ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень /
MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;(5):148-163
ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ / ORIGINAL PAPER

УДК 622.765 DOI: 10.25018/0236-1493-2020-5-0-148-163

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЛОТАЦИИ ТЕННАНТИТ-СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ

А.А. Каюмов[1], Д.Д. Аксенова[1], М.А. Белокрыс[1], П.Р. Малофеева[1]

[1] НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, e-mail: maliaby_92@mail.ru

Аннотация: Установлены условия контрастности флотации теннантита, халькопирита от пирита и сфалерита в присутствии тиосульфат-ионов и собирателей с разной молекулярной структурой. На основе изучения флотоактивности, гидротированности, кинетики и термодинамики адсорбции собирателей установлено, что компоненты собирателя М-ТФ (ИТК и ДТФ) обеспечивают контрастность флотации теннантита, халькопирита от пирита и сфалерита в присутствии тиосульфат-ионов (⩽ 0,3 г/л, рНисх. = 8); большая константа скорости адсорбции бутилового ксантогената, соответствующая пириту, не обеспечивает селективную флотацию теннантита; наибольшую разницу гидротированности на теннантите и пирите обеспечивают ИТК, диизобутиловый дитиофосфат, М-ТФ в сравнении с бутиловым ксатогенатом. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) подтверждает наличие равномерной пленки собирателя на поверхности теннантита при концентрации тиосульфат-ионов 0,3 г/л, в отличие от концентрации 0,9 г/л. Лабораторные исследования выполнены на пробе теннантит-содержащей колчеданной медно-цинковой руды. Труднообогатимость пробы руды главным образом определяется тонкой вкрапленностью целевых минералов, высокой долей теннантита (84%) и присутствием высокоактивного мельниковита. Теннантит флотируется в низкощелочных известковых средах, в сравнении с халькопиритом и вторичными сульфидами меди, которые могут флотироваться в высокощелочной среде с бутиловым ксантогенатом. Для теннантит-содержащей колчеданной медно-цинковой руды разработаны реагентный и схемный режимы флотации со стадиальным селективным выделением свободных и раскрытых зерен сульфидов меди (55–60% класса –0,071 мм) в межцикловые медные флотации в низкощелочной среде с использованием селективного собирателя М-ТФ и с аэрацией для снижения флотоактивности мельниковита. По разработанной технологии флотации с М-ТФ получен прирост извлечения меди на 14% в кондиционный медный концентрат в сравнении со стандартным режимом с бутиловым ксантогенатом в высокощелочной известковой среде.

Ключевые слова: теннантит, халькопирит, пирит, сфалерит, тиосульфат-ионы, собиратели, флотация, контрастность, технология, руда.

Благодарность: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00213.

Для цитирования: *Каюмов А.А., Аксенова Д.Д., Белокрыс М.А., Малофеева П.Р.* Теоретические и практические основы флотации теннантит-содержащей сульфидной руды // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 5. – С. 148–163. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-5-0-148-163.

Theoretical and practical key points of the tennantite-bearing sulfide ore flotation

A.A. Kayumov[1], D.D. Aksenova[1], M.A. Belokrys[1], P.R. Malofeeva[1]

[1] National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia,
e-mail: maliaby_92@mail.ru

Abstract: The paper presents the results of the flotation studies of tennantite, chalcopyrite and sphalerite in the presence of thiosulfate-ions and collectors with different molecular structure. Based on the flotation activity, hydrotation, kinetics and thermodynamics of collector adsorption studies, the components of the M-TF collector (a mixture of thionocarbamate and dithiophosphate) provide the contrast for the tennantite and chalcopyrite flotation against the pyrite and sphalerite in the presence of thiosulfate-ions (0,3 g/l, pHin = 8); the higher adsorption rate constant of the butyl xanthate with pyrite doesn't provide the selective tennantite flotation. The biggest difference in tennantite and pyrite surface hydotation, compared to butyl xanthate, is provided by ITC, diisobutyl dithiophosphate, M-TF. Transmission Electron Microscopy (TEM) confirms the presence of the collector film on the tennantite's surface in the presence of 0,3 g/l thiosulfate-ions and doesn't in the presence of 0,9 g/l thiosulfate-ions. Lab tests were performed on a tennantite-bearing pyrite copper-zinc ore. The refractivity of the ore sample is mainly caused by thin intergrowths of the targeted minerals, high content of the tennantite (84%) and by the presence of the highly active menlnikovite. Tennantite is floatable in a low alkaline medium, while chalcopyrite and secondary copper sulfides are floatable in a high alkaline medium in the presence of butyl xanthate. The reagent and scheme flotation regimes which were developed for tennantite-bearing pyrite copper-zinc ore. The regimes contain a staged selective extraction of open and free grains of copper sulfides (55—60% –0.071 mm class) into the inter-cycle of the copper flotation in low alkaline medium with M-TF and aeration (lowering melnikovite activity). The developed technology provided an increase of the copper extraction into the conditioned concentrate by 14% in comparison with butyl xanthate high alkaline calcareous medium.

Key words: tennantite, chalcopyrite, pyrite, sphalerite, thiosulfate ions, collectors, flotation, contrast, technology, ore.

Acknowledgements: The work is executed at financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-35-00213).

For citation: Kayumov A.A., Aksenova D.D., Belokrys M.A., Malofeeva P.R. Theoretical and practical key points of the tennantite-bearing sulfide ore flotation. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2020;(5):148-163. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-5-0-148-163.

Введение

Медь является высоколиквидным цветным металлом, уровень потребления которого служит показателем производственно-технического потенциала страны. Многообразие минеральных форм сульфидов меди в рудах цветных металлов месторождений РФ, тонкая вкрапленность и тесное взаимопрорастание ценных компонентов в сульфидах железа и породных минералах определяют труднообогатимость руд и осложняют получение концентратов с требуемыми технологическими показателями по классическим схемам и реагентным режимам флотации. В настоящее время наблюдается увеличение доли теннантита в перерабатываемых колчеданных медно-цинковых рудах Уральского региона. Флотация колчеданных медно-цинковых руд проводится в высокощелочной известковой среде с бутиловым ксантогенатом.

Высокая щелочность среды обеспечивает низкую флотацию пирита, а бутиловый ксантогенат — флотацию халькопирита и других сульфидов цветных металлов. В этих условиях теннантит демонстрирует низкую флотоактивность в сравнении с халькопиритом, вторичными сульфидами меди и теряется с хвостами флотации. Снижение щелочности среды не обеспечивает контрастность флотации между теннантитом, халькопиритом и пиритом со сфалеритом при использовании бутилового ксантогената. Таким образом, появляется необходимость изучения технологических свойств теннантита для поиска и разработки новых технологических приемов, селективных реагентных режимов флотации тонковкрапленных колчеданных медно-цинковых руд, способствующих повышению технологических показателей обогащения, что является актуальной задачей.

Проблема изучения причинно-следственных связей с целью регулирования контрастности технологических свойств разделяемых сульфидов является актуальной проблемой. Теннантит представляет собой недостаточно изученный объект исследований как с позиции изучения его отдельных поверхностных свойств [1—4], так и практики флотации [5—9]. Многолетними исследованиями [10—14] сульфидных руд ряда месторождений Уральского региона показано, что руды характеризуются неравномерной вкрапленностью сульфидов меди в руде от ед. мкм до десятых долей мм. Тонкие взаимопрорастания сульфидов меди с сульфидами железа и породными минералами, а также присутствие в ряде рудных тел месторождения теннантита в значительной степени затрудняют достижение требуемых технологических показателей и определяют труднообогатимость руды.

Материалы и методы исследования

Адсорбционные, флотационные исследования и изучения краевого угла смачивания проведены на мономинеральных фракциях теннантита, халькопирита, пирита, сфалерита с использованием сульфгидрильных собирателей – бутилового ксантогената (бутКх), диизобутилового дитиофосфата (ДТФ), O-изопропил-N-метилтионокарбамата (ИТК), М-ТФ (композиция дитиофосфата и тионокарбамата, ТУ 2452-011-40065452-2012), а также модификатора — тиосульфата натрия.

Технологические исследования выполнены на пробе теннантит-содержащей колчеданной медно-цинковой руды Узельгинского месторождения.

Адсорбционные исследования собирателей на порошках (–0,071+0,040 мм) мономинералов выполнены в термостатированной ячейке. Адсорбция рассчитывалась по разнице исходной и остаточной концентрации собирателей, которые контролировались методом ультрафиолетовой спектроскопии на одной характеристической длине волны, с помощью специальной программы Calibration: бутКх — 301 нм, ИТК — 241 нм, ДТФ — 231 нм (спектрофотометр UV-VIS-NIR Cary 6000i, Agilent, USA). Константа скорости адсорбции определялась графическим методом как угол наклона прямой в полулогарифмических координатах $\ln(A - A_t) = f(t)$. Кажущаяся энергия активации активированной адсорбции определялась из уравнения Аррениуса в координатах $\ln(k) = f(1/T)$. Энергия активации активированной адсорбции была установлена через тангенс угла наклона прямой $\mathrm{tg}\alpha = -E_a/R$.

Изучение флотоактивности мономинералов выполнены на порошках сульфидов (–0,040+0,010 мм) методом беспенной флотации; измерения краевого угла смачивания — на шлифах теннантита и пирита, на приборе CAM 101 (KSV Instruments Ltd., Finland). Поверхностные исследования мономинералов выполнены с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп JEM-2100, JEOL, Япония). Метод ПЭМ использовался для решения двух задач. Первая — определение толщины и структуры органической пленки на поверхности мономинерала. Вторая — идентификация элементного состава как самих образцов, так и пленок с помощью энергодисперсионной приставки микрорентгеноспектрального анализа INCAx-sight Energy «OXFORD instruments».

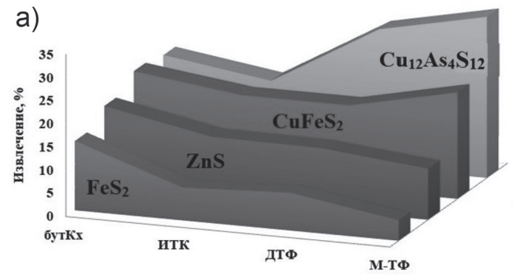
Лабораторные флотационные исследования на руде выполнены в механической флотомашине с объемом камеры 0,5 и 3 л.

Обсуждение результатов

В работах [15—18] показано, что на флотоактивность теннантита влияют pH, тип используемых сульфгидрильных собирателей и концентрация тиосульфат-ионов. Установлено, что флотоактивность теннантита с бутКх в высокощелочной известковой среде (pH>10) при концентрации тиосульфат-ионов более 900 мг/л ниже в сравнении с халькопиритом. Найдено, что теннантит остается флотоактивным при концентрации тиосульфат-ионов не более 300 мг/л. Увеличение концентрации тиосульфат-ионов до 900 мг/л и более приводит к снижению извлечения теннантита в 2 раза.

Определены условия повышающие контрастность флотоактивности разделяемых сульфидных минералов (рис. 1).

Наибольшая разница в извлечении мономинеральной фракции теннантита в сравнении с пиритом и сфалеритом установлена при использовании ИТК, ДТФ, М-ТФ, в отличие от бутКх (рис. 1, *а*). На теннантите и халькопирите наибольшая адсорбция приходится на М-ТФ (80%) против 37 и 70% с бутКх; на пирите и сфалерите адсорбция М-ТФ составляет 38 и 27% против 55 и 35% с бутКх (рис. 1, *б*). Таким образом, в присутствии тиосульфат-ионов (≤ 300 мг/л) применение собирателей ИТК, ДТФ, М-ТФ обеспечивает наибольшую разницу в извлечении и адсорбции между теннантитом, халькопиритом и пиритом со сфалеритом в сравнении с бутКх.



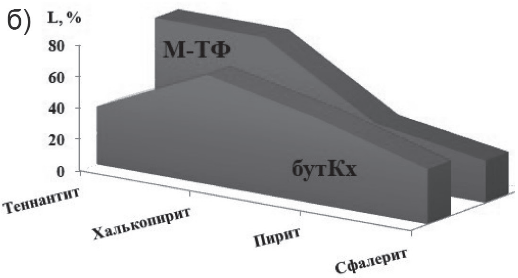


Рис. 1. Зависимость флотоактивности теннантита, халькопирита в сравнении с пиритом и сфалеритом при использовании бутКх, ИТК, ДТФ, М-ТФ (а) и относительная адсорбция бутКх и М-ТФ на теннантите в сравнении с пиритом (б)

Fig. 1. Floatability of tennantite and chalcopyrite as against pyrite and sphalerite with butyl xanthate (ButX), thionocarbamate (ITK), diisobutyl dithiophosphate (DTF) and M-TF (a); relative adsorption of ButX and M-TF at tennantite as against pyrite (b)

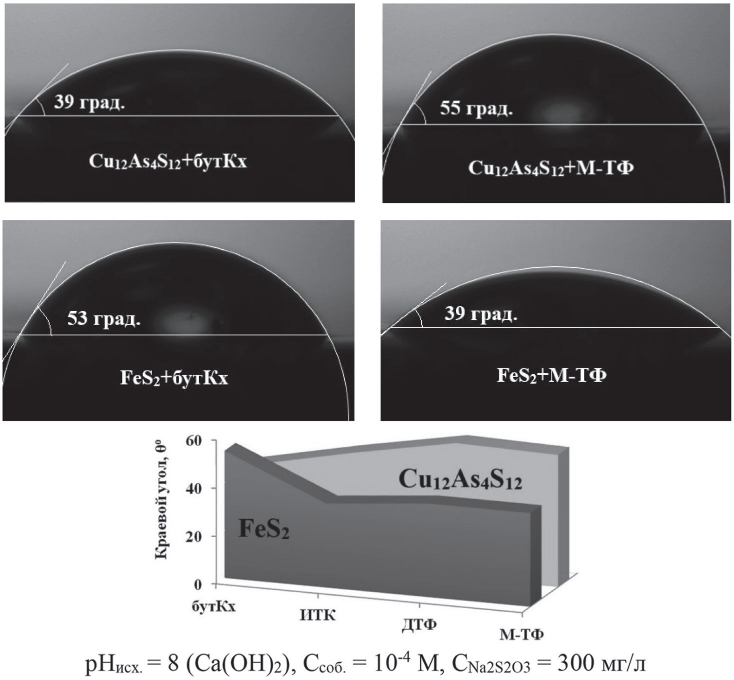


Рис. 2. Краевой угол смачивания на шлифах теннантита в сравнении с пиритом при использовании бутКх, ИТК, ДТФ, М-ТФ

Fig. 2. Limiting wetting angle on sections of tennantite as against pyrite with ButX, ITK, DTF and M-TF

Определены различия в величинах краевого угла смачивания на шлифах теннантита и пирита, обработанных сульфгидрильными собирателями в присутствии тиосульфат-ионов (рис. 2).

Установлено, что поверхность пирита, обработанная бутКх, обладает большей гидротированностью (53°) в сравнении с теннантитом (39°). При использовании М-ТФ краевой угол на теннантите составляет 55°, на пирите — почти в 1,5 раза ниже.

Совокупность проведенных исследований показывает, что самостоятельно ИТК оказывает недостаточное собирательное действие по отношению к теннантиту. Применение композиции тионокарбамата и дитиофосфата (М-ТФ) обеспечивает наибольшую разницу флотоактивности, адсорбции собирателей и смачиваемости между теннантитом и пиритом, что способствует повышению контрастности флотоактивности теннантита от пирита.

Методом ПЭМ определены различия в пленках собирателя на концентратах беспенной флотации теннантита с М-ТФ ($pH_{исх.} = 8$) при разных концентрациях тиосульфат-ионов (рис. 3).

Анализ изображений ПЭМ поверхности теннантита показал, что микродифракционная картина (рис. 3, *а*) обладает видимыми характерными для монокристаллической структуры кольцевыми выделениями, которые верифицируют монокристаллическую структуру концентрата беспенной флотации Узельгинского теннантита. Равномерная пленка собирателя на поверхности сульфида установлена при концентрации тиосульфат-ионов 300 мг/л (рис. 3, *б*), рентгеновские спектры идентифицируют пики углерода, кислорода, и серы

Таблица 1

Константы скорости адсорбции бутилового ксантогената, диизобутилового дитиофосфата и ИТК (20 °C, pH$_{исх.}$ = 8, $C_{Na_2S_2O_3}$ = 300 мг/л)
Adsorption velocity constants of butyl xanthate, diisobutyl dithiophosphate and ITK (20 °C, pH$_{init}$ = 8, $C_{Na_2S_2O_3}$ = 300 mg/l)

Собиратель	*k*, М/(м^2 · с)	
	теннантит	пирит
бутКх	0,0031	0,0067
ИТК	0,0051	0,0015
ДТФ	0,0067	0,0020

Таблица 2

Относительная адсорбция бутилового ксатогената, диизобутилового дитиофосфата и ИТК при достижении равновесной концентрации (20°C, pH$_{исх.}$ = 8, $C_{Na_2S_2O_3}$ = 300 мг/л)
Relative adsorption of butyl xanthate, diisobutyl dithiophosphate and ITK upon reaching equilibrium concentration (20 °C, pH$_{init}$ = 8, $C_{Na_2S_2O_3}$ = 300 mg/l)

Собиратель	L,%	
	теннантит	пирит
бутКх	63,3	66,2
ИТК	47,0	30,1
ДТФ	64,8	25,2

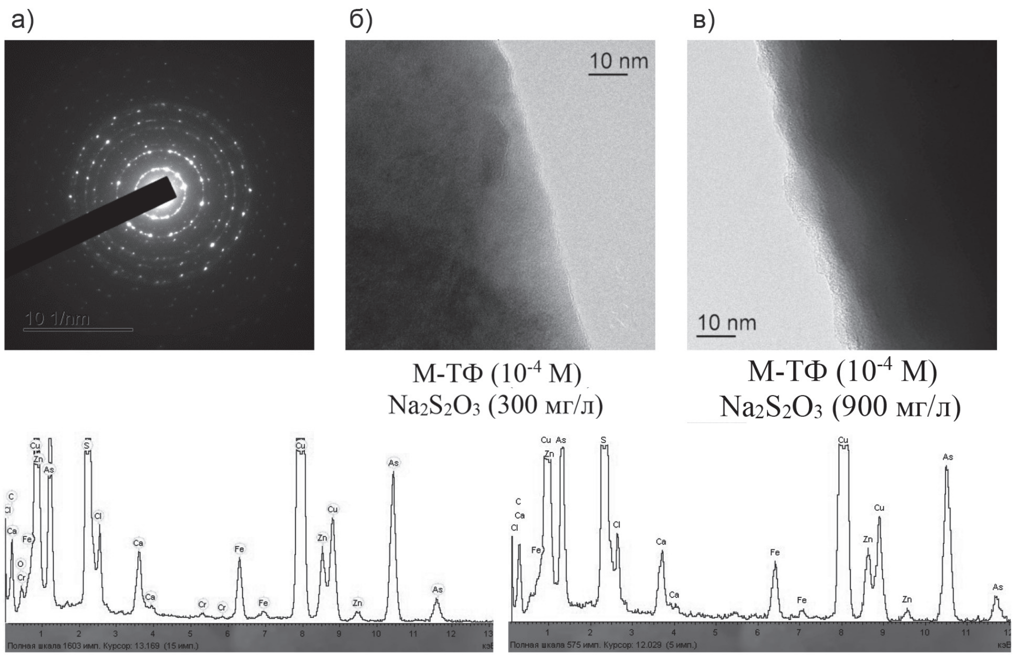


Рис. 3. Микродифракционная картина (а), изображения пленки собирателя на поверхности теннантита (б, в) полученные с помощью ПЭМ
Fig. 3. Microdiffraction pattern (a), and images of collector film on tennantite surface (b, v) obtained by transmission electron microscopy

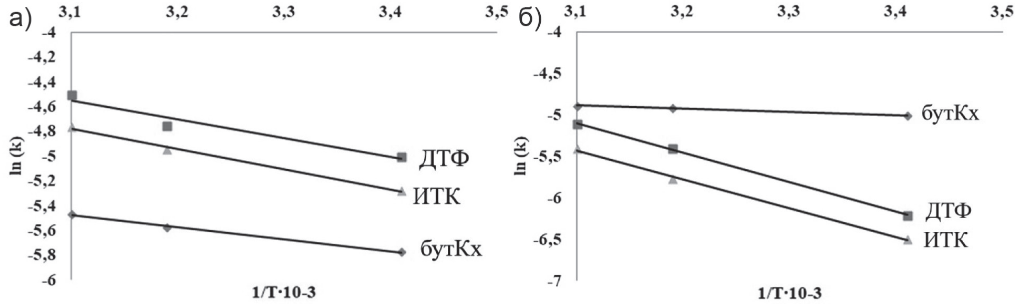


Рис. 4. Графическое определение энергии активации активированной адсорбции на теннантите (а) и пирите (б)

Fig. 4. Graphic determination of activated adsorption energy at tennantite (a) and pyrite (b)

которые относятся к органическим соединениям. При концентрации тиосульфат-ионов 900 мг/л наблюдается неравномерное распределение собирателя на поверхности теннантита (рис. 3, *в*), что согласуется с флотоактивностью сульфида.

В статических условиях в термостатированной ячейке определены относительная адсорбция и константы скорости адсорбции бутКх, ИТК, ДТФ на теннантите в сравнении с пиритом (табл. 1 – 2).

Установлено, что константа скорости адсорбции бутилового ксатогената выше на пирите в сравнении с теннантитом, в случае использования диизобутилового дитиофосфата константа скорости адсорбции выше на теннантите в 3,3 раза по сравнению с пиритом, в случае ИТК на теннантите выше в 3,4 раза. В термостатированной ячейке при достижении равновесной концентрации собирателя в присутствии тиосульфат-ионов (300 мг/л) величины относительной адсорбции (*L*) бутилового ксантогената для пирита (66,2%) сопостовимые с теннантитом (63,3%). При использовании ИТК и ДТФ относительная адсорбция собирателей на теннантите выше в 1,5 и 2,5 раза в сравнении с пиритом. Установленные различия величин относительной адсорбции и константы скорости адсорбции позволяют сделать вывод о том, что в большей степени на теннантите адсорбируется ДТФ (64,8% против 25,2% на пирите), следовательно ДТФ и ИТК обладают селективным действием к разделяемым сульфидным минералам.

Определены энергии активации активированной адсорбции бутКх, ИТК, ДТФ на теннантите и пирите (рис. 4, табл. 3).

Повышение величины адсорбции изучаемых собирателей на теннантите и пирите с ростом температуры раствора собирателя свидетельствует об активированном характере адсорбции (рис. 4). Установлено, что на поверхности теннантита и пирита адсорбируется бутиловый ксантогенат, который обладает наименьшей энергией активации активированной адсорбции ($E_a^{Cu_{12}As_4S_{13}}$ = 7,93 и $E_a^{FeS_2}$ = 3,26 КДж/М). Энергия активации активированной адсорбции диизобутилового дитиофосфата на пирите в 2,3 раза больше, чем на теннантите, в случае использования ИТК — в 2 раза больше (табл. 3). Адсорбция ИТК и диизобутилового дитиофосфата на теннантите лимитируется внешней диффузией; пирит обладает наибольшими значениями величины $E_a^{ИТК}$ = 28,61 и $E_a^{ДТФ}$ = = 29,15 КДж/М, лимитирующая стадия находится в переходной области. Следовательно, установленные различия пара-

Таблица 3

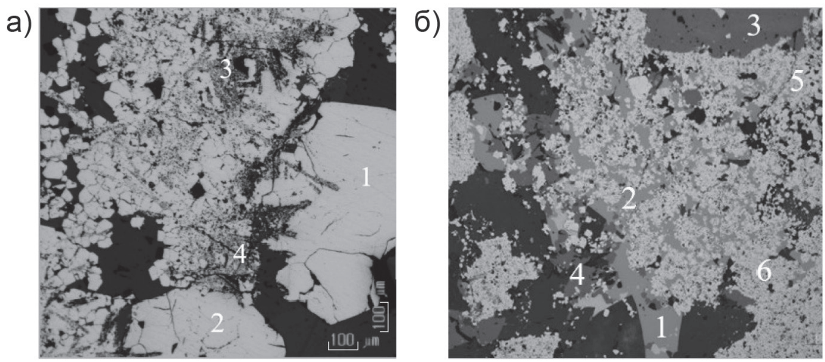
Уравнения Аррениуса и энергия активации активированной адсорбции собирателей на теннантите и пирите (pH = 8, $C_{Na_2S_2O_3}$ = 300 мг/л)

Arrhenius equation and activated adsorption energy of collectors on tennantite and pyrite (20 °C, pH_{init} = 8, $C_{Na_2S_2O_3}$ = 300 mg/l)

Собиратель	$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$		E_a, КДж/М	
	теннантит	пирит	теннантит	пирит
бутКх	$k = 16{,}4 \cdot e^{-2095{,}9/T}$	$k = 57 \cdot e^{-362/T}$	7,93	3,26
ИТК	$k = 20{,}95 \cdot e^{-1611{,}9/T}$	$k = 3{,}66 \cdot e^{-3443{,}2/T}$	13,39	28,61
ДТФ	$k = 41{,}2 \cdot e^{-1495/T}$	$k = 4{,}7 \cdot e^{-3507{,}3/T}$	12,42	29,15

метров адсорбции ИТК и ДТФ на теннантите и пирите свидетельствуют об избирательной адсорбции этих собирателей на поверхности сульфидов в сравнении с бутиловым ксантогенатом. Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют установить параметры адсорбции собирателей, идентифицировать основы механизма адсорбции компонентов (ИТК, ДТФ) собирателя М-ТФ на теннантите и пирите.

Технологические исследования в лабораторных условиях выполнены на пробе теннантит-содержащей колчеданной медно-цинковой руды, имеющей в своем составе 1,77% меди, 1,98% цинка, 47,85% серы. Минеральный состав пробы руды рассчитан на основе результатов химического анализа с учетом данных оптических и электронно-микроскопических исследований (MLA). Основным рудным минералом пробы руды Узельгинского месторождения является пирит (89%). Медь в руде на 85% представлена первичными сульфидами (теннантит, халькопирит); основным концентратором меди является теннантит (более 84%) и небольшое количество халькопирита. Минеральными формами цинка в руде являются ферриты цинка (ZnS · FeS) и сфалерит (ZnS). Среди породообразующих минералов, составляющих в сумме 5,01%, преобладают карбонаты и кварц с массовой долей 2,60 и 1,91%.



1, 2 – пирит; 3, 4 – мельниковит

1, 2 – теннантит; 3, 4 – сфалерит; 5, 6 – пирит

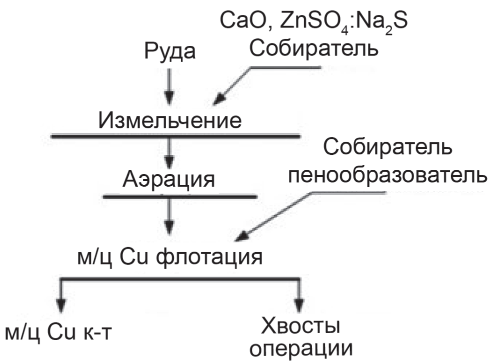
Рис. 5. Пирит, замещенный лучистыми агрегатами мельниковита (а), и тонкие срастания теннантита с пиритом (б)

Fig. 5. Pyrite substituted by asteriated aggregates of melnikovite (a); fine accretions of tennantite and pyrite (b)

Минералогическим анализом установлено развитие мельниковита по пириту в ассоциации с теннантитом (рис. 5).

Мельниковит находится в виде тонких линейных скоплений, подчеркивает кристаллические очертания пирита и также образует лучистые агрегаты (рис. 5, *а*). Степень замещения пирита мельниковитом — слабая (≥ 9%) и весьма значительная (< 71% поверхности пирита). По результатам минералогического анализа установлено тесное срастание теннантита с пиритом (рис. 5, *б*). Таким образом, тонкие срастания теннантита с пиритом, его высокая доля в руде, присутствие мельниковита объясняют причины потерь меди с хвостами флотации при стандартных реагентных режимах флотации.

Определены условия раскрытия сульфидов меди и цинка при измельчении. Установлено, что тонкие свободные зерна теннантита, халькопирита могут быть выделены при измельчении не более 60% класса — 0,071 мм. Таким образом, установлена необходимость применения стадиального измельчения руды для вывода на флотацию раскрытых частиц сульфидов цветных металлов с целью снижения ошломования готовых и раскрытых фракций сульфидов меди (теннантита) и раскрытия высокоактивного мельниковита.



Коэффициент селективности по В.И. Трушлевичу:

$$S = \frac{\beta_к - \beta_{хв}}{\alpha}$$

Рис. 6. Принципиальная схема межцикловой медной флотации при суммарном расходе собирателя 8 – 10 г/т (pH = 8)

Fig. 6. Block diagram of inter-cycle copper flotation at the total collector consumption of 8–10 g/t

Определены показатели флотационной активности М-ТФ в сравнении с бутиловым ксантогенатом и показателей межцикловой (м/ц) медной флотации. Принципиальная схема лабораторных исследований включает измельчение, аэрацию и м/ц медную флотацию (рис. 6).

Оценка селективности действия собирателей по отношению к сульфидам меди выполнена с расчетом коэффициента селективности по В.И. Трушлевичу. По результатам серии флотационных опытов рассчитан коэффициент селективности. Установлено, что М-ТФ обладает селективным действием ($S^{М\text{-}ТФ}$ = = 5,8) по отношению к медным минералам пробы Узельгниской руды в сравнении с бутиловым ксантогенатом ($S^{бутКх}$ = 5,3).

Тестовыми флотационными исследованиями с М-ТФ определено влияние аэрации и ее продолжительности (0 – 25 мин) на показатели м/ц медной флотации. Установлено, что аэрация повышает извлечение меди в м/ц медный концентрат, а на качество медного концентрата влияет на ее продолжительность. В отсутствие аэрации массовая доля меди в м/ц медном концентрате составляет 6,66% при извлечении 11,6%; продолжительная аэрация (18 мин) способствует повышению качества меди до 18,94% при извлечении 20,5%. Увеличение продолжительности аэрации до 25 мин приводит к снижению массовой доли меди (7,36%) и сопровождается увеличением выхода м/ц медного концентрата, возможно, за счет повышения флотоактивности сульфидов железа. Таким образом, определены условия повышения технологических показателей флотации теннантит-содержащей руды — стадиальное раскрытие, предварительная аэрация пульпы и межцикловая флотация с селективным собирателем М-ТФ, обеспечивающие флотацию теннантита, халькопирита при поддержании низкой флотируемости мельниковита и пирита.

Как известно [19, 20], в высокощелочной известковой среде (pH > 11) флотоактивность пирита наименьшая, с другой стороны происходит интенсивное окисление сульфидной серы, которая является основным поставщиком сульфоксидных соединений, влияющих на изменение ионно-молекулярного состава пульпы. Установлено влияние оборотной воды на технологические показали флотации теннантит-содержащей руды (табл. 4).

Установлено, что показатели флотации при концентрации тиосульфат-ионов в воде 1 г/л существенно ниже в сравнении с водопроводной. На водопроводной воде получен суммарный медный концентрат с массовой долей меди 20,26% при извлечении меди 51,3% (табл. 4). Результаты флотационных исследований на пробе теннантит-содержащей руды согласуются с результатами на мономинералах.

Экспериментально показан тренд получения требуемых технологических показателей флотации теннантитовой колчеданной медно-цинковой руды с применением собирателя М-ТФ в присутствии тиосульфат-ионов (не более 300 мг/л) в оборотной воде. Таким образом, появляется необходимость глубокого изучения оборотной воды для разработки эффективной технологии водоподготовки при флотации теннантит-содержащих руд.

На основании полученных результатов исследований выполнены сравнительные флотационные опыты разработанного реагентного и схемного режима с М-ТФ в сравнении с режимом ОФ с бутКх на пробе теннантит-содержащей колчеданной медно-цинковой руды (см. табл. 5). Разработанная принципиальная технологическая частично-коллективно-селективная схема флотации, включает 1 и 2 межстадиальную медную флотации в слабощелочной известковой среде с собирателем М-ТФ, предварительную аэрацию перед межцикловой флотацией и цикл селекции коллективного концентрата с собирателем М-ТФ (рис. 7).

Разработанные реагентный и схемный режим флотации с М-ТФ (рис. 7) в сравнении с режимом ОФ с бутКх обеспечивает получение прироста извлечения меди в суммарный медный концент-

Таблица 4

Результаты флотации в присутствии тиосульфатных ионов в воде
Flotation performance with thiosulfate ions in water

Продукт	Выход,%	Содержание,%			Извлечение,%		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
Водопроводная вода pH = 8							
1 м/ц Cu к-т	3,5	20,94	6,52	5,13	38,2	23,4	8,4
2 м/ц Cu к-т	1,2	19,93	6,14	4,46	13,1	7,9	2,6
Оборотная вода pH = 11, S2O32- = 1 г/л							
1 м/ц Cu к-т	0,8	6,04	3,37	2,83	2,1	1,1	2,1
2 м/ц Cu к-т	0,5	8,26	2,67	3,16	1,8	0,6	1,5

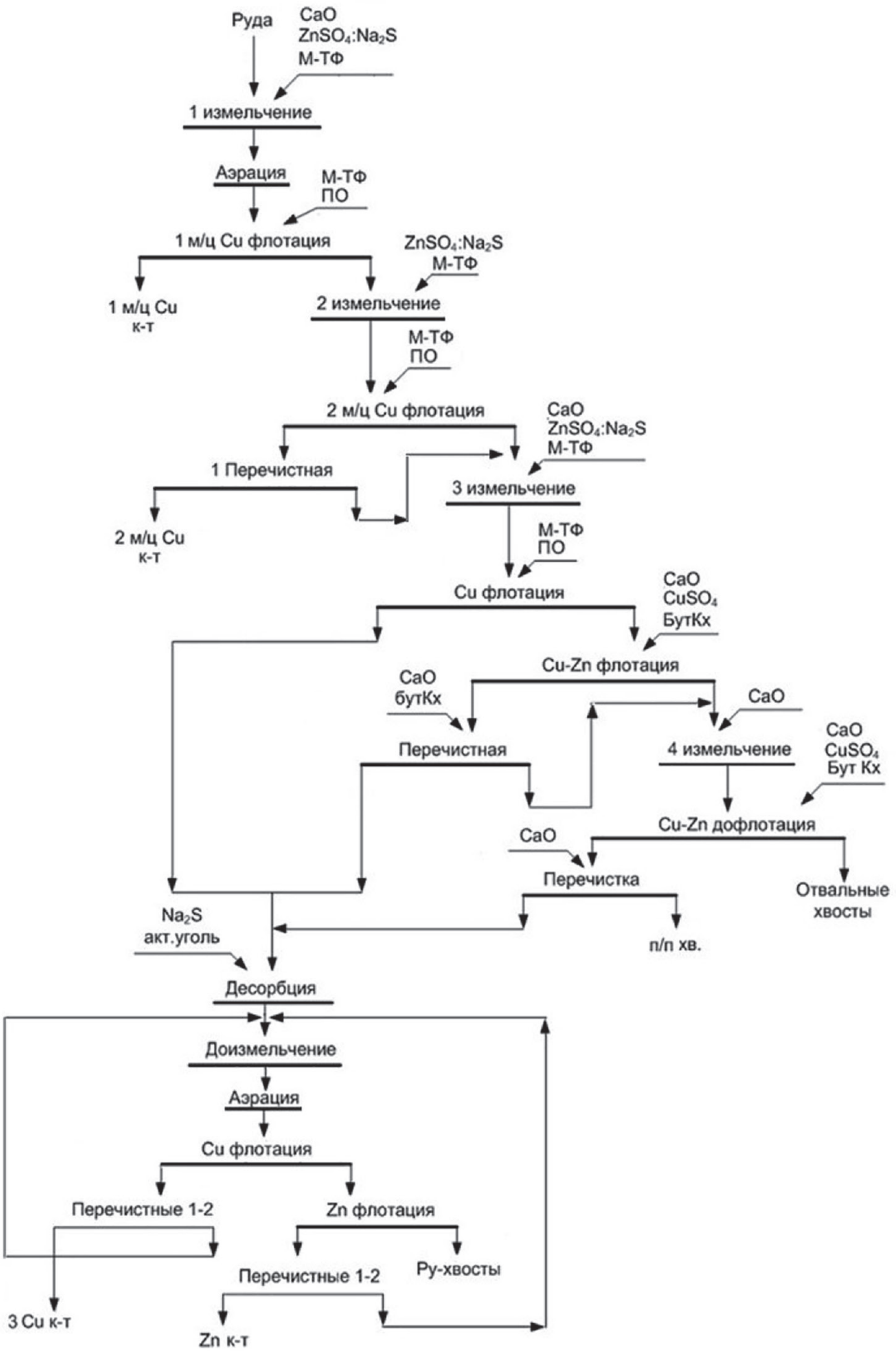


Рис. 7. Принципиальная разработанная схема флотации труднообогатимой теннантит-содержащей колчеданной медно-цинковой руды

Fig. 7. New-developed flotation block diagram for rebellious tennantite-bearing sulfuric copper–zinc ore

Таблица 5

Результаты флотации по режиму ОФ с бутКх и разработанному режиму с М-ТФ
Flotation performance in the current regime with butyl xanthate and in the new-developed regime with M-TF

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
Режим ОФ с бутКх (pH > 11)							
Cu концентрат	7,20	18,65	4,93	5,97	67,8	17,2	42,2
Zn концентрат	2,50	3,37	41,76	2,78	4,1	50,0	6,8
Отвальные хвосты	90,3	0,61	0,76	0,58	28,10	32,7	50,9
Руда	100,00	1,98	2,09	1,02	100,0	100,0	100,0
Разработанный режим с М-ТФ (pH — 8—8,5)							
Cu концентрат	9,1	18,67	3,48	5,91	81,8	14,9	54,3
Zn концентрат	3,4	1,87	44,17	1,69	3,1	70,6	6,1
Отвальные хвосты	87,5	0,36	0,35	0,43	15,1	14,5	39,6
Руда	100,0	2,07	2,13	0,97	100,0	100,0	100,0

рат на 14% (с 67,8 до 81,8%) при сопоставимом качестве медного концентрата — 18,65% (бутКх) и 18,68% (М-ТФ. В случае использования режима с М-ТФ основное извлечение меди (теннантита) получено в первом и втором межцикловых медных концентратах (45,7%) при качестве 19,80%. При использовании бутилового ксантогената извлечение в суммарный межцикловой и медный концентраты составляет 26,6% при качестве 20,28%.

По режиму ОФ с применением бутилового ксантогената получен цинковый концентрат с массовой долей цинка 41,76% при извлечении 50%. По разработанному реагентному и схемному режиму с М-ТФ массовая доля цинка в цинковом концентрате составляет 44,17% при извлечении 70,6% (табл. 5).

Выводы

1. Актуальность работы связана с повышением доли теннантита в ряде месторождений Уральского региона, существенными потерями меди 30—40% в виде теннантита; необходимостью его изучения для изыскания новых реагентных и схемных режимов флотации теннантита от пирита для достижения требуемых технологических показателей обогащения.

2. Совокупностью выполненных экспериментальных исследований на мономинеральных фракциях сульфидных минералов (pH — 8, $C_{Na_2S_2O_3} \leqslant 300$ мг/л) установлено:

- контрастность флотации теннантита, халькопирита от пирита и сфалерита достигается при использовании ИТК, ДТФ (компоненты М-ТФ) в сравнении с бутиловым ксантогенатом. Величина краевого угла смачивания теннантита и пирита согласуется с флотоактивностью и относительной адсорбцией собирателей на сульфидах;
- равномерная пленка собирателя на поверхности теннантита методом ПЭМ соответствует $C_{Na_2S_2O_3} \leqslant 300$ мг/л.

3. Определены кинетические параметры адсорбции бутилового ксантогената, ИТК и диизобутилового дитиофосфата на теннантите и пирите в термостатированной ячейке. На теннантите адсорбция собирателей (бутКх, ИТК, ДТФ) лимитируется диффузией, на пирите (ИТК,

ДТФ) — переходная область. Константа адсорбции бутилового ксантогената на пирите (0,0067 М/(м^2 · с)) вдвое больше в сравнении с теннантитом (0,0031 М/(м^2 · с)), что не обеспечивает селективную флотацию сульфида меди.

4. Лабораторными флотационными опытами на руде установлено:

- коэффициент селективности по В.И. Трушлевичу (рН — 8) выше для М-ТФ (5,8) в сравнении с бутКх (5,3);
- аэрация в слабощелочной известковой среде способствует повышению флотоактивности теннантита при поддержании низкой флотоактивности сульфидов железа (пирита, мельниковита).
- тиосульфат-ионы ($C_{Na_2S_2O_3} \geq 1000$ мг/л) в жидкой фазе пульпы подавляют флотацию теннантита;
- необходимо более детальное изучение оборотной воды для разработки эффективной технологии водоподготовки при флотации теннантит-содержащих руд.

5. Результаты теоретических и экспериментальных исследований использованы для решения научно-практической задачи. Разработаны селективный реагентный и схемный режим флотации теннантит-содержащей колчеданной медно-цинковой руды с М-ТФ, который обеспечивает:

- увеличение технико-экономических показателей обогащения — прирост извлечения меди составляет 14% (с 67,8%, — бутКх, — до 81,8% — М-ТФ); извлечение цинка в цинковый концентрат составляет 70,6% при массовой доле цинка 44,17%;
- сокращение фронта флотации и циркуляционной нагрузки пиритных промпродуктов, а также сокращение на 10% суммарного расхода собирателей за счет уменьшения доли бутилового ксантогената.

В работе принимали участие:
Милович Ф.О[1] — к.ф.-м.н., ведущий инженер центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия»;
Корж В.Р.[1] — аспирант кафедры Обогащения полезных ископаемых,
[1] НИТУ «МИСиС».

Авторы выражают благодарность профессорам и сотруднику кафедры Обогащения полезных ископаемых д.т.н. В.А. Игнаткиной, д.т.н. В.А. Бочарову, к.т.н. Л.С. Хачатрян за консультации при проведении исследований, обсуждении результатов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H.* Separation mechanism of tennantite and chalcopyrite with flotation after oxidation using oxygen / 27th International Mineral Processing Congress. Chile. Santiago. 2014. Pp. 150—156.

2. *Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H.* Effects of pH and dietil ditiophosphate (DTF) treatment on chalcopyrite and tennantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM) // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. Vol. 389. Pp. 266—273.

3. *Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H.* Effects of sodium thiosuphate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique // International Journal of Mineral Processing. 2012. Vol. 102—103. Pp. 116—123.

4. *Asbjornsson J., Kelsall G. H., Vaughan D. J., Pattrick R. A. D., Wincott P. L., Hope G. A.* Electrochemical and surface analytical studies of tennantite in acid solution // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2004. Vol. 570. Pp. 145—152.

5. *Solozhenkin P., Ibragimova O., Emelyanenko E., Yagudina J.* Current understanding of thiol collector adsorption mechanism on tennantite using computational docking and FTIR-techniques / 29th International Mineral Processing Congress. Moscow. 2018. Pp. 992—1003.

6. *Бочаров В. А.* Основные принципы флотации упорных пиритных медно-цинковых руд / Технология обогащения медных и медноцинковых руд Урала. Под ред. В. А. Чантурия, И. В. Шадруновой. Гл. 4. — М.: Наука, 2016. — С. 150—184.

7. *Ягудина Ю. Р.* Разработка и обоснование параметров комбинированной технологии переработки теннантит-содержащих руд медноколчеданных месторождений Урала: дис. канд. тех. наук: 25.00.13. — Магнитогорск, 2015. — 165 с.

8. *Xumeng Chen, Yongjun Peng, Dee Bradshaw* The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding // Minerals Engineering. 2014. Vol. 58. Pp. 64—72.

9. *Owusu C., Brito e Abreu S., Skinner W., Addai-Mensah J., Zanin M.* The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures // Minerals Engineering. 2014. Vol. 55. Pp. 87—95.

10. *Пшеничный Г. Н., Рыкус Н. Г.* Блеклые руды Учалинского и Ново-Учалинского медно-цинковоколчеданных месторождений (Южный Урал): Препр. докл. Президиуму УфНЦ РАН. — Уфа: УфНЦ РАН, 2001. — 75 с.

11. *Мозгова Н. Н., Цепин А. И.* Блеклые руды (особенности химического состава и свойств минералов). — М.: Наука, 1983. — 216 с.

12. *Доброцветов Б. Л.* Влияние особенностей состава минералов блеклой руды на технологию их переработки // Цветные металлы. — 2009. — № 7. — С. 19—22.

13. *Корюкин Б. М., Штерн Э. К., Семидолов С. Ю.* Взаимосвязь структуры и состава сульфидов колчеданных месторождений с технологией их переработки / Роль технологической минералогии в развитии сырьевой базы СССР: Тезисы докладов на сессии ВМО. — Л.: Б.И., 1983.

14. *Копылов В. М., Бочаров В. А., Беляев М. А.* Теория и практика аэрационного кондиционирования пульпы при флотации медно-цинковых руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 1981. — № 1. — С. 90—93.

15. *Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Каюмов А. А.* Флотационное обогащение блеклых руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2015. — № 3. — С. 130—137.

16. *Каюмов А. А. Аксенова Д. Д., Белокрыс М. А., Малофеева П. Р.* Влияние тиосульфата натрия на флотируемость теннантита и пирита // Цветные металлы. — 2019. — № 3. — С. 7—12.

17. *Yasemin Öztürk, Özlem Bıçak, Elif Özdemir, Zafir Ekmekçi* Mitigation negative effects of thiosulfate on flotation performance of a Cu-Pb-Zn sulfide ore // Minerals Engineering. 2018. Vol. 122. Pp. 142— 147.

18. *Fornasiero D., Fullston D., Li C., Ralston J.* Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution // Mineral Processing. 2001. Vol. 61. Pp. 109—119.

19. *Yufan Mua, Yongjun Peng, Rolf A. Lauten* The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems — A Literature review // Minerals Engineering. 2016. Vol. 96—97. Pp. 143—156.

20. *Shen W. Z., Fornasiero D., Ralston J.* Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite // International Journal of Mineral Processing. 2001. Vol. 63. Pp. 17—28. ГИАБ

REFERENCES

1. Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H. Separation mechanism of tennantite and chalcopyrite with flotation after oxidation using oxygen. *27th International Mineral Processing Congress*. Chile. Santiago. 2014. Pp. 150—156.

2.Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H. Effects of pH and dietil ditiophosphate (DTF) treatment on chalcopyrite and tennantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 389. Pp. 266—273.

3. Petrus H. T. B. M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H. Effects of sodium thiosuphate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique. *International Journal of Mineral Processing*. 2012. Vol. 102—103. Pp. 116—123.

4. Asbjornsson J., Kelsall G.H., Vaughan D.J., Pattrick R.A.D., Wincott P.L., Hope G.A. Electrochemical and surface analytical studies of tennantite in acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 570. Pp. 145—152.

5. Solozhenkin P., Ibragimova O., Emelyanenko E., Yagudina J. Current understanding of thiol collector adsorption mechanism on tennantite using computational docking and FTIR-techniques. *29th International Mineral Processing Congress*. Moscow. 2018. Pp. 992—1003.

6. Bocharov V.A. Main ore flotation principles for refractory pyrite copper-zinc ores. *Tekhnologiya obogashcheniya mednykh i mednotsinkovykh rud Urala*. Pod red. V.A. Chanturiya, I.V. Shadrunovoy. Gl. 4. [Ore-dressing of the Ural's copper and copper-zinc ores. Chanturiya V.A., Shadrunova I.V. (Eds.). Chapter 4], Moscow, Nauka, 2016, pp. 150—184.

7. Yagudina Yu.R. *Razrabotka i obosnovanie parametrov kombinirovannoy tekhnologii pererabotki tennantit-soderzhashchikh rud mednokolchedannykh mestorozhdeniy Urala* [Development and justification of the parameters of a combined technology for processing tennantite-containing ores of copper pyrite deposits in the Urals], Candidate's thesis, Magnitogorsk, 2015, 165 p.

8. Xumeng Chen, Yongjun Peng, Dee Bradshaw The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding. *Minerals Engineering*. 2014. Vol. 58. Pp. 64—72.

9. Owusu C., Brito e Abreu S., Skinner W., Addai-Mensah J., Zanin M. The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures. *Minerals Engineering*. 2014. Vol. 55. Pp. 87—95.

10. Pshenichnyy G.N., Rykus N.G. *Bleklye rudy Uchalinskogo i Novo-Uchalinskogo medno-tsinkovokolchedannykh mestorozhdeniy (Yuzhnyy Ural)* [Fahl ores of the Uchalinsky and Novo-Uchalinsky copper-zinc pyrite deposits (South Ural)], Ufa, UfNTS RAN, 2001, 75 p.

11. Mozgova N.N., Tsepin A.I. *Bleklye rudy (osobennosti khimicheskogo sostava i svoystv mineralov)* [Fahl ores (features of the chemical composition and properties of minerals)], Moscow, Nauka, 1983, 216 p.

12. Dobrotsvetov B.L. Influence of compositional features of fahl ore minerals on their processing technology. *Tsvetnye metally*. 2009, no 7, pp. 19—22. [In Russ].

13. Koryukin B.M., Shtern E.K., Semidolov S.Yu. The relationship of the structure and composition of sulfides of pyrite deposits with the technology of their processing. *Rol' tekhnologicheskoy mineralogii v razvitii syr'evoy bazy SSSR*: Tezisy dokladov na sessii VMO [The role of technological mineralogy in the development of the raw material base of the USSR) Thesis], Leningrad, 1983.

14. Kopylov V.M., Bocharov V.A., Belyaev M.A. Theory and practice of aeration conditioning of pulp during flotation of copper-zinc ores. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 1981, no 1, pp. 90—93.

15. Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Kayumov A.A. Fahl ore flotation. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2015, no 3, pp. 130—137. [In Russ].

16. Kayumov A.A. Aksenova D.D., Belokrys M.A., Malofeeva P.R. The effect of sodium thiosulfate on the floatability of tennantite and pyrite. *Tsvetnye metally*. 2019, no 3, pp. 7—12. [In Russ].

17. Yasemin Öztürk, Özlem Bıçak, Elif Özdemir, Zafir Ekmekçi Mitigation negative effects of thiosulfate on flotation performance of a Cu-Pb-Zn sulfide ore. *Minerals Engineering*. 2018. Vol. 122. Pp. 142— 147.

18. Fornasiero D., Fullston D., Li C., Ralston J. Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution. *Mineral Processing*. 2001. Vol. 61. Pp. 109—119.

19. Yufan Mua, Yongjun Peng, Rolf A. Lauten The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems — A Literature review. *Minerals Engineering*. 2016. Vol. 96—97. Pp. 143—156.

20. Shen W. Z., Fornasiero D., Ralston J. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite. *International Journal of Mineral Processing*. 2001. Vol. 63. Pp. 17—28.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Каюмов Абдуазиз Абдурашидович[1] — канд. техн. наук, инженер,
e-mail: maliaby_92@mail.ru,
Аксенова Дарья Дмитриевна[1] — аспирант, инженер,
Белокрыс Михаил Алексеевич[1] — магистрант, инженер,
Малофеева Полина Руслановна[1] — аспирант,
[1] НИТУ «МИСиС».
Для контактов: Каюмов А.А., e-mail: maliaby_92@mail.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

A.A. Kayumov[1], Cand. Sci. (Eng.), Engineer, e-mail: maliaby_92@mail.ru,
D.D. Aksenova[1], Graduate Student, Engineer, e-mail: jokime@rambler.ru,
M.A. Belokrys[1], Master's Degree Student, Engineer,
P.R. Malofeeva[1], Graduate Student,
[1] National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Moscow, Russia.
Corresponding author: A.A. Kayumov, e-mail: maliaby_92@mail.ru.

Получена редакцией 06.02.2020; получена после рецензии 23.03.2020; принята к печати 20.04.2020.
Received by the editors 06.02.2020; received after the review 23.03.2020; accepted for printing 20.04.2020.

ОТДЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ ГОРНОГО ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОГО БЮЛЛЕТЕНЯ (СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК)

ГЕОТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОСВОЕНИЯ ВЫСОКОГОРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ

(2020, № 1, СВ 2, 16 с.)

Чунуев Ишимбай Карыбаевич – профессор, зав. кафедрой, Кыргызский государственный университет геологии, горного дела и освоения природных ресурсов им. академика У.А. Асаналиева (КГГУ), Председатель Правления Кыргызского Союза маркшейдеров, Президент Кыргызской горной ассоциации, e-mail: IChunev@gmail.com;
Болотбеков Жусуп – аспирант, НИТУ «МИСиС», e-mail: Lawcast_kigga@mail.ru.

Рассмотрены вопросы современных геотехнических исследований, применяемых при разработке месторождений, строительстве и эксплуатации ГЭС в разных сложных горно-геологических условиях и этапах их освоений. Предложена блок-схема экспертной системы геотехнического обеспечения безопасного и эффективного освоения высокогорных месторождений, строительства и эксплуатации ГЭС.

Ключевые слова: высокогорные месторождения, гидротехнические сооружения, тектоника, геодинамика, землетрясения, ледники, тектонические и латеральные напряжения, вечная мерзлота.

GEOTECHNICAL ASPECTS OF DEVELOPMENT OF MOUNTAIN DEPOSITS AND HYDROPOWER FACILITIES

I.K. Chunuev, Head of Chair, Professor, Kyrgyz State University of Geology, Mining and Natural Resources Development named after academician U.A. Asanaliev (KGGU), e-mail: IChunev@gmail.com,
Zh. Bolotbekov, Graduate Student, National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Moscow, Russia.

Questions of the modern geotechnical researches applied during the developing of fields, construction and operation of hydroelectric power station in different difficult mining-and-geological conditions and stages of their development are conceptually considered. The flowchart of expert system of geotechnical ensuring safe and effective development of mountain fields, construction and operation of hydroelectric power station is offered.

Key words: mining deposits, hydrotechnical construction, tectonics, geodynamics, earthquakes, glaciers, tectonic and lateral tension, permafrost.