

На правах рукописи



Прокопьев Иван Владимирович

**РАЗРАБОТКА ФЛОТАЦИОННОЙ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ
СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет» (ФГАОУ ВО «СФУ»), г. Красноярск

- Научный руководитель:** **Алгебраистова Наталья Константинова**
кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «СФУ», доцент кафедры «Обогащения полезных ископаемых» (г. Красноярск)
- Официальные оппоненты:** **Морозов Юрий Петрович**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», профессор кафедры «Обогащение полезных ископаемых» (г. Екатеринбург)
- Белый Александр Васильевич**
кандидат биологических наук, исследовательский центр АО «Полюс-Красноярск», заведующий лабораторией биотехнологий минерального сырья (г. Красноярск)
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) (г. Красноярск)

Защита диссертации состоится « 31 » октября 2019 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.073.02 при ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, конференц-зал.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» и на сайте университета – <http://istu.edu/>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, подписанные и заверенные печатью организации, просим выслать по адресу 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ИРНТИУ; ученому секретарю диссертационного совета Д 212.073.02 В.М. Салову: e-mail: salov@istu.edu, тел./факс: (3952) 40-51-17.

Автореферат разослан « 09 » сентября 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.т.н., профессор



В.М. Салов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Прямая селективная флотация - основная технология обогащения свинцово-цинковых руд. Применение такой технологической схемы обуславливает большие материальные и энергетические затраты, так как весь поток исходной руды вынужден проходить через всю технологическую схему. Следовательно, схема характеризуется большим фронтом флотационных машин, повышенным расходом реагентов, необходимостью установки большого количества измельчительного оборудования и невозможностью полного водооборота.

Альтернативой прямым селективным схемам являются коллективно-селективные схемы флотации. Они позволяют по сравнению с прямой селективной флотацией снизить затраты на измельчение за счет возможности выделения пустой породы в коллективном цикле флотации при грубом помоле; сократить фронт флотации за счет сокращения числа циклов флотации, через которые проходит основной поток пульпы; снизить эксплуатационные затраты до 30 % и осуществить полный водооборот в коллективных циклах флотации; сократить расход реагентов.

Несмотря на преимущества, данные схемы не получили широкого применения для обогащения свинцово-цинковых руд. Это связано с необходимостью подготовки коллективного концентрата к циклу селекции: десорбции остаточных концентраций реагентов-собирателей с поверхности коллективного концентрата. Существующие способы пульпоподготовки, такие как отмывка или пропарка, характеризуются громоздким аппаратурным исполнением, большими энергетическими и материальными затратами. А предлагаемые альтернативные способы: ультразвуковые или сверхвысокочастотные обработки сложны в аппаратурном оформлении и часто экономически нецелесообразны.

Эффективным подходом к решению настоящей проблемы является использование естественных различий во флотационных свойствах минералов и усовершенствование технологий обогащения посредством внедрения методов с применением различных свойств микроорганизмов. Это обусловлено тем, что биотехнологические способы являются экологически безопасными, низкозатратными, пригодными для переработки труднообогатимых бедных и забалансовых руд и сырья техногенного происхождения, а также дают возможность повысить качество очистки сточных вод. Большой вклад в развитие теории и практики использования биотехнологии в области переработки твердых полезных ископаемых внесли работы под руководством С.И. Полькина, В.А. Чантурия, Э.В. Адамова, Г.В. Седельниковой, П.М. Соложенкина, Т.В. Башлыковой, L.M.S. de Mesquita, E. Ron, D. Cooper и др. В то же время менее изучено влияние микроорганизмов на деградацию реагентов-гидрофобизаторов минералов. Недостаточно исследован механизм влияния микробиологических воздействий на селек-

цию сульфидов, что сдерживает их применение на практике. В связи вышеизложенным, разработка технологии флотационного обогащения полиметаллической руды с использованием биотехнологических воздействий является актуальной задачей.

Идея работы – эффективное использование выявленных изменений поверхностных свойств сульфидов при микробиологической обработке для обоснования технологии селекции свинцово-цинкового концентрата, поверхность которого обработана аполярным собирателем.

Целью работы является установление основных закономерностей изменения флотационных свойств свинцово-цинкового концентрата в условиях микробиологической обработки и обоснование применения предложенных технологических решений при разработке флотационной схемы.

Решаемые задачи для достижения поставленной цели:

1. Аналитический обзор существующих технологий переработки свинцово-цинковых руд в РФ и за рубежом, а также методов и приемов интенсификации процесса флотации полиметаллических руд.

2. Обоснование технологии обогащения свинцово-цинковых руд, которая предусматривает выделение галенитовой головки, коллективную флотацию всех сульфидов с использованием сочетания реагентов-собирателей и последующую селекцию коллективного концентрата.

3. Анализ способов подготовки коллективного концентрата к циклу селекции, использование бактериальной обработки в практике переработки руд цветных металлов.

4. Выделение штаммов бактерий, способных снижать флотационную активность коллективного концентрата, поверхность которого обработана аполярным собирателем.

5. Изучение влияния исследуемых микроорганизмов на флотационный процесс разделения свинцово-цинкового коллективного концентрата.

6. Разработка и обоснование технологии обогащения сульфидной свинцово-цинковой руды с бактериальной обработкой коллективного концентрата.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлен механизм деградации аполярного собирателя на поверхности сульфидов при микробиологическом воздействии, заключающийся в солюбилизации аполярного собирателя за счет биосурфактантов, продуцируемых *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* JCM 5962.

2. Установлен синергетический эффект сочетания бутилового ксантогената калия и дизельного топлива при соотношении 1:1,4 позволяющий снизить суммарные потери металлов с отвальными хвостами в цик-

ле коллективной флотации свинцово-цинковой руды Горевского месторождения на 39 %.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование технологической схемы и режимов обогащения свинцово-цинковой руды, включающей предварительную бесколлекторную и коллективно-селективную флотации, что обеспечивает при рациональном сочетании собирателей в коллективном цикле снижение потерь металлов с хвостами для руды Горевского месторождения на 39 %.

2. Закономерности процесса деградации дизельного топлива при использовании консорциума *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* JCM 5962, заключающиеся в способности продуцировать биосурфактанты, которые обеспечивают солюбилизацию аполярного собирателя.

3. Установленные параметры микробиологического воздействия на коллективный свинцово-цинковый концентрат и зависимости технологических показателей процесса селекции от условий использования консорциума микроорганизмов.

Практическая значимость:

1. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработан микробиологический способ подготовки коллективного концентрата перед циклом селекции.

2. Предложен способ флотационного обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд, характеризующийся низкими материальными и энергетическими затратами. Получен патент РФ на изобретение № 2639347 «Способ флотационного обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд».

3. Проведены укрупненные испытания на текущих пульпах действующего предприятия по предлагаемому способу флотационного обогащения с использованием консорциума микроорганизмов *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* JCM 5962 в цикле селекции коллективного концентрата. Даны рекомендации по внедрению.

4. Результаты данной диссертационной работы внедрены в учебный процесс института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» в курсе лекций и лабораторных работ по дисциплине «Технология обогащения руд цветных металлов».

Методы исследований. Экспериментальные исследования проводились на лабораторной базе кафедры обогащения полезных ископаемых Сибирского федерального университета. Для анализа вещественного состава проб применялись современные аналитические методики. Технологические исследования выполнялись флотационным методом обогащения. Способность роста микроорганизмов на дизельном топливе контролировалась методом фазового контраста с применением микроскопа Olympus BX 43 (Olympus, Япония). Эмульгирующую способность отобранных микроорганизмов определяли методом Купера. Анализ на определение массовой

доли свинца и цинка в продуктах обогащения выполнялся на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL Quant'X (Thermo Scientific, США). Значения краевого угла смачивания определялись методом растекающейся капли. Измерение электрокинетического потенциала поверхностей минералов проводились на аппаратах Dispersion DT – 310 и Zetasizer Nano ZS. Для анализа результатов были использованы пакеты программ Microsoft Office, AutoCad, Malvern Zetasizer Software.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается значительным объемом аналитических и экспериментальных исследований, применением современных средств измерений, использованием стандартных и отраслевых методик, а также современных методов анализа и обработки экспериментальных данных.

Апробация работы. Результаты поэтапных исследований, изложенных в диссертации, докладывались на всероссийском конкурсе студентов выпускного курса в Национальном минерально-сырьевом университете «Горный» (2015); международном горно-геологическом форуме «МИН-ГЕО Сибирь» (2015); международных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука» (2014, 2015, 2016, 2017); международных конгрессах и выставках «Цветные металлы и минералы» (2014, 2015, 2016); международных совещаниях «Плаксинские чтения» (2014, 2016, 2017).

Личный вклад автора состоит в обзоре и анализе научно-технической и патентной литературы по тематике исследования, обосновании основных направлений решения поставленных задач, выполнении экспериментальных исследований, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, а также их апробации и подготовке к публикации.

Публикации. Результаты диссертации в полной мере освещены в 10 работах, включая 3 статьи в журналах по перечню ВАК Минобрнауки России. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения, списка литературы, включающего 105 источников. Работа изложена на 121 страницах машинописного текста и содержит 33 рисунков и 39 таблиц.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований: проект Т-4 «Комплексные исследования микробиологических и физических воздействий на свойства флотационных пульп» и проект № 15-45-04094 «Комбинированные исследования физико-химических, микробиологических и химических воздействий на твердые полезные ископаемые для повышения технико-экономических показателей обогащения».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор научных информационных источников по теме диссертации: технологических схем и режимов обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд, существующих способов подготовки коллективных концентратов перед селекцией, возможных путей совершенствования технологий обогащения свинцово-цинковых руд, биотехнологий в практике переработки полезных ископаемых, биодеструкции углеводородсодержащих соединений. Также в данной главе представлен вещественный состав объекта исследований и анализ технологии обогащения действующего предприятия.

Использование коллективно-селективных схем флотации сдерживается тем, что активированный медным купоросом сфалерит плохо депрессируется по бесцианидным технологиям, кроме того, цикл селекции концентрата сложен как в реагентном, так и аппаратурном оформлении из-за необходимости десорбции коллекторной пленки с поверхности сульфидов.

Существующие традиционные способы десорбции флотационных реагентов с поверхности минералов характеризуются не только громоздким аппаратурным оформлением, но и большими энергетическими и материальными затратами, а применяемые реагенты требуют внедрения в технологическую схему специальных мероприятий по обезвреживанию и очистке сточных вод.

Анализ современных исследований по повышению технологических показателей обогащения свинцово-цинковых руд показал, что нетрадиционные подходы с использованием различных свойств микроорганизмов являются перспективными для решения поставленной цели. Это обусловлено тем, что разрабатываемый способ десорбции должен удовлетворять жестким требованиям экологической безопасности и характеризоваться эффективностью при низких материальных и энергетических затратах.

Основными рудными минералами исследуемой руды являются: свинцовые, в основном, в форме галенита и незначительно в форме церуссита, англезита и плюмбоярозита, и цинковые – в форме сфалерита. Медь практически отсутствует. Руда месторождения содержит серебро и кадмий. Серебро, в основном, связано с галенитом, кадмий - со сфалеритом. В значительном количестве руда содержит железо в форме сидерита, анкерита, пирротина, пирита. Нерудные минералы представлены кварцем, доломитом, кальцитом и в меньшем количестве хлоритом и серицитом.

Количественные соотношения между главными рудными и нерудными, а также между самими рудными минералами характеризуются не-

выдержанностью по мощности, падению и простираению рудных тел. Содержание сульфидов в различных частях рудных тел составляет от 0,5-1,0 % до 20-25 % от общей массы руды, достигая иногда 50-70 %. Количество галенита, сфалерита и пирротина по отношению друг к другу в составе руд меняется в широких пределах на разных участках месторождения. Особенностью месторождения является общее преобладание галенита над сфалеритом. Соотношение между галенитом и сфалеритом от 2:1 до 4:1.

Галенит образует сплошные плотные скопления агрегатов зерен, часто срастаясь с другими сульфидами или прорастая ими, с образованием включений сфалерита, пирротина вплоть до эмульсионной вкрапленности.

Сфалерит наблюдается в виде сплошных, плотных крупнокристаллических образований в сидерите, в кварц-сидеритовой и кварц-серицитовой породе. Постоянно сопровождается включениями пирротина, галенита и сростков с их агрегатами. Имеются участки с эмульсионной вкрапленностью сфалерита в породе, реже – в сульфидах.

Вкрапленность минералов в руде различная: наряду со средней, значительная часть рудных минералов находится в весьма тонком срастании с вмещающей породой и между собой.

Исследуемая руда на действующей фабрике перерабатывается флотационным методом обогащения по прямой селективной схеме обогащения с последовательным выделением свинца и цинка. Основные реагенты: сульфаты цинка и меди для депрессии и активации сфалерита соответственно, в качестве собирателя – бутиловый ксантогенат калия. Суммарные потери металлов с хвостами флотации ~ 40 %.

Во второй главе представлены результаты лабораторных исследований по разработке флотационной схемы обогащения сульфидной свинцово-цинковой руды.

В последнее время в практике флотационного обогащения полиметаллических руд возникла тенденция резкого сокращения расходов реагентов-собирателей, а в ряде случаев, применение флотации только со вспенивателем, что позволяет получить в голове технологического процесса первичный богатый продукт, состоящий из легкофлотируемых минералов. Данная тенденция не только удовлетворяет технологическим требованиям дальнейшей доводки, но также имеет большое экономическое и экологическое значение.

Для изучения флотационных свойств руды Горевского месторождения была реализована схема, представленная на рисунке 1.

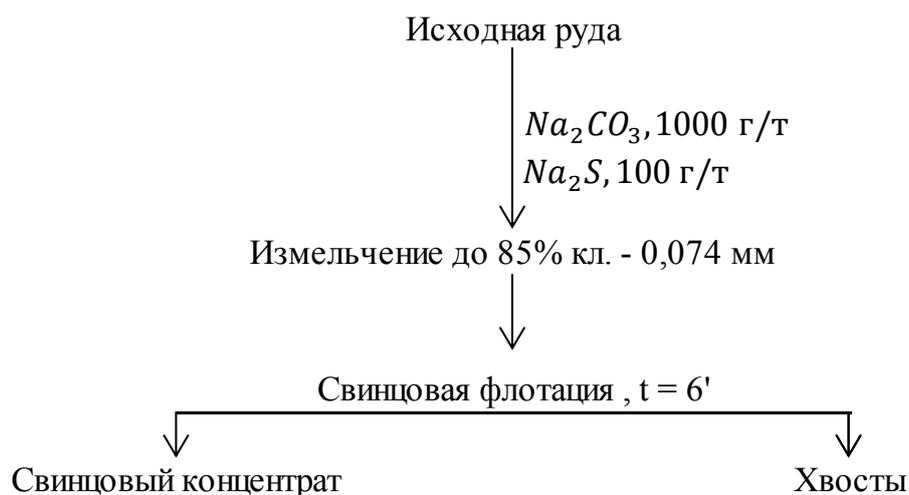


Рисунок 1 – Схема свинцовой флотации в бесколлекторном режиме

Результаты исследований (таблица 1) показывают, что при отсутствии реагента-собирателя, за счет природной гидрофобности галенита, можно извлечь в пенный продукт ~37 % металла с содержанием свинца 30 %. Содержание цинка в данном продукте находится на уровне содержания его в исходной руде, а извлечение – пропорционально выходу.

Таблица 1 – Результаты флотации

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Свинцовый концентрат	5,38	30,23	3,10	37,51	7,34
Хвосты	94,62	2,86	2,23	62,49	92,66
Исходная руда	100,00	4,34	2,27	100,00	100,00

Введение предварительной свинцовой флотации в указанном режиме позволит снизить общий расход реагентов-собирателей, а также получить черновой свинцовый концентрат, на поверхности которого отсутствует коллекторная плёнка. Отношение содержаний свинца и цинка в камерном продукте после предварительной свинцовой флотации равняется 1:1, что благоприятно для дальнейшего применения цикла коллективной свинцово-цинковой флотации.

При разработке реагентного режима коллективной флотации исследовались различные сочетания реагентов-собирателей. Наименьшие потери металлов с хвостами коллективной флотации получены при сочетании аполярного собирателя с бутиловым ксантогенатом калия (рисунок 2).

В качестве аполярного собирателя использовали дизельное топливо марки Л-0,05-62 (класс 3, ГОСТ 305-82), которое характеризуется дешевой и распространенностью. Расход дизельного топлива варьировали от 0 до 162,5 г/т, точка подачи аполярного собирателя - измельчение выбрана

с целью диспергирования и увеличения продолжительности контактирования реагента с пульпой.

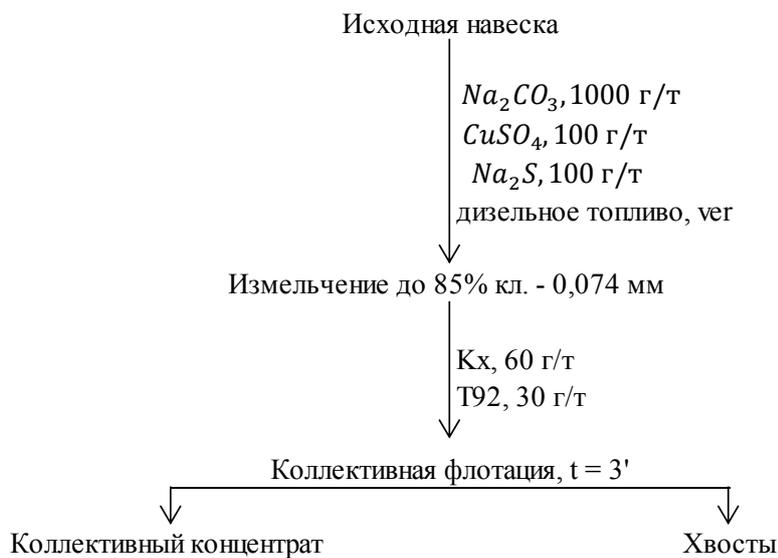


Рисунок 2 – Схема коллективной флотации

Результаты исследований представлены на рисунке 3. При оценке результатов флотации за функцию отклика принят критерий Ханкока-Люйкена.

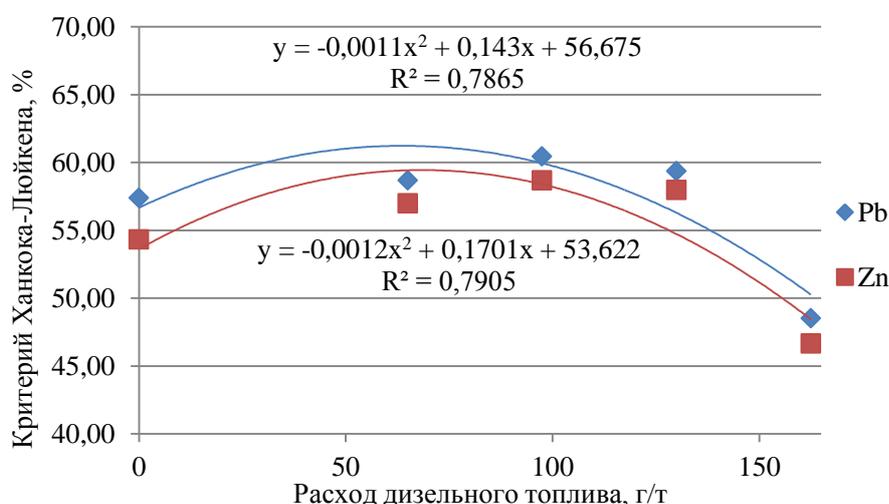


Рисунок 3 – Зависимость критерия Ханкока-Люйкена от расхода дизельного топлива

Увеличение расхода дизельного топлива с 0 до 100 г/т приводит к повышению критерия Ханкока-Люйкена в среднем на 4 % для каждого металла и обеспечивает снижение суммарных потерь металлов с хвостами на 39 %. Рост техно-

логических показателей при сочетании бутилового ксантогената калия и дизельного топлива объясняется синергетическим эффектом сочетания собирателей разных классов коллекторов. Сорбция дизельного топлива на поверхность сульфидов подтверждается изменениями электрокинетического потенциала (рисунок 4).

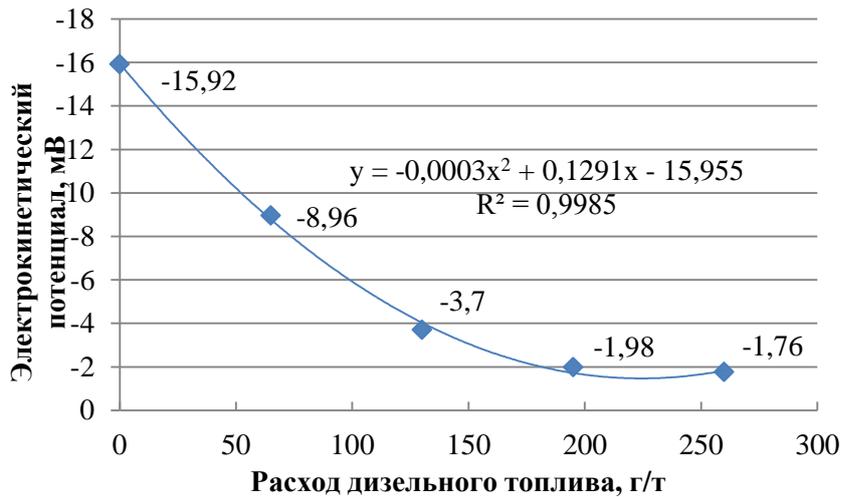


Рисунок 4 – Зависимость дзета-потенциала поверхности коллективного концентрата от расхода дизельного топлива

Увеличение расхода дизельного топлива с 0 до 260 г/т приводит к смещению дзета-потенциала в область нулевого заряда: с -15,92 мВ до -1,76 мВ, что свидетельствует о сорбции исследуемого реагента на поверхность коллективного концентрата. Исследованиями А.Н. Фрумкина и дру-

гих ученых показано, что адсорбция нейтральных и не образующих химических связи с поверхностью молекул аполярных собирателей тем больше, чем меньше заряд. Максимум адсорбции таких молекул совпадает с областью нулевого заряда поверхности.

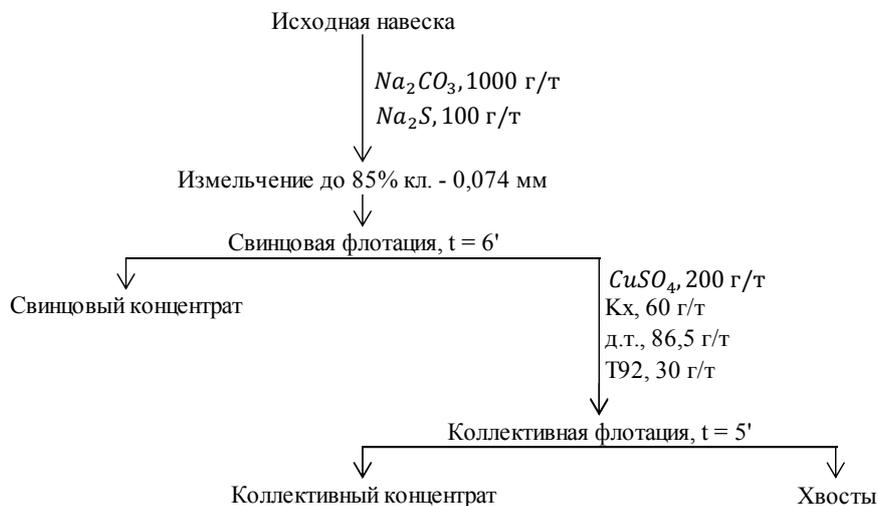


Рисунок 5 – Предложенная схема

На основании выполненных исследований, предложена технологическая схема с реагентным режимом, представленная на рисунке 5.

Обобщенные результаты проведенных опытов показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Обобщенные результаты флотации

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Свинцовая головка	5,38	34,5	3,1	40,61	7,38
Коллективный концентрат	26,03	9,33	7,25	53,14	83,50
Камерный продукт	68,59	0,41	0,3	6,25	9,12
Исходная руда	100,0	4,57	2,26	100,0	100,0

Реализация предварительной свинцовой флотации перед коллективным циклом позволяет извлечь значительное количество свинца в режиме без собирателя, и создает благоприятные условия для дальнейшей коллективной флотации: в камерном продукте свинцовой флотации соотношение массовых долей свинца цинка составляет 1 : 1. Подобранный реагентный режим коллективной флотации позволяет получить хвосты с содержанием 0,41 % и 0,3 % по свинцу и цинку соответственно. Суммарные потери металлов с хвостами флотации составляет 15 %. Стоит отметить, что выход хвостов коллективной флотации составляет 68 %, то есть значительная часть руды выводится из технологической схемы обогащения.

Технологическим недостатком применения коллективно-селективных схем является необходимость подготовки коллективного концентрата перед циклом селекции с целью десорбции реагентов-собирателей с минеральной поверхности.

Исследования по изучению влияния способов пульпоподготовки на технологические показатели селекции проводились на коллективном свинцово-цинковом концентрате, который получен по схеме, показанной на рисунке 5. Изучались различные способы подготовки коллективного концентрата к циклу селекции: без пульпоподготовки (базовый опыт), отмывка с сернистым натрием, температурная и ультразвуковая обработки коллективного концентрата. Результаты опытов представлены на рисунке 6.

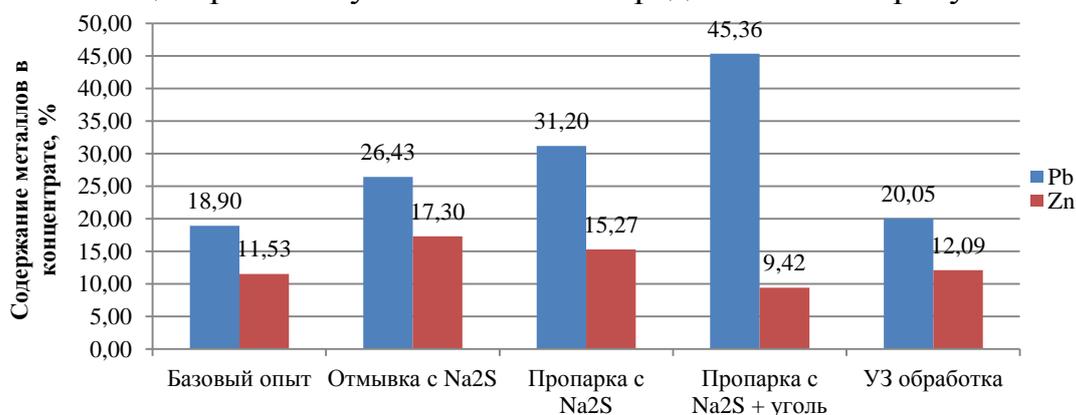


Рисунок 6 – Содержание металлов в свинцовом концентрате при различных способах подготовки коллективного концентрата

Технологические показатели при базовом опыте следующие: выход свинцового концентрата 63 % при извлечении свинца 78,11 % и цинка 83,01 %, то есть селекция коллективного концентрата без предварительной подготовки невозможна. Аналогичные результаты получены при ультразвуковой обработке коллективного концентрата.

Лучшие технологические показатели разделения обеспечивает температурная обработка коллективного концентрата с сернистым натрием и углем. Извлечение свинца и цинка в свинцовый концентрат 43,2 % и 15,63 % соответственно. Данный процесс характеризуется большими материальными и энергетическими затратами, экологической не благоприятностью и требует внедрения в разрабатываемую технологическую схему обогащения специального узла пульпоподготовки коллективного концентрата, обеспечивающего благоприятные условия для последующей селекции.

В третьей главе представлены результаты отбора штаммов микроорганизмов и влияние их на показатели обогащения.

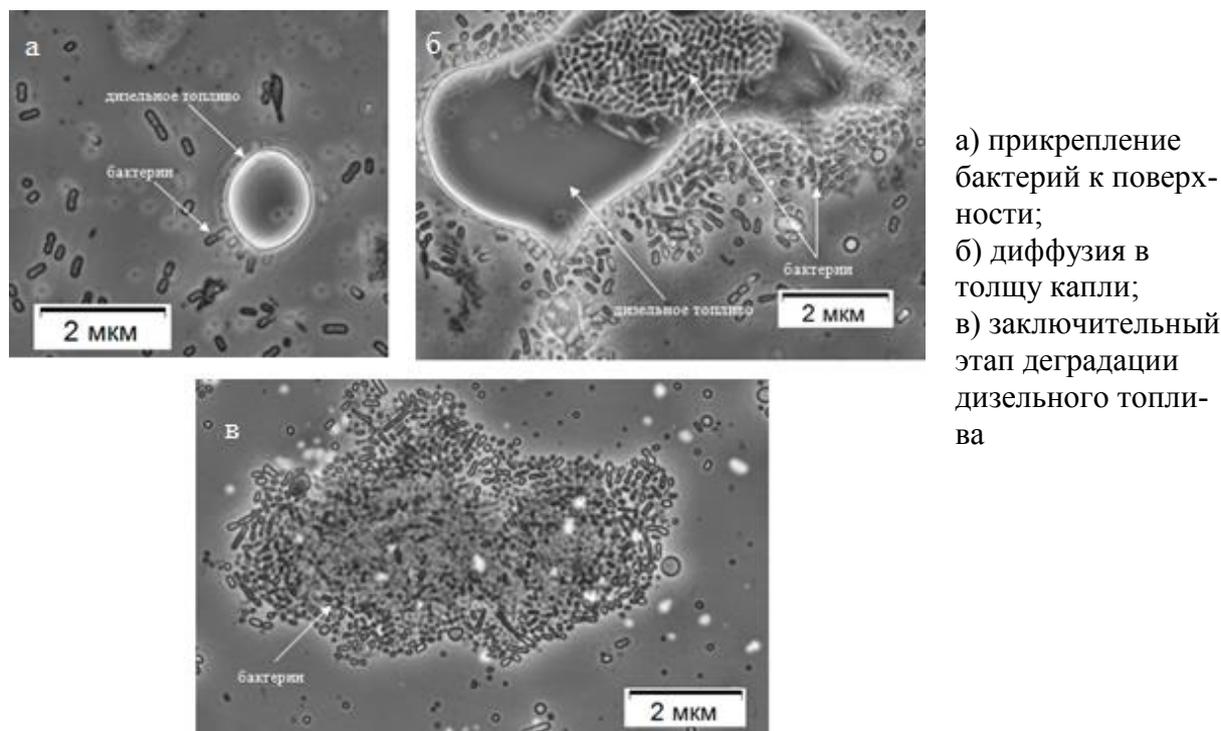
Из коллекции микроорганизмов Международного научного центра исследований экстремальных состояний организма (МНЦИЭСО) при ФИЦ СО РАН и образцов грунта, загрязненного нефтепродуктами, была отобраны штаммы углеводородокисляющих бактерий, способные к росту на жидких средах с дизельным топливом в качестве единственного источника углерода и энергии.

Отобранные образцы грунта помещали в колбы с жидкой питательной средой, культивировали трое суток при перемешивании, затем пробы засеивали на агаризованную среду для получения чистых культур углеводородокисляющих микроорганизмов. Состав питательной среды (г/л): KH_2PO_4 - 0,6; Na_2HPO_4 - 1,4; MgSO_4 - 0,2; KNO_3 - 2,0; 5 мл раствора микроэлементов (состав в г/л: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 5,4; ZnSO_4 - 1,44; MnSO_4 - 1,11; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,25; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,28), H_2O , pH среды 6,7 - 7,0. В качестве единственного источника углерода использовали дизельное топливо.

Идентификацию отобранной культуры микроорганизмов проводили в Институте экологии и генетики микроорганизмов (ИГЭМ УРО РАН, Пермь) по результатам секвенирования и анализа фрагмента гена 16S рРНК, а также по морфологическим, физиологическим и биохимическим признакам на основании общепринятых руководств. Результаты идентификации показали, что данный консорциум бактерий состоит из *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* штамм JCM 5962.

Общеизвестно, что для данных типов бактерий, деградация углеводов связана с их ферментативной активностью. Основными ферментами, которые катализируют расщепление углеводов являются: монооксигеназы, дегидрогеназы, гидролазы, синтетазы и ряд других, находящиеся внутри бактериальной клетки. Методом фазового контраста с применением микроскопа Olympus B43 зафиксированы основные этапы расщеп-

ления дизельного топлива бактериями *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* штамм JCM 5962 (рисунок 7).



а) прикрепление бактерий к поверхности;
б) диффузия в толщу капли;
в) заключительный этап деградации дизельного топлива

Рисунок 7 – Рост микроорганизмов на каплях дизельного топлива

Первоначальный этап (рисунок 7 а) характеризуется единичной сорбцией бактерий по периметру микрокапли дизельного топлива. Граница микрокапли дизельного топлива четкая.

На рисунке 7 б наблюдается образование колоний: значительное увеличение численности микроорганизмов, как по периметру, так и в самой микрокапле дизельного топлива. Начинается активное разложение дизельного топлива: размытие границы микрокапли дизельного топлива на местах контакта с бактериями.

Заключительный этап разложения дизельного топлива (рисунок 7 в) характеризуется значительным повышением концентрации бактерий. Микрокапля дизельного топлива полностью замещается колонией, наблюдается повышенная плотность биомассы на месте расположения микрокапли дизельного топлива. В дальнейшем, с уменьшением концентрации дизельного топлива в питательной среде наблюдается снижение численности и активности бактерий.

Интенсификация процесса деградации углеводородов связана со способностью микроорганизмов продуцировать биосурфактанты (био-ПАВ), которые способствуют солюбилизации углеводородов, образованию мелкодисперсной эмульсии, в результате чего облегчается контакт микробных клеток с гидрофобным субстратом и поступление его внутрь клет-

ки. Способность выделенных штаммов продуцировать биосурфактанты определяли методом Купера.

В качестве гидрофобной фазы при тестировании эмульгирующей способности бактерий использовался дизельное топливо Л – 0,05 – 62, класс 3 (ГОСТ 305 – 82). Консорциум бактерий *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa JCM5962* с различного объема смешивался в пробирках с дизельным топливом и с дистиллированной водой, при этом расход воды варьировался с таким учетом, чтобы в каждой пробирке был одинаковый объем смеси. Полученные смеси перемешивались, а результаты опытов фиксировались посредством фотографирования через определенные промежутки времени (рисунок 8).

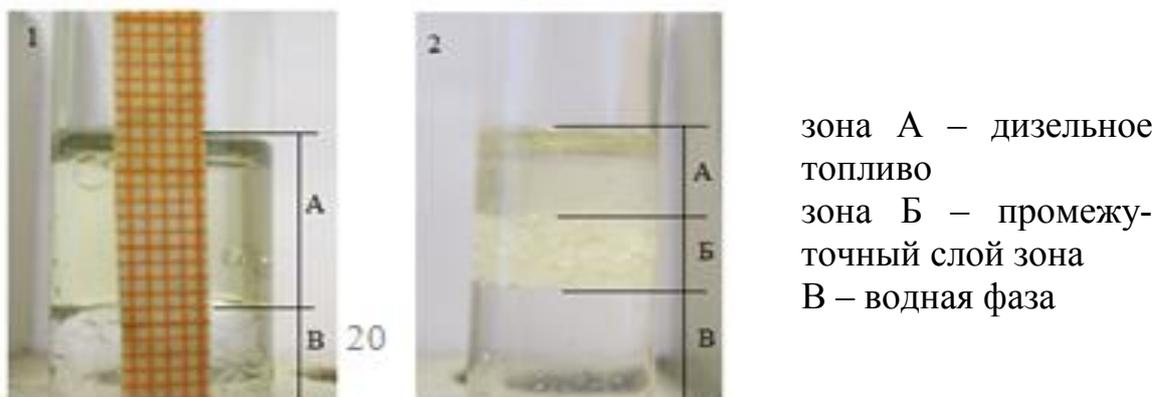


Рисунок 8 – Образование эмульсии на среде с дизельным топливом после 24 часов: 1 – без микроорганизмов, 2 – с микроорганизмами

Зафиксировано образование промежуточного слоя (эмульсии) на границе фаз вода-масло в пробирках с культуральной жидкостью (рисунок 8, № 2), что свидетельствует о способности испытуемой ассоциации бактерий продуцировать биосурфактанты. Результаты изменений объемов дизельного топлива и промежуточного слоя от расхода культуральной жидкости представлены на рисунке 9.

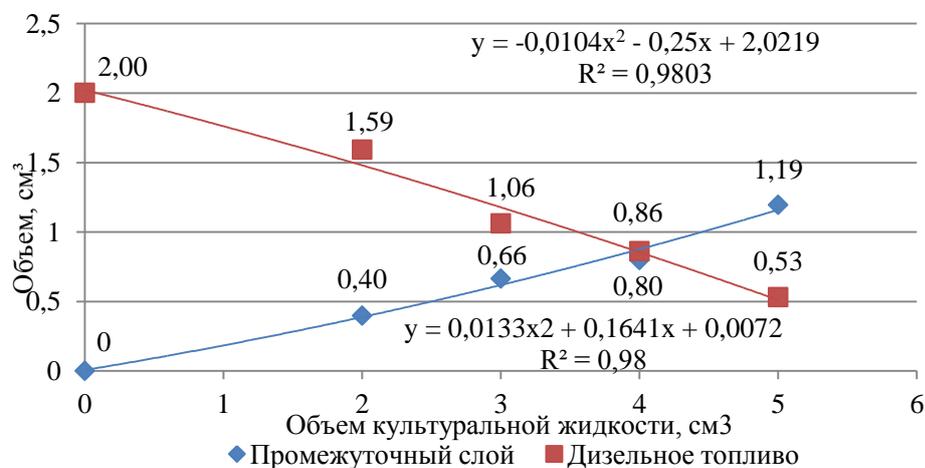


Рисунок 9 – Зависимость объемов промежуточного слоя и дизельного топлива от расхода культуральной жидкости

Выявлено, что увеличение расхода культуральной жидкости способствует увеличению объема биосурфактантов и снижению объема дизельного топлива.

С целью изучения влияния параметров микробиологического воздействия на технологические показатели флотации проведены флотационные опыты, схема и условия которых представлены на рисунке 10.

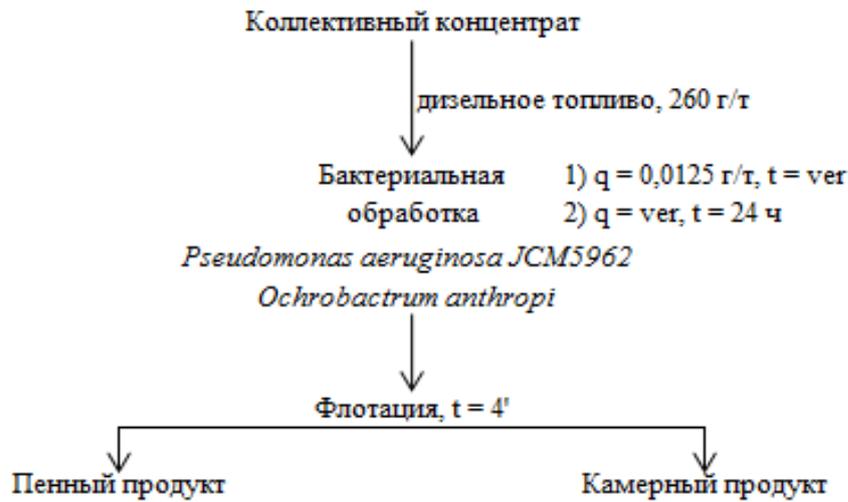
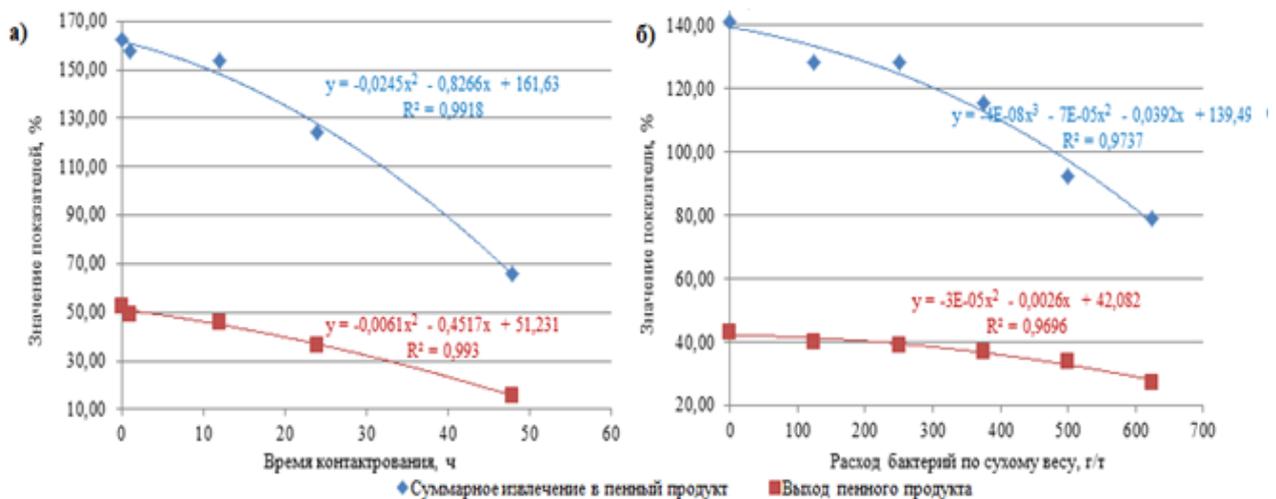


Рисунок 10 – Схема проведения опытов

За функции отклика приняты суммарное извлечение ценных компонентов в пенный продукт и выход пенного продукта. Результаты флотации коллективного концентрата с бактериями представлены на рисунке 11.



а) время контактирования; б) расход бактерий

Рисунок 11 – Зависимости технологических показателей от исследуемых факторов

Увеличение времени контактирования с 0 до 48 часов и расхода бактерий по сухому весу с 0 до 625 г/т приводит к снижению выхода пенного продукта с 52,58 до 15,63 % и с 42,86 до 27,08 % соответственно. Данный факт свидетельствует о том, что биосурфактанты, выделяемые бактериями, не обладают пенообразующими свойствами, а только способствуют разложению дизельного топлива. Снижение флотационной активности коллективного концентрата, поверхность которого обработана дизельным топливом, связано со снижением гидрофобных свойств минеральных зерен, что

подтверждается результатами измерений краевого угла смачивания, выполненных по методике растекающейся капли.

Величина краевого угла измерялась на исходных образцах; образцах, обработанных только дизельным топливом (условие 1) и образцах, обработанных дизельным топливом и бактериями (условие 2). Время контакта дизельного топлива и бактерий с минеральной поверхностью составляло 5 и 15 мин соответственно. Результаты измерения краевого угла смачивания минералов в градусах представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерения краевого угла смачивания

№ опыта	Значение краевого угла смачивания, град					
	Исходные образцы		Условие 1		Условие 2	
	PbS	ZnS	PbS	ZnS	PbS	ZnS
1	73,84	70,15	83,53	82,73	78,6	76,56
2	74,6	72,46	81,27	80,09	78,87	79,91
3	73,93	72,17	81,59	81,39	78,61	76,66
4	73,14	70,07	83,36	81,75	78,8	79,83
5	73,21	71,07	84,73	80,32	77,35	76,61
6	73,98	70,55	82,03	82,22	78,54	76,45
7	73,07	70,53	81,99	82,6	78,55	77,81
8	73,34	70,96	82,12	80,8	77,06	76,56
9	74,31	71,44	81,07	80,45	78,91	80,3
10	73,57	72,71	83,77	81,18	77,41	77,3
Среднее	73,7	71,21	82,55	81,35	78,27	77,8

Результаты измерения краевого угла смачивания показали идентичную динамику его изменения на обоих минералах. После обработки исходных образцов дизельным топливом (условие 1)

краевой угол смачивания увеличивается в среднем на ~10 градусов, что свидетельствует о гидрофобизации минеральных поверхностей галенита и сфалерита. Последующая бактериальная обработка исследуемых образцов (условие 2) приводит к снижению краевого угла смачивания – гидрофилизации поверхности сульфидов.

Для подтверждения изменений состояния поверхности частиц коллективного концентрата после обработки дизельным топливом и бактериями определен дзета-потенциал с использованием аппарата Zetasizer Nano ZS (рисунок 12).

Для коллективного концентрата, поверхность которого обработана дизельным топливом, установлены следующие пики дзета-потенциала: -15,2 мВ, 27,2 мВ и 71 мВ. Последующая обработка бактериями приводит к увеличению численных значений пиков дзета-потенциала, то есть к смещению от области нулевого заряда.

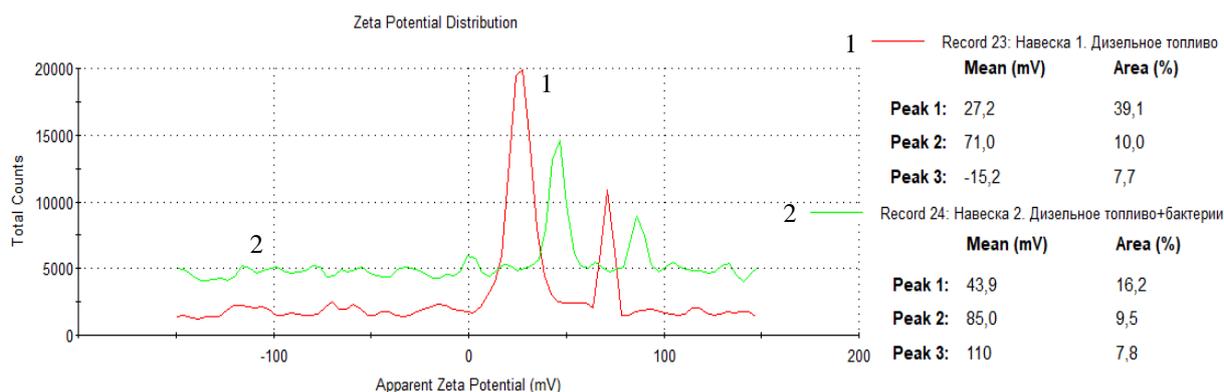


Рисунок 12 – Изменение значений дзета-потенциала зерен коллективного концентрата при различных обработках

В четвертой главе представлены результаты укрупненных испытаний предложенных технологических решений, а также расчет экономической эффективности.

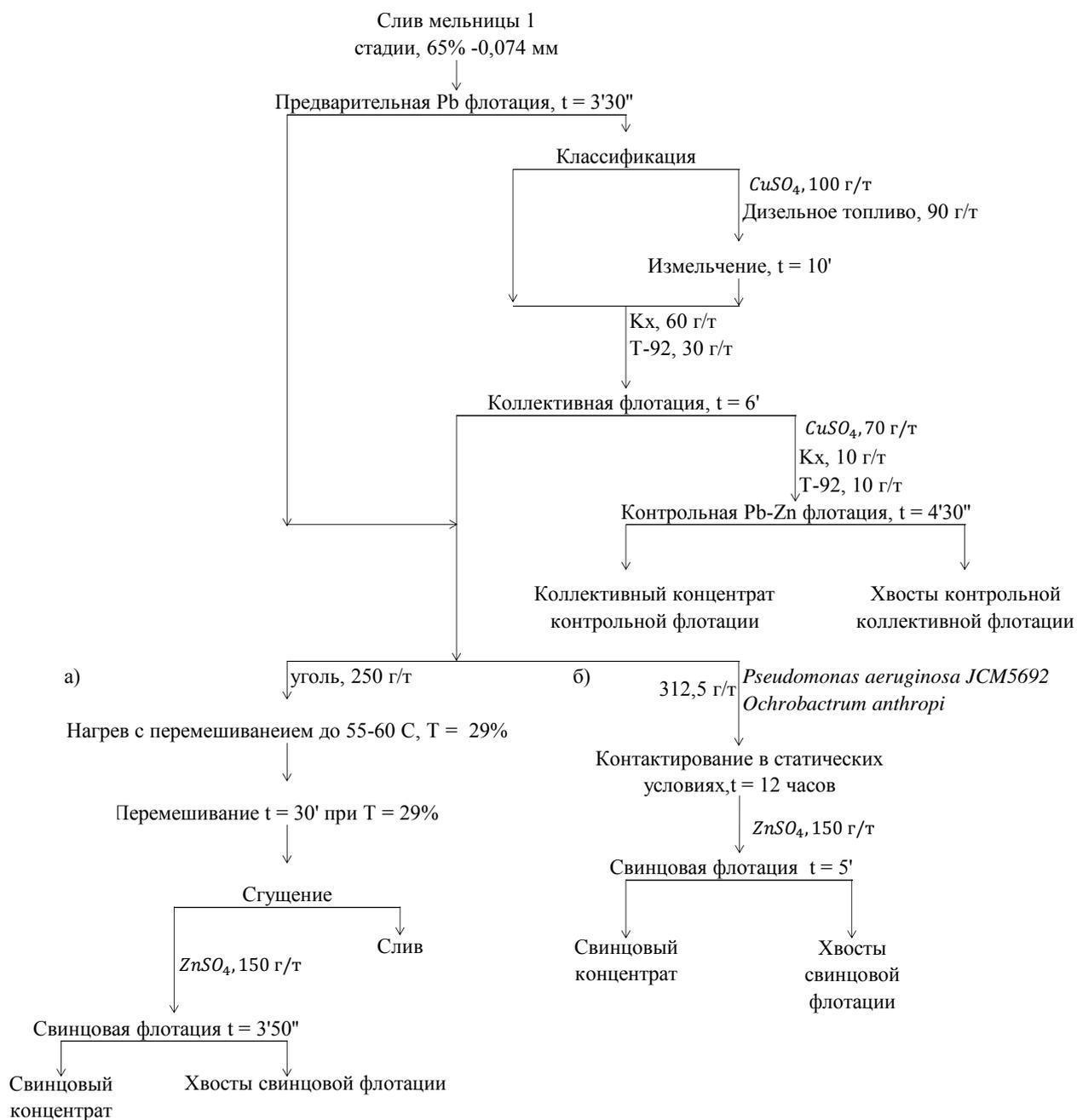
Флотационные исследования выполнялись на текущих пульпах и оборотной воде Горевского обогатительного комбината с использованием реагентов действующего предприятия. Для исследований на фабрике отобран слив мельницы I стадии измельчения: тонина помола 65 % класса - 0,074 мм (технологический режим). Схемы исследований представлены на рисунке 13, а результаты в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты флотации на текущих пульпах

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Температурная обработка					
Свинцовый концентрат	6,72	30,09	6,21	48,28	11,91
Хвосты свинцовой флотации	21,80	7,48	8,99	38,98	56,03
Концентрат контрольной флотации	4,14	2,79	14,65	2,76	17,33
Хвосты контрольной коллективной флотации	67,34	0,62	0,77	9,98	14,73
Исходная пульпа	100,00	4,19	3,50	100,00	100,00
Бактериальная обработка					
Свинцовый концентрат	8,29	33,63	11,82	69,35	27,83
Хвосты свинцовой флотации	16,33	4,04	9,33	16,42	43,29
Концентрат контрольной флотации	4,14	2,79	14,65	2,87	17,23
Хвосты контрольной флотации	71,24	0,64	0,58	11,36	11,65
Исходная пульпа	100,00	4,02	3,52	100,00	100,00

Свинцовая флотация после бактериальной обработки обеспечивает получение концентрата с содержанием свинца 33,63 %, а цинка 11,82 % при извлечении 69,45 % и 27,85 % соответственно.

Полученные технологические результаты, в условиях максимально приближенных к фабричным, свидетельствует об эффективности использования культивированных микроорганизмов при подготовке коллективного концентрата перед циклом селекции.



а) температурная обработка коллективного концентрата;

б) бактериальная обработка коллективного концентрата

Рисунок 13 – Схема флотации на текущих пульпах

Для оценки экономической целесообразности предлагаемых технологических решений было принято решение сравнить себестоимость переработки 1 тонны концентрата в узле пульпоподготовки при различных способах подготовки коллективного концентрата: бактериальной и темпе-

ратурной. Рассчитано, что себестоимость переработки 1 тонны концентрата в узле пульпоподготовки с бактериальной обработкой в три раза ниже, чем себестоимость в узле пульпоподготовки с температурной обработкой: 96,66 и 307,11 рублей соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В диссертации на основании выполненных автором исследований решена актуальная задача научного обоснования и разработки бактериального способа подготовки коллективных концентратов перед циклом селекции, который обеспечивает благоприятные условия разделения минералов.

Основные результаты выполненных исследований заключаются в следующем:

1. Определено, что за счет синергетического эффекта сочетания бутилового ксантогената калия и дизельного топлива при соотношении 1:1,4 в цикле коллективной флотации свинцово-цинковой руды Горевского месторождения, обеспечивается снижение суммарных потерь металлов с отвальными хвостами на 39 %.

2. В результате отбора на селективной среде, выделен консорциум бактерий, состоящий из *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* JCM 5962, способный к росту на минимальной синтетической среде с дизельным топливом в качестве единственного источника углерода и энергии.

3. Методом Купера подтверждена способность бактерий *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* JCM 5962 продуцировать биосурфактанты, которые способствуют солюбилизации и поглощению углеводородов дизельного топлива.

4. Экспериментально доказано, что микробиологическое воздействие, приводит к снижению флотационной активности коллективного концентрата, поверхность которого обработана дизельным топливом. Снижение флотационной активности связано со снижением гидрофобных свойств минеральных зерен, что подтверждается измерениями дзета потенциала поверхности коллективного концентрата и краевого угла смачивания, определённого по методике растекающейся капли.

5. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработан бактериальный способ подготовки коллективных концентратов, загидрофобизированных дизельным топливом, к циклу селекции, заключающийся в обработке коллективного концентрата бактериями *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa* JCM 5962 в течение 12 часов при расходе 312,5 г/т по сухому весу бактерий.

6. Предложен способ флотационного обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд, включающий предварительную свинцовую флотацию

в бесколлекторном режиме, коллективную свинцово-цинковую флотацию с добавлением дизельного топлива в качестве дополнительного собирателя к бутиловому ксантогенату, обработку коллективного концентрата бактериями *Ochrobactrum anthropi* и *Pseudomonas aeruginosa JCM 5962* и его разделение. Себестоимость переработки 1 тонны концентрата в узле пульпоподготовки с бактериальной обработкой в три раза ниже, чем себестоимость в узле пульпоподготовке с температурной обработкой: 96,66 и 307,11 рублей, соответственно.

Перспективным направлением дальнейших исследований следует считать подбор штаммов бактерий, которые эффективно деградируют как аполярные, так и гетерополярные собиратели при использовании коллективно-селективных схем флотации полиметаллических руд.

Научные статьи в изданиях из перечня ВАК РФ:

1. Прокопьев И.В. О новом способе подготовки коллективных концентратов к селекции / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, Ю.Л. Гуревич, М.И. Теремова // Техника и технология: научный журнал СФУ. – 2015 - № 4. – С. 406-413.
2. Прокопьев И.В. К проблеме подготовки коллективных концентратов к циклу селекции / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, А.С. Маркова, А.В. Развязная // ГИАБ. – 2016. - № 1. – С. 187-195.
3. Прокопьев И.В. Разработка технологической схемы и реагентного режима коллективного цикла флотации свинцово-цинковой руды / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, А.С. Маркова, Д.М. Колотушкин // Горный журнал. – 2017. - № 1. – С. 50-54.

Патент РФ на изобретение:

1. Патент РФ № 2639347. Способ флотационного обогащения сульфидных свинцово-цинковых руд / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, Ю.Л. Гуревич, М.И. Теремова // Опубликовано 21.12.17. Бюллетень № 36.

Публикации в других изданиях:

1. Прокопьев И.В. Технологические исследования в области деградации аполярного собирателя микроорганизмами / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, Ю.Л. Гуревич, М.И. Теремова // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного сырья: материалы международного совещания, 2014 г., Алматы: издательство ЦНЗМО, - С. 219-221.
2. Прокопьев И.В. О новом эффективном «подходе» к проблеме обогащения полиметаллических руд / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев //

Цветные металлы и минералы 2014: сборник докладов шестого международного конгресса, Красноярск, 2014. – С. 162-164.

3. Прокопьев И.В. О новом способе подготовки коллективных концентратов к селекции / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, Ю.Л. Гуревич, М.И. Теремова // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XX международной научно-технической конференции, Екатеринбург: Таилс Ко, 2015. – С. 150-151.

4. Прокопьев И.В. Биотехнологический метод подготовки коллективных концентратов предприятий цветной металлургии к циклу селекции / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев // Проспект Свободный 2015: сборник материалов международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 70-летию великой победы, Красноярск: БИК СФУ, 2015. – С. 29-30.

5. Прокопьев И.В. Подготовка коллективных концентратов предприятий цветной металлургии к циклу селекции / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, А.В. Развязная, А.С. Маркова // Цветные металлы 2015: сборник докладов VII международного конгресса, Красноярск, 2015. – С. 136-139.

6. Прокопьев И.В. Исследование поверхностных свойств сульфидного коллективного концентрата при различной реагентной обработке / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев // Цветные металлы и минералы 2016: сборник тезисов и докладов восьмого международного конгресса, Красноярск, 2016, с. 506-507.

7. Прокопьев И.В. Способы подготовки коллективных концентратов к циклу селекции / Н.К. Алгебраистова, И.В. Прокопьев, Е.В. Игнатьева // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы международного совещания, Красноярск, 2017. – С. 227-228

Подписано в печать 05.08.2019. Формат 60 x 90 / 16.

Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,5.

Тираж 100 экз. Зак. 46 к.

Отпечатано в типографии Издательства
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83