < 1 \text{ мин}^{-1}$, 5 – $1 < K < 10 \text{ мин}^{-1}$, 6 – $10 < K < 100 \text{ мин}^{-1}$

Из рассмотрения рисунка 9 (левая часть) следует, что минералы меди сосредоточены в четвертой - среднефлотируемой и пятой - легко флотируемой фракциях. По полученным результатам, смесь модификаторов, действуя на среднефлотируемые фракции хвостов флотации I перевела их в легкофлотируемые, тем самым сократив их время флотации. Другое распределение фракций по флотируемости установлено для флотации цинка (рис.9, правая часть рисунка). При действии на минералы цинка в хвостах флотации I смеси реагентов-модификаторов состава $0.25\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.75\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит уменьшение суммы труднофлотируемых фракций с 0.63 относительных единиц до 0.46 относительных единиц, а доля средне- и легко флотируемых фракций возросла с 0.31 до 0.52 относительных единиц. При применении в медно-цинковой флотации смеси $0.5 \text{FeSO}_4 + 0.5 \text{CuSO}_4$ наблюдается рост доли труднофлотируемых фракций сфалерита до 0.47 относительных единиц за счет уменьшения доли средне- и легкофлотируемых фракций до 0.3 относительных единиц.

Из всех рассмотренных в работе реагентных режимов дозирования металлосодержащих модификаторов – железного и медного купоросов в медно-цинковую флотацию, наибольшим активирующим действием обладает их смесь, состоящая из 50% железного и 50% медного купоросов при общем расходе смеси 100 г/т руды. Дозирование в медно-цинковую флотацию такой смеси обеспечивает прирост извлечения меди в концентрат флотации на 11%, а цинка - на 16,4%. При этом наблюдается и незначительная активация флотации пирита на 2%.

Моделирование взаимосвязи технологических показателей медно-цинковой флотации с относительными долями медного, железного и цинкового купоросов в их смесях при общем расходе смеси 100 г/т руды

Ниже представлены результаты моделирования зависимостей извлечения меди, железа и цинка в концентрат медно-цинковой флотации от относительных расходов железного, цинкового и медного купоросов в их бинарных и тройных смесях при расходе каждой из смеси 100 г/т с помощью симплекс-плана 4-го порядка (Рис. 2). Основой построения модели явились результаты флотационных экспериментов, изложенные выше. Для получения расчетных формул в полином (1) последовательно подставляются значения всех x_1 , x_2 и x_3 для всех точек плана Шеффе {3,4}, а вместо функции отклика — соответствующие данным точкам значения y .

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_{12} + \beta_{13} x_{13} + \beta_{23} x_{23} + \gamma_{12} x_{12} (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_{13} (x_1 - x_3) + \gamma_{23} (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_{12} (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_{13} (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_{23} (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \quad (1)$$

где;

y –извлечение или меди или железа или цинка в концентрат медно-цинковой флотации, %

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

x_1, x_2, x_3 – относительная доля каждого из купоросов в смеси в экспериментальных точках симплекс-плана. Например, в точке X_{12} значение $x_1 = 0.5$, $x_2 = 0.5$ и $x_3 = 0$; в точке X_{1233} – $x_1 = 0.25$, $x_2 = 0.25$ и $x_3 = 0.5$ и т. д.

Расчётные значения коэффициентов уравнений регрессии (2), (3) и (4) для извлечения меди, железа и цинка в концентрат медно-цинковой флотации и сами уравнения регрессии представлены ниже.

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Fe} = & 8.77x_1 + 7.89x_2 + 8.62x_3 - 7.56x_1x_2 + 4.06x_1x_3 + 8.54x_2x_3 + 16.32x_1x_2(x_1 - x_2) + 2.11x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ & + 16.51x_2x_3(x_2 - x_3) + 43.25x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 29.41x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 33.25x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 42.85x_1^2x_2x_3 + \\ & + 77.47x_1x_2^2x_3 - 2.29x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Zn} = & 36.81x_1 + 35.34x_2 + 30.4162x_3 - 28.34x_1x_2 + 12.52x_1x_3 + 11.78x_2x_3 + 23.39x_1x_2(x_1 - x_2) - 80.05x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ & + 12.83x_2x_3(x_2 - x_3) - 7.49x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 101.28x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 3.39x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 74.16x_1^2x_2x_3 + \\ & + 491.52x_1x_2^2x_3 - 356.08x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (4)$$

При проведении эксперимента использовался насыщенный план 4-го порядка. При его использовании для моделирования, в узлах симплексной решетки расчетные по моделям и экспериментально полученные значения извлечений металлов в концентрат совпадают.

Так как целью медно-цинковой флотации является максимальное извлечение меди и цинка в концентрат флотации при минимальном извлечении в него пирита, то сравнение трех рассчитанных моделей показывает, что наибольший интерес представляет исследование действия смеси медного и железного купоросов, которая дозируется во флотацию. Так, при составе смеси железного и медного купоросов $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, рассчитанное по модели (2) извлечение меди в медно-цинковый концентрат составило 93,2%, что подтверждено экспериментальными данными рисунка 7. Использование моделей позволяет оптимизировать дозирование изученных в работе реагентов-модификаторов при проведении медно-цинковой флотации.

В пятой главе приведены результаты укрупненных лабораторных исследований действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд на селективную флотацию медно-цинковых концентратов.

Как показано выше, наилучшие показатели медно-цинковой флотации были достигнуты в случае использования смеси железного и медного купороса при их расходах 25 г/т и 75 г/т и 50 г/т и 50 г/т соответственно. Однако установленный факт улучшения флотации меди и цинка в коллективный медно-цинковый концентрат не гарантирует такое же улучшение показателей обогащения в цикле селективной флотации медно-цинкового концентрата. Поэтому были выполнены флотационные исследования селективной флотации коллективного концентрата, который состоял из смеси концентрата флотации I (концентрат «медной головки») и флотации II (медно-цинковый концентрат) с

использованием изученных в главе 4 реагентов-модификаторов. Были выполнены исследования влияния двойных смесей купоросов железа и меди, дозируемых в медно-цинковый цикл флотации, на дальнейшую селективную флотацию полученного в коллективном цикле медно-цинкового концентрата. Методика, технологическая схема и реагентный режим проведения исследований изложены выше (глава 2) (рис. 3).

На рисунке 10 показано извлечение меди, цинка и железа в основной медно-пиритный концентрат от коллективного медно-цинкового концентрата (левый рисунок) и от руды (правый рисунок), полученные при использовании реагентного режима без добавления бутилового ксантогената калия в медно-пиритную флотацию.

Опыты проводились как без дозирования во флотацию II указанных выше смесей железного и медного купоросов (на рисунке обозначен как стандартный), так и в случае дозирования смеси железного и медного купоросов в их различных соотношениях при общем расходе смеси железного и медного купоросов 100 г/т.

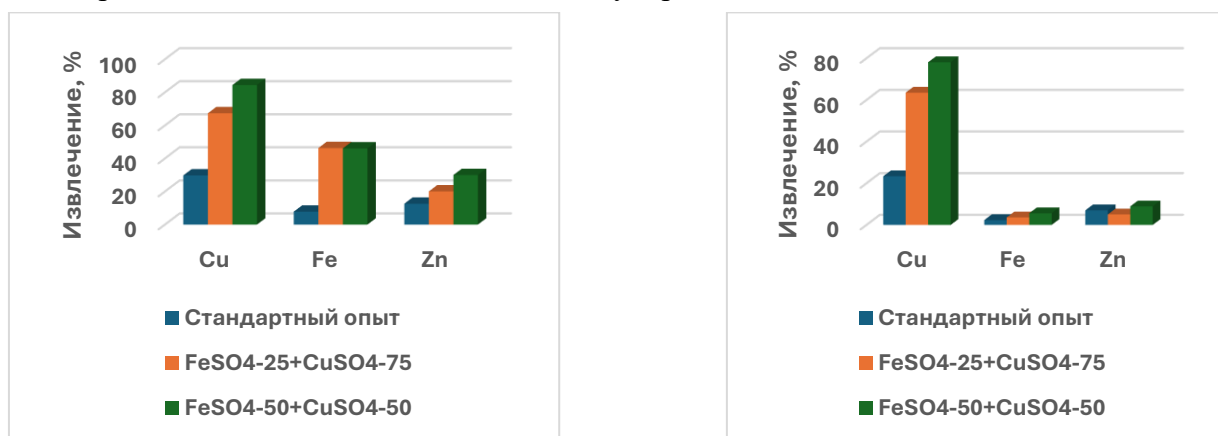


Рисунок 10 – Извлечение меди, железа и цинка в медно-пиритный продукт медно-пиритной флотации: слева – от коллективного медно-цинкового концентрата, справа – от руды

Анализ рисунок 10 показал, что введение реагентов-модификаторов флотации сульфидных минералов в виде смеси железного и медного купоросов в медно-цинковый цикл флотации при общем расходе смеси 100 г/т существенно повышает извлечение меди в основной медно-пиритный концентрат, как от коллективного медно-цинкового концентрата (рис. 10, левая часть рисунка), так и от руды (рис. 10, правая часть рисунка). Так, без добавления реагентов модификаторов, извлечение меди в медно-пиритный концентрат составило 29.75% от коллективного концентрата и 23.41% - от руды. Добавление смеси железного и медного купоросов в коллективный цикл флотации привело к существенному увеличению извлечения меди от коллективного концентрата до 84.44% или до 78.14% - от руды. При этом, максимальные потери цинка с медно-пиритным концентратом от руды составили 8.9%. Такие потери наблюдались при введении в коллективный цикл флотации смеси модификаторов при расходе каждого из купоросов 50 г/т. При таком расходе каждого из купоросов, извлечение железа от руды составило 5.6%.

На рисунке 11 показаны выход медно-пиритного концентрата и массовые доли меди, железа и цинка в нем.

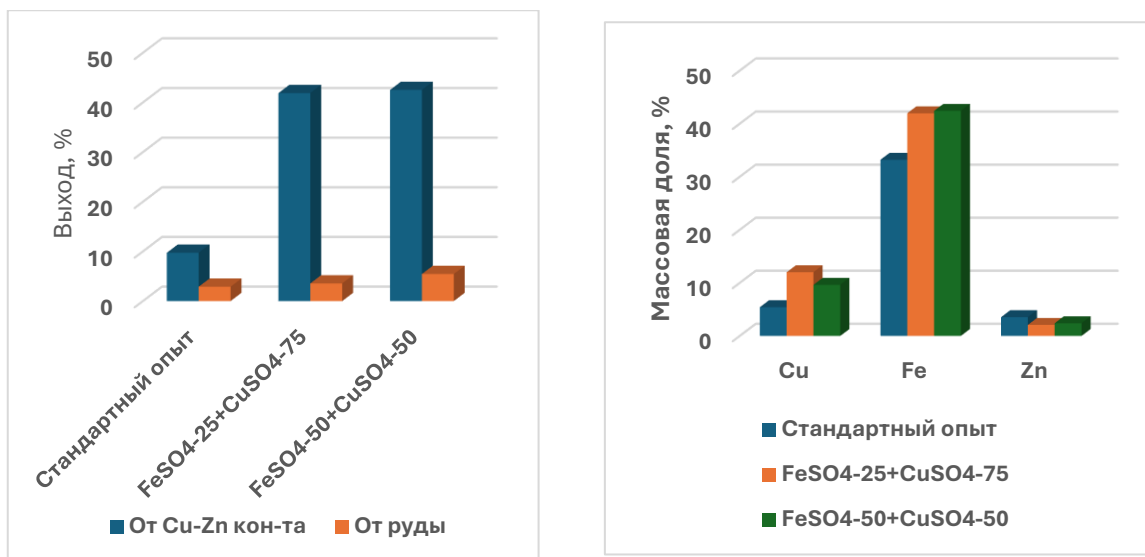


Рисунок 11 – Выход медно-пиритного продукта и массовые доли меди, железа и цинка в нем

Анализ рисунка 11 показал, что введение в коллективный цикл флотации предложенных смесей железного и медного купоросов не только приводит к существенному росту извлечения меди в медно-пиритный продукт, но и повышает его качество по меди. В отсутствие указанных реагентов-модификаторов, массовая доля меди в медно-пиритном продукте составила 5.4% (рис. 11, правая часть рисунка). Наибольшее содержание меди в медно-пиритном продукте наблюдалось при дозировке смеси в виде 25 г/т железного и 75 г/т медного купоросов. В этом случае массовая доля меди в продукте составила 12%. Несколько меньшее качество данного продукта по меди (9.6%) было получено при равных расходах железного и медного купоросов 50 г/т. В последнем случае выход медно-пиритного концентрата составил 5.44% (рис. 10, левая часть рисунка).

Во второй серии опытов, в медно-пиритную флотацию дополнительно дозировался собиратель с малым расходом 2 г/т.

При дозировании смесей железного и медного купоросов в коллективном цикле флотации дополнительное введение собирателя в медно-пиритную флотацию приводит к росту извлечения меди от руды в медно-пиритный концентрат, в случае первой смеси купоросов железа и меди с 58,55% до 88,5%, а в случае второй смеси – с 76,57% до 86,5%. Дополнительная подача собирателя, даже при таком малом его расходе 2 г/т, резко активизирует флотацию сфалерита в медно-пиритный концентрат, но не приводит к росту извлечения пирита. В данном случае, введение в коллективный цикл флотации предложенных смесей железного и медного купоросов не только приводит к существенному росту извлечения меди в медно-пиритный концентрат, но и повышает его качество по меди.

Введение в селективный цикл флотации медно-цинковой колчеданной руды дополнительного расхода собирателя 2 г/т привело к резкой активации сфалерита при флотации и не дало положительных результатов при селекции коллективного медно-

цинкового концентрата. Несмотря на прирост извлечения меди, в этом случае наблюдается высокая флотоактивность сфалерита и пирита.

В таблицах 1 и 2 представлены балансы металлов меди, цинка и железа в селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата от руды.

Таблица 1 – Баланс металлов меди, железа и цинка в селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата.

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			извлечение, %		
Стандартный опыт							
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Медно-пиритный концентрат	2.89	5.42	33.20	3.54	27.72	2.56	12.34
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	26.86	1.38	42.17	2.65	65.46	30.17	85.71
Отвальные хвосты	70.24	0.06	35.97	0.02	6.83	67.28	1.94
Руда	100	0.57	37.55	0.83	100	100	100

Таблица 2 – Балансы металлов меди, железа и цинка в медно-пиритный концентрат медно-пиритной флотации с использованием смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективном цикле

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			извлечение, %		
Дозировано смеси железного купороса 50 г/т и медного купороса 50 г/т в коллективный цикл							
		Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
Медно-пиритный концентрат	5.44	9.63	42.43	2.39	76.57	5.56	29.98
Хвосты Медно-пиритной флотации (Zn концентрат)	7.35	1.31	36.74	4.13	14.11	6.51	70.02
Отвальные хвосты	87.21	0.07	41.80	0.00	9.31	87.92	0.00
Руда	100	0.68	41.46	0.43	100	100	100

Анализ балансов металлов, приведенных в таблицах 1 и 2 показал целесообразность применения смеси металлосодержащих реагентов-модификаторов флотации минералов меди, цинка и пирита в коллективном цикле флотации колчеданной медно-цинковой руды, которая представляет собой смесь железного и цинкового купоросов.

Наибольшее извлечение меди в медно-пиритный концентрат наблюдается при добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективный цикл флотации. Это привело к увеличению извлечения меди от руды до 76.57%. При этом возросли потери цинка с медно-пиритным концентратом, но сам уровень извлечения цинка в хвосты медно-пиритной флотации сохраняется на уровне 70%.

Таким образом, введение смеси железного купороса и медного купороса в их соотношении $0,5\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в коллективный медно-цинковый цикл

флотации положительно сказывается не только на показателях обогащения руды в коллективном цикле флотации, но и при селекции коллективного медно-цинкового концентрата. Наибольшее извлечение меди в медно-пиритный концентрат наблюдается при добавлении смеси железного 50 г/т и медного купоросов 50 г/т в коллективный цикл флотации, которое достигает 76,6%.

Введение дополнительного расхода бутилового ксантогената калия в медно-пиритную флотацию, хотя и приводит к повышению извлечения меди в медно-пиритный концентрат, но существенно повышает потери цинка с указанным продуктом. Поэтому добавление даже таких малых расходов собирателя в медно-пиритный цикл флотации требует дополнительных исследований.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии специально подготовленных порошковых проб сфалерита и пирита, установлен факт адсорбции катионов меди и железа на поверхности этих минералов при обработке проб растворами медного и железного купоросов.

2. Показано, что при введении смеси купоросов в воду образуются осадки гидроксидов железа и меди, наличие которых приводит к стабилизации значений pH и Eh на уровне 6.46 и +170 мВ, соответственно. В случае введения железного и медного купоросов в суспензию гидроксида кальция (pH = 11.71 и Eh = -49 мВ), образуется смесь трех осадков - гидроксидов кальция, железа и меди, что приводит к стабилизации, тех же параметров жидкой фазы на уровне pH = 11.85 и Eh = +27 мВ).

3. Исследование влияния предварительной обработки поверхности зерен сфалерита купорос содержащими растворами на дальнейшую их гидрофобизацию бутиловым ксантогенатом, показало, что в дистиллированной воде соотношение работ адгезии и когезии капли ГТКК на поверхности таблеток, спрессованных из обработанного порошка сфалерита практически не изменяется вне зависимости от состава растворов, содержащих медный и железный купоросы, и составляет $W_{адг}/W_{ког} = 0,86$. Помещение таблеток того же состава в раствор бутилового ксантогената калия приводит к увеличению гидрофобности их поверхности, о чем свидетельствует уменьшение соотношения $W_{адг}/W_{ког}$; при обработке порошка сфалерита раствором смеси железного и медного купоросов при их соотношении 50/50, значение $W_{адг}/W_{ког}$ снизилось с 0,885 до 0,765. На пирите закрепление капли ГТКК не наблюдается ни при каком режиме предварительной обработки порошка сфалерита. Это свидетельствует о повышенной флотоактивности сфалерита, после его обработки смесью железного и медного купоросов в коллективном цикле флотации.

4. Установлено, что дозирование смеси железного и медного купоросов в медно-цинковую флотацию приводит к росту извлечения меди в концентрат медно-пиритной флотации. При дозировании смеси железного и медного купоросов в коллективном цикле флотации, извлечение меди в концентраты основной медно-пиритной флотации достигло 76,57% от руды и 84,44% от коллективного концентрата при расходах указанных купоросов

50 г/т и 50 г/т. Т.е. наилучшие результаты медно-пиритной флотации получены при введении 50 г/т железного и 50 г/т медного купороса при их общем расходе 100 г/т в коллективном медно-цинковом цикле флотации руды.

5. Полученные экспериментальные результаты позволяют рекомендовать разработанный способ дозирования смеси реагентов-модификаторов при проведении промышленных испытаний смеси железного и медного купоросов в медно-цинковую флотацию на обогатительной фабрике ОАО «Гайский ГОК», перерабатывающей колчеданные медно-цинковые руды.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

1. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Действие композиции металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов при флотации медно-цинковых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 11. – С. 128–142. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_11_0_128.

2. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Исследование и моделирование действия композиции металлосодержащих модификаторов на флотацию сульфидных минералов цветных тяжелых металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 7. – С. 142–154. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_7_0_142.

3. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд на селективную флотацию медно-цинковых концентратов// Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2024. – № 2. – С. 306–317. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=67922648>

4. Чжо Зай Яа, Пье Чжо Чжо, Копылов А. Б, Ковалев Р. А. Совершенствование реагентных режимов флотации сфалерита и пирита из месторождений колчеданных медно-цинковых и полиметаллических руд// Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. 2021. № 4. С. 374-388.

5. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов поверхности сульфидных минералов цветных тяжелых металлов при флотации медно-цинковых руд. В сборнике: Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья. Материалы Международной конференции (Плаксинские чтения – 2023). – М.: Издательство «Спутник +», 2023. С. 310-311.

6. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Исследование действия композиции металлосодержащих модификаторов на коллективную флотацию медно-цинковых руд// В сборнике: Перспективы инновационного развития угольных регионов России. Сборник трудов IX Международной научно-практической конференции. Прокопьевск, 2024. С. 106-110.

7. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Горячев Б. Е. Влияние металлосодержащих модификаторов, дозируемых в коллективном цикле флотации медно-цинковых

колчеданных руд на коллективную флотацию и селекцию медно-цинковых концентратов// В сборнике: Инновационные процессы обогащения и глубокой переработки редкометаллического и горнохимического сырья и комплексных руд цветных и черных металлов (Плаксинские чтения — 2024), г. Апатиты, 23–27 сентября 2024 г. : материалы международной конференции — Апатиты : Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2024. С. 259-263.

8. Чжо З.Яа., Горячев Б.Е., Лвин Мо.Х., Пье Ч.Ч. Исследование влияния смеси медного и цинкового купоросов на флотацию медно-цинковой колчеданной руды с применением бутилового ксантогената// В книге: АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ. тезисы докладов участников XIX Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. Санкт-Петербургский горный университет. Санкт-Петербург, 2023. С. 149-150.

9. Kyaw Zay Ya, Nikolaev A.A, Htet Zaw Oo and Phyo Kyaw Kyaw. Study of the effect of copper (II), zinc and iron (II) sulphates on the froth flotation of sphalerite by sulfhydryl collectors// ICMTMTE 2021 Material Science Forum (№ 0795), page.374-388.

10. Kyaw Zay Ya, Tiagalieva. Z.A, Htet Zaw Oo and Phyo Kyaw Kyaw. Improvement of reagent flotation modes of sphalerite and pyrite from deposits of copper-zinc pyrite, polymetallic copper-zinc pyrite and polymetallic ores// IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 942, Issue 1, page. 012004, XXI Conference of PhD Students and Young Scientists (CPSYS 2021) 23rd- 25th June 2021 (virtual), Wroclaw, Poland.

11. Пье Чжо Чжо, Чжо Зай Яа, Николаев А.А, Горячев Б. Е, Конюхов Ю. В. Способ дозирования смеси реагентов-модификаторов флотации минералов меди, цинка и пирита при обогащении колчеданных медно-цинковых руд. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСИС». № 04-654-2025 ОИС от “17” марта 2025г.